



Università Politecnica delle Marche
Scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze dell'Ingegneria
Corso di Dottorato in Ingegneria Industriale

Miglioramento delle proprietà meccaniche dei compositi CFRP attraverso la dispersione di nanocariche all'interno della matrice e lo sviluppo di strutture alto-performanti

Tesi di Dottorato di:

Serena Gentili

Tutor Disciplinare:

Prof. Archimede Forcellese

Supervisore:

Prof. Alessio Vita

Coordinatore del Corso di Dottorato:

Prof. G. Di Nicola



Università Politecnica delle Marche
Scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze dell'Ingegneria
Corso di Dottorato in Ingegneria Industriale

Improvement in mechanical properties of CFRPs through the dispersion of nanofillers into the matrix and the development of high-performance structures

Ph.D. Dissertation of:
Serena Gentili

Supervisor:

Prof. Archimede Forcellese

Assistant Supervisor:

Prof. Alessio Vita

Ph.D. Course coordinator:

Prof. G. Di Nicola

XXXVI edition - new series

Università Politecnica delle Marche
Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche
Via Brezze Bianche — 60131 - Ancona, Italy

Abstract

La presente tesi ha riguardato lo studio di soluzioni tese a migliorare le performance di manufatti in materiale compositi. Per perseguire tale obiettivo sono stati utilizzati differenti approcci. Nel primo caso il miglioramento delle performance è stato ricercato attraverso la dispersione di nanocariche a base di grafene nella matrice polimerica. Nel secondo, sono state studiate strutture reticolari alto-performanti in materiale composito fibro-rinforzato realizzate con tecniche di fabbricazione additiva.

Lo studio effettuato sui compositi nanocaricati ha riguardato dapprima l'analisi dell'effetto della tipologia, del contenuto (dallo 0.2 al 3%) e del tipo di funzionalizzazione dell'ossido di grafene (GO) sulle proprietà meccaniche del sistema epossidico all'interno del quale è stato disperso. A tal fine, sono stati effettuati dei test di flessione a tre punti, su provini con diverse percentuali di nanocarica. Da queste prove sono stati ricavati i valori di tensione, rigidità e deformazione a frattura dei provini nanocaricati che sono stati successivamente confrontati con le rispettive proprietà della resina non nanocaricata. Inoltre, sono stati effettuati dei test per valutare l'effetto della nanocarica sulla durezza del materiale. Successivamente, per valutare la dispersione della nanocarica, sono state analizzate le superfici di frattura dei provini mediante analisi al microscopio elettronico a scansione. Infine, la nanocarica è stata funzionalizzata e dispersa all'interno del sistema epossidico ed è stato valutato il tipo di funzionalizzazione in grado di apportare le migliori prestazioni meccaniche al composito.

I principali risultati hanno mostrato che è sufficiente disperdere una ridotta quantità di nanocarica 0.2% di GO per raggiungere i più alti valori di resistenza massima a flessione. Quanto alla rigidità questa tende a crescere con il contenuto di nanocarica dispersa nell'intervallo oggetto di studio. Queste proprietà sono state ulteriormente incrementate con un adeguato processo di funzionalizzazione chimica.

Poiché le proprietà meccaniche del composito con ossido di grafene risultano essere confrontabili con quelle ottenibili disperdendo al suo interno nanotubi di carbonio (CNT) e presentando questi ultimi costi significativamente inferiori rispetto al GO, lo studio successivo si è concentrato sull'analisi dell'effetto del contenuto di nanotubi di carbonio sulle

proprietà meccaniche dei compositi rinforzati con fibre lunghe di carbonio. In particolare, sono stati dispersi all'interno di una resina epossidica nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) in diversi quantitativi, variabili dallo 0.5 al 4%, in intervalli costanti di 0.5. I compositi sono stati realizzati impregnando con la resina nanocaricata le fibre utilizzando il processo di infusione seguita dalla cura in autoclave. I campioni sono stati testati per valutare il contenuto dei vuoti e il comportamento a trazione, flessione e a taglio interlaminare. Inoltre, tali provini sono stati sottoposti ad analisi reologiche, termiche (Differential Scanning Calorimetry, DSC), analisi Dynamic Light Scattering (DLS) e analisi Dynamic Mechanical Analysis (DMA). Anche in questo studio sono state analizzate le superfici di frattura mediante SEM per studiare l'effetto del contenuto di MWCNT sui meccanismi di rottura e per valutarne la dispersione. Il composito trifase mostra come l'aggiunta di MWCNT fino al 3% comporti, rispetto ai compositi CFRP non nanocaricati, un miglioramento delle prestazioni in termini di tensione, rigidità e forza al taglio interlaminare.

Inoltre, sono state effettuate delle valutazioni degli impatti ambientali ed economici dovuti all'aggiunta di tali nanocariche nei rispettivi materiali attraverso analisi di Life Cycle Assessment e Life Cycle Costing. A seguito di queste analisi si è riscontrato che i nanotubi al carbonio risultano una soluzione sostenibile sia a livello ambientale che economico per compositi fibrorinforzati finalizzati all'utilizzo in applicazioni strutturali.

L'ultima parte della ricerca si è focalizzata sullo studio di strutture reticolari alto-prestazionali ottenute mediante fused filament fabrication (FFF) utilizzando un filamento continuo in fibra di carbonio binderizzato mediante una resina epossidica e una resina a base di nylon come matrice termoplastica. In particolare, sono state realizzate strutture isogrid con diverse percentuali di riempimento (dal 10 all'80%), testate mediante prove di buckling. I principali risultati hanno mostrato un aumento della forza e della forza per unità di peso all'aumentare della percentuale di riempimento utilizzata.

INDICE

Introduzione	1
Capitolo 1 I materiali compositi.....	5
1.1 Cosa sono i materiali compositi e campi di applicazione	5
1.2 Matrice.....	8
1.3 Rinforzo.....	20
1.3.1 Forma della fase di rinforzo	20
1.3.2 Tipologia di fibre.....	26
Capitolo 2 Nanorinforzi	33
2.1 Il Grafene.....	35
2.1.1 Che cosa è.....	35
2.1.2 Proprietà meccaniche.....	37
2.1.3 Metodi di produzione del grafene.....	40
2.1.4 Struttura del grafene e suoi derivati.....	43
2.1.4.1 Ossido di Grafene	44
2.1.4.2 Ossido di Grafene Ridotto	46
2.1.4.3 Nanotubi al Carbonio.....	48
2.1.5 Metodi di dispersione	51
2.2 Metodi per la valutazione della sostenibilità ambientale ed economica.....	52
Capitolo 3 Tecnologie di fabbricazione dei materiali compositi	56
3.1 L'Additive Manufacturing dei materiali compositi.....	58
Capitolo 4 Strutture reticolari Isogrid	64
4.1 Cosa sono le strutture isogrid	64
4.2 Meccanica delle isogrid.....	65
4.3 Additive Manufacturing delle strutture isogrid	66
Capitolo 5 Materiali e procedure sperimentali.....	67
5.1 Compositi in resina epossidica nanocaricata con GO	67
5.1.1 Materiale.....	67

5.1.2	Prove di flessione	70
5.1.3	Prove di durezza	75
5.1.4	Analisi SEM	76
5.1.5	Analisi della tipologia di funzionalizzazione del GO	76
5.2	Compositi CFRP nanocaricati con MWCNT	77
5.2.1	Materiale.....	77
5.2.2	Processo di manifattura dei laminati compositi	78
5.2.3	Analisi del quantitativo di fibra/matrice/vuoti	79
5.2.4	Analisi reologica.....	81
5.2.5	Analisi termica	82
5.2.6	Analisi DLS	84
5.2.7	Analisi DMA	85
5.2.8	Analisi SEM	86
5.2.9	Test meccanici.....	87
5.2.4.1	Test di trazione	88
5.2.4.2	Test di flessione	89
5.2.4.3	Test di ILSS	90
5.3	Life Cycle Assessment e Life Cycle Costing.....	91
5.4	Strutture Isogrid.....	97
5.1.1	Materiali isogrid	97
5.1.2	Stampante 3D Anisoprint	100
5.1.3	Slicing delle strutture isogrid	103
5.1.4	Prove di compressione.....	108
Capitolo 6	Risultati e discussione	111
6.1	Risultati Epoxy/GO	111
6.1.1	Test di flessione.....	111
6.1.2	Risultati delle prove di durezza	118
6.1.3	Analisi SEM	119

6.1.4	Prove di flessione su provini funzionalizzati	122
6.2	Risultati CFRP/MWCNT	129
6.2.1	Test di digestione.....	129
6.2.2	Analisi reologica.....	131
6.2.3	Analisi termica DSC.....	133
6.2.4	Analisi DLS	135
6.2.5	Analisi DMA	137
6.2.6	Test meccanici	141
6.2.6.1	Test di trazione	142
6.2.6.2	Test di flessione	147
6.2.6.3	Test di ILSS	153
6.2.7	Analisi SEM	157
6.3	Risultati analisi LCA e LCC	159
6.4	Risultati strutture isogrid.....	170
	Applicazioni industriali	180
	Conclusioni.....	183
	Bibliografia e sitografia.....	189

Lista delle figure

Figura 1.1: esempio di catena polimerica (polietilene) contenente unità ripetitive (etilene) .	8
Figura 1.2: Fasi del processo di cura di una resina termoindurente (3)	9
Figura 1.3: Ciclo di cura della resina termoindurente (3)	11
Figura 1.4: Rappresentazione curve grado di cura vs. tempo e velocità di cura vs. grado di cura	13
Figura 1.5: Confronto tra a) termoplastici e b) termoindurenti. In nero sono evidenziati i cross-link.	15
Figura 1.6: Forme di rinforzo (5).....	21
Figura 1.7: Fibra di 6 micrometri confrontata con un capello umano	21
Figura 1.8: Sezione trasversale e la dimensione della lunghezza di: a) mono-filament, b) tow, c) yarn, d) roving, e) mat, f) tape, e g) tessuto	23
Figura 1.9: Differenti disposizioni delle fibre all'interno di una matrice a) unidirezionali, b) random, c) bidirezionale e d) multidirezionale	24
Figura 1.10: Comuni tipologie di tessuti usate nei materiali compositi: a) pain, b) satin e c) twill.....	25
Figura 1.11: Ripartizione dei costi nella produzione delle fibre di carbonio	28
Figura 1.12: Classificazione delle fibre di carbonio in base alle loro proprietà meccaniche (5)	29
Figura 1.13: Consumo di CFRP per specifico settore (2017)	30
Figura 1.14: Consumo globale di compositi in fibra di carbonio nell'industria automobilistica (Migliaia di tonnellate)	31
Figura 1.15: Andamento della domanda di compositi in carbonio in tonnellate nei settori industriale aerospace e sport (6)	31
Figura 2.1: Scala di ciò che è riferito al nanometro	33

Figura 2.2: Schema rappresentante l'esfoliazione della grafite tramite processo "scotch tape" utilizzato da Geim e Novoselov per isolare per la prima volta i fogli di grafene a singolo strato (9)	36
Figura 2.3: Rappresentazione schematica tridimensionale dell'origine e struttura della Grafite e del Grafene (10).....	36
Figura 2.4: Confronto proprietà grafene e altri migliori materiali in uso (12).....	38
Figura 2.5: Schema dell'esfoliazione a solvente (14).....	41
Figura 2.6: Rappresentazione schematica di grafene monolayer, fewlayer e multilayer	42
Figura 2.7: Diverse forme del grafene (17)	43
Figura 2.8: Sintesi dell'ossido di grafene a partire da grafite tramite ossidazione e successiva esfoliazione.(20)	44
Figura 2.9: Classificazione della funzionalizzazione in base al tipo di legame (32)	46
Figura 2.10: Rappresentazione 3D di a) SWCNT e b) MWCNT (53).....	48
Figura 2.11: Schema di dispersione e distribuzione delle nanocariche all'interno di un nanocomposito(64).....	51
Figura 2.12: Analisi LCA e fasi.....	53
Figura 3.1: Esempio di ottimizzazione topologica di un pezzo realizzato mediante AM	59
Figura 3.2: Schema di stampa FFF	60
Figura 3.3: Principali tecniche di stampa 3D di compositi a fibra lunga (85)	62
Figura 4.1: Schema struttura isogrid.....	64
Figura 5.1: Provini realizzati in resina pura (a) e in resina rinforzata con GO (b).....	70
Figura 5.2: Dimensioni provini analizzati	71
Figura 5.3: Macchina di prova universale (MTS).....	72
Figura 5.4: MTS con forno a resistenza o a induzione	73
Figura 5.5: Test di flessione a tre punti di un provino in resina epossidica rinforzato con ossido di grafene	74

Figura 5.6: Schema del processo di fresatura a tre rulli (94)	78
Figura 5.7: Fasi del processo di manifattura dei laminati compositi nanocaricati	79
Figura 5.8: a) fibre secche dopo la digestione e b) attrezzatura utilizzata per analizzare la quantità de vuoti	80
Figura 5.9: Reometro Anton Paar	82
Figura 5.10: Macchina DSC 3 Mettler Toledo (97).....	84
Figura 5.11: Campione fissato per il test di trazione con estensimetro monodimensionale	89
Figura 5.12: Area della sezione trasversale di un singolo filamento di fibra di carbonio binderizzato	97
Figura 5.13: Bobina di CCF per la stampante Anisoprint	98
Figura 5.14: Bobina di poliammide CFC PA	99
Figura 5.15: a) Fronte e b) retro della stampante Composer A3 Anisoprint.....	100
Figura 5.16: Schema di stampa 3D mediante co-estrusione - Anisoprint.....	101
Figura 5.17: Testa di deposizione stampante Anisoprint Composer a doppio estrusore ...	101
Figura 5.18: Interfaccia software di slicing “Aura”	103
Figura 5.19: Schema parametro “Reinforced infill pattern” – software slicing Aura.....	104
Figura 5.20: Schema parametro “Flow multiplier” – software slicing Aura	105
Figura 5.21: Schema parametro “Outer reinforced perimeters count” – software slicing Aura	105
Figura 5.22: Schema parametro “Infill extension into perimeters” – software slicing Aura	106
Figura 5.23: Strutture reticolari isogrid al a) 10%, b) 20%, c) 35%, d) 42%, e) 50% f) 60%, g) 70% e h) 80% di infill	107
Figura 5.24: Stampa di una struttura isogrid.....	107
Figura 5.25: Struttura reticolare isogrid al 20% ID	108

Figura 5.26: Prova di compressione delle strutture isogrid	109
Figura 5.27: Esempi di Buckling a) globale e b) locale.....	110
Figura 6.1: Andamento tipico delle curve tensione a flessione e deformazione a flessione di: resina pura, resina nanocaricata con ossido di grafene di tipo A e di tipo C	112
Figura 6.2: Andamento del valore medio della tensione massima a flessione in funzione del contenuto di GO disperso nella resina epossidica.....	114
Figura 6.3: Andamento dell'allungamento medio a flessione in funzione del contenuto di GO disperso nella resina epossidica	116
Figura 6.4: Andamento del modulo di elasticità medio a flessione in funzione del contenuto di GO disperso nella resina epossidica	117
Figura 6.5: Immagini FESEM delle sezioni trasversali fratturate di campioni basati su Epossidico, Epossidico/0,2% GO-C ed Epossidico/3% GO-C.....	120
Figura 6.6: Immagini FESEM delle sezioni trasversali precedenti con evidenziati i vuoti presenti fra le particelle e le resina circostante	121
Figura 6.7: Andamento tipico delle curve tensione a flessione e deformazione a flessione di: resina pura, resina nanocaricata con GO- C non funzionalizzato e resina nanocaricata con GO-C funzionalizzato F1, F2 e F3	123
Figura 6.8: Confronto proprietà tensione massima a flessione Epoxy/0%GO, Epoxy/0.2%GO-C, Epoxy/0.2%GO-C/F1, Epoxy/0.2%GO-C/F2 e Epoxy/0.2%GO-C/F3	125
Figura 6.9: Confronto proprietà allungamento a rottura a flessione Epoxy/0%GO, Epoxy/0.2%GO-C, Epoxy/0.2%GO-C/F1, Epoxy/0.2%GO-C/F2 e Epoxy/0.2%GO-C/F3	126
Figura 6.10: Confronto proprietà modulo di Young a flessione Epoxy/0%GO, Epoxy/0.2%GO-C, Epoxy/0.2%GO-C/F1, Epoxy/0.2%GO-C/F2 e Epoxy/0.2%GO-C/F3	127
Figura 6.11: Sovrapposizione delle curve di viscosità in funzione della temperatura (sopra) e del tempo (sotto).....	132
Figura 6.12: Andamento dell'entalpia di reazione e della Tg al variare della percentuale di nanotubi di carbonio dispersi nella miscela.....	134
Figura 6.13: Curve DLS dei campioni analizzati.....	135

Figura 6.14: Andamento di $\tan \delta$ in funzione della temperatura.....	137
Figura 6.15: Andamento di E' in funzione della temperatura.....	138
Figura 6.16: Andamento di E'' in funzione della temperatura	138
Figura 6.17: Tipiche curve tensione-deformazione a trazione per i CFRP/0%MWCNT, CFRP/0.5%MWCNT, CFRP/2%MWCNT e CFRP/4%MWCNT	142
Figura 6.18: Andamento del valore medio della tensione massima a trazione in funzione del contenuto di MWCNT dispersi nella resina epossidica dei compositi CFRP	145
Figura 6.19: Andamento del modulo di elasticità medio a trazione in funzione del contenuto dei MWCNT dispersi nella resina epossidica dei compositi CFRP	146
Figura 6.20: Tipiche curve tensione-deformazione a flessione per i CFRP/0%MWCNT, CFRP/0.5%MWCNT, CFRP/2%MWCNT e CFRP/4%MWCNT	147
Figura 6.21: Andamento del valore medio della tensione massima a flessione in funzione del contenuto di MWCNT dispersi nella resina epossidica dei compositi CFRP	150
Figura 6.22: Andamento del modulo di elasticità medio a flessione in funzione del contenuto dei MWCNT dispersi nella resina epossidica dei compositi CFRP	152
Figura 6.23: Curve tipiche della F_{SBS} in funzione della deformazione dei compositi CFRP nanocaricati al 0.5%, 2% e 4% MWCNT e CFRP non nanocaricato	154
Figura 6.24: Andamento della $FBSB_{media}$ in funzione della %MWCNT dispersi nella resina del CFRP	155
Figura 6.25: Immagini SEM dell superfici di frattura dei provini caratterizzati da un contenuto di MWCNT del a) 0.5%, b) 2% e c) 4%	158
Figura 6.26: Grafico GWP del materiale composito CFRP in funzione della % di MWCNT	160
Figura 6.27: Grafico della variazione di GWP e del modulo di elasticità a flessione (E) al variare del contenuto dei MWCNT nei CFRP	161
Figura 6.28: Grafico della variazione del costo e del modulo di elasticità a flessione (E) al variare del contenuto dei MWCNT nei CFRP	162
Figura 6.29: Grafico che rappresenta il costo totale del pezzo ripartito nei singoli contributi dei compositi a) CFRP/0%MWCNT e b) CFRP/4%MWCNT	163

Figura 6.30: Grafico GWP del materiale in resina epossidica in funzione della % di GO	164
Figura 6.31: Grafico della variazione di GWP e del modulo di elasticità a flessione (E) al variare del contenuto del GO-C nella resina epossidica	166
Figura 6.32Grafico della variazione del costo e del modulo di elasticità a flessione (E) al variare del contenuto del GO nella resina epossidica	167
Figura 6.33: Grafico che rappresenta il costo totale del pezzo ripartito nei singoli contributi dei compositi a) Epoxy/0%GO-C e b) Epoxy/3%GO-C	168
Figura 6.34: Curve forza-corsa delle strutture isogrid ricavate dalle prove di compressione a a) 10%, b) 20%, c) 50% e d)60% di infill density	170
Figura 6.35: Esempio di buckling locale e globale della struttura isogrid al 20% ID.....	171
Figura 6.36: Esempio di buckling globale della struttura isogrid al 42% ID.....	171
Figura 6.37: Curve tipiche F - Δh per ogni percentuale di infill density considerata	173
Figura 6.38: Curve tipiche F/w - Δh per ogni percentuale di infill density considerata	175
Figura 6.39: Andamento del F_{max_m} in funzione dell'ID su scala bilogarithmica	176
Figura 6.40: Linee di tendenza degli andamenti della F_{max_m} in funzione della ID su base bilogarithmica	177
Figura 6.41: Andamento del F_{max}/w in funzione dell'ID su scala bilogarithmica	178
Figura 6.42: Linee di tendenza degli andamenti della F_{max}/w in funzione della ID su base bilogarithmica	179

Lista delle tabelle

Tabella 1.1: Proprietà delle resine termoindurenti più utilizzate (3)	16
Tabella 1.2: Proprietà delle resine termoplastiche più utilizzate (3).....	19
Tabella 1.3: Rigidezza e resistenza specifica dei vari tipi di rinforzo	26
Tabella 5.1: Proprietà meccaniche della miscela resina epossidica SR 1660 con indurente SD 2630	68
Tabella 5.2: Proprietà meccaniche del sistema EC157/W152 (92).....	78
Tabella 5.3: Parametri di prova per l'analisi reologica	81
Tabella 5.4: Specifiche tecniche DSC 3 Mettler Toledo (97).....	83
Tabella 5.5: Dimensioni dei provini – Analisi DMA	86
Tabella 5.6: Caratteristiche dei compositi CFRP con l'aggiunta di MWCNT.....	94
Tabella 5.7: Caratteristiche del materiale in resina epossidica con l'aggiunta di GO-C.....	94
Tabella 5.8: Proprietà meccaniche della Poliammide.....	98
Tabella 5.9: Principali parametri di stampa delle strutture Isogrid.....	104
Tabella 6.1: Valori medi e deviazione standard della massima tensione flessionale, massima deformazione a rottura flessionale e modulo di elasticità flessionale della resina epossidica pura e nanocaricata con ossido di grafene di tipo A e C a diverse percentuali di GO	113
Tabella 6.2: Durezza Shore D del composito Epoxy/GO-C a diverse %GO.....	119
Tabella 6.3: Valori medi e deviazione standard della massima tensione flessionale, deformazione a rottura flessionale e modulo di elasticità flessionale della resina epossidica pura, nanocaricata allo 0.2%GO-C e funzionalizzata F1, F2 e F3.....	124
Tabella 6.4: Risultati test di digestione.....	130
Tabella 6.5: Entalpia di reazione e Tg dei campioni analizzati	133
Tabella 6.6: Risultati dell'analisi DLS	136

Tabella 6.7: Tg media ottenuta attraverso le analisi DMA	139
Tabella 6.8: Valori medi e deviazione standard della massima tensione a trazione, deformazione a trazione e modulo di elasticità a trazione del composito non nanocaricato e nanocaricato con diverse percentuali di MWCNT.....	144
Tabella 6.9: Valori medi e deviazione standard della massima tensione flessionale, deformazione flessionale e modulo di elasticità flessionale del composito non nanocaricato e nanocaricato con diverse percentuali di MWCNT.....	148
Tabella 6.10: Valori e deviazioni standard di Fsbs_m per ogni %MWCNT dispersa nei CFRP	155
Tabella 6.11: Contributi GWP totali e correlati alla sola nanocarica MWCNT	159
Tabella 6.12: Contributi costi totali e correlati alla sola nanocarica MWCNT.....	162
Tabella 6.13: Contributi GWP totali e correlati alla sola nanocarica GO-C.....	164
Tabella 6.14: Contributi costi totali e correlati alla sola nanocarica GO-C	167
Tabella 6.15: Valori medi e deviazione standard della Forza massima calcolata per ogni condizione di ID	172
Tabella 6.16: Peso medio (w_m) e deviazioni standard delle strutture isogrid	173
Tabella 6.17: Valori medi e deviazioni standard della Forza massima media rapportata al peso medio per ogni condizione di ID	174

Introduzione

I materiali compositi stanno assumendo sempre più importanza nel panorama tecnologico scientifico, rivelandosi fondamentali in una vasta gamma di applicazioni ingegneristiche. Questo è dato grazie alla possibilità che questi materiali hanno di combinare al loro interno materiali diversi (in particolare matrice e rinforzo). In tal modo i materiali compositi permettono di sfruttare le caratteristiche di ogni singolo componente che li costituisce al fine di ottenere un materiale finale con prestazioni ottimali e specifiche per l'applicazione.

Tali materiali si caratterizzano per le loro elevate proprietà specifiche, permettendo di ottenere prestazioni superiori a parità di peso, o, viceversa, ridurre significativamente il peso mantenendo inalterate le proprietà. Per tale motivo la loro adozione in campo industriale sta riscuotendo sempre più interesse.

Il loro utilizzo infatti è sempre più diffuso in campi in cui è importante avere elevate prestazioni mantenendo i pesi bassi, come nel settore dell'aerospazio, automotive, nel settore navale, e molti altri.

Inoltre si sta sempre più diffondendo l'utilizzo di compositi trifase, caratterizzati non solo dalla presenza di rinforzi fibrosi ma anche da nanocariche disperse all'interno della matrice; l'integrazione di tali nanorinforzi ha permesso di incrementarne ulteriormente le prestazioni.

In questo panorama, nella produzione di tali materiali è sempre più riconosciuta la tecnica di additive manufacturing. Questa tecnologia permette di ottenere numerosi vantaggi che hanno un impatto positivo sulla produzione dei componenti compositi avanzati; ad esempio, l'additive manufacturing permette di avere una grande libertà di progettazione, permettendo di creare geometrie complesse e strutture interne intricate. Questo risulta un grande vantaggio in quanto permette di disporre i rinforzi in direzioni preferenziali a seconda delle sollecitazioni che andrà a subire la struttura, permettendo così di produrre componenti

altamente personalizzati in base alle specifiche esigenze, massimizzando l'efficienza strutturale. Inoltre tale tecnologia permette anche di costruire componenti multifase, utile se abbiamo bisogno di proprietà differenti in diverse aree del componente.

Tale tecnologia permette anche di avere un vantaggio dal punto di vista ambientale, in quanto, essendo un processo che si basa sulla stampa additiva, permettendo quindi di depositare il materiale solo dove è necessario, garantisce una riduzione di sprechi di materiale; aspetto molto importante quando si lavorano rinforzi costosi come le fibre di carbonio.

In questo studio verranno analizzate le proprietà meccaniche dei materiali compositi avanzati multi-scala, considerando matrici polimeriche, fibre di carbonio e nanocariche a base di grafene (ossido di grafene e nanotubi al carbonio).

Si è pertanto partiti dall'analisi del materiale composito bicomponente (resina e nanocarica) al fine di valutare la tipologia di nanocarica in grado di apportare il maggiore contributo al miglioramento delle proprietà del nanocomposito. Lo step successivo ha riguardato l'impregnazione delle fibre di carbonio con il nanocomposito individuato. Il composito trifase (matrice-nanocarica-fibre di carbonio) è stato ampiamente investigato mediante prove di caratterizzazione meccanica, termica e microstrutturale. Inoltre, sono stati valutati gli impatti ambientali ed economici dell'aggiunta di tali nanocariche nei rispettivi materiali.

Infine, sono state studiate strutture reticolari alto-performanti in materiale composito costituito da matrice polimerica e fibre lunghe di carbonio realizzate mediante additive manufacturing utilizzando la tecnologia fused filament fabrication (FFF). Le strutture sono state caratterizzate attraverso prove di compressione per valutare l'effetto del grado di riempimento sulla resistenza al buckling.

Capitolo 1 I materiali compositi

1.1 Cosa sono i materiali compositi e campi di applicazione

In letteratura sono presenti diverse definizioni formali di materiale composito, una delle più complete è: “un composito è un materiale strutturale composto da due o più materiali costituenti che sono combinati a livello macroscopico e non sono solubili tra loro” (1).

Per essere classificati come compositi, i singoli costituenti devono presentare proprietà fisiche e chimiche distinte e pertanto le proprietà del composito varieranno a seconda delle diverse proprietà dei singoli costituenti.

Questi costituenti possono essere divisi in due fasi:

- Rinforzo
- Matrice

La fase di rinforzo rappresenta la fase più dura e resistente rispetto alla matrice la quale invece ha il compito di tenere assieme, proteggere dagli effetti dell’ambiente e di trasferire i carichi esterni alla fase di rinforzo. Inoltre essa permette anche di assorbire l’energia.

Ad esempio, in situazioni di impatto o urto, la fibra non è in grado di assorbire energia a causa del suo allungamento a rottura estremamente basso. Questo significa che non subisce una deformazione plastica apprezzabile. Quando raggiunge un certo livello di sollecitazione, la fibra si rompe senza deformarsi plasticamente, a differenza di quanto avviene, ad esempio, nei metalli.

Il ruolo cruciale della matrice è quindi quello di migliorare la tenacità complessiva del materiale composito. Mentre le caratteristiche di resistenza e rigidità del composito dipendono principalmente dalla fase di rinforzo. In particolare, il rinforzo ha il compito di sopportare le sollecitazioni che agiscono sul composito. Le tensioni tangenziali generate all'interfaccia tra le due fasi vengono trasferite dalla matrice al rinforzo. Questo consente al componente di resistere ai carichi, poiché le fibre presentano una resistenza a rottura dell'ordine dei Giga Pascal, mentre le matrici raggiungono solitamente solo qualche Mega Pascal, risultando quindi meno resistenti rispetto al rinforzo.

Per garantire un efficace trasferimento degli sforzi dalla matrice alla fibra, è essenziale che esista una superficie di contatto tra matrice e rinforzo ampia ed efficiente. In altre parole, deve essere presente un solido legame tra le due fasi all'interfaccia. Quest'ultima deve possedere una superficie di contatto estesa e un forte legame tra matrice e rinforzo per evitare possibili disconnessioni tra le due fasi.

Essendo il materiale composito un materiale eterogeneo, le sue proprietà dipendono da diversi fattori, fra cui il tipo di matrice, il tipo di fibra, la loro frazione volumetrica, la distribuzione a seguito dell'impregnazione, la compatibilità reciproca, nonché forma, dimensione e orientamento del rinforzo. Anche il processo produttivo svolge un ruolo significativo nella determinazione delle caratteristiche del composito. Se la distribuzione del rinforzo non è uniforme, ad esempio a causa di un'impregnazione imprecisa, il materiale diventa più eterogeneo e presenta una maggiore probabilità di rottura nelle zone più vulnerabili. Quindi risulta importante effettuare una scelta oculata di questi fattori per ottenere le proprietà desiderate.

L'utilizzo dei compositi offre la possibilità di regolare le percentuali delle due fasi costituenti, ciò consente di ottenere un materiale su misura per l'applicazione specifica, con proprietà che sarebbe difficile raggiungere in altre circostanze.

Un altro elemento che incide sulle caratteristiche dei materiali compositi è la densità del rinforzo utilizzato. Ad esempio, considerando un composito composto da una matrice termoindurente di tipo epossidica e fibre di carbonio ad alta resistenza, e confrontandolo con un materiale metallico come l'acciaio, emergono differenze significative:

- Densità del composito: 1,55 g/cm³
- Modulo di elasticità: circa 137,8 GPa
- Resistenza a trazione: 1550 MPa
- Rigidezza specifica: 9,06
- Resistenza specifica: 101,9

A confronto, l'acciaio presenta:

- Modulo di elasticità: circa 207 GPa
- Rigidezza specifica: 2,68
- Resistenza specifica: 4,72

Questi dati evidenziano che, in termini specifici, le prestazioni del materiale composito sono superiori all'acciaio. La densità inferiore delle fibre di rinforzo permette di ottenere proprietà specifiche notevolmente elevate, rendendo i materiali compositi competitivi anche rispetto ai metalli di alta qualità.

In particolare, quando si considera il peso, un materiale composito con un modulo specifico più elevato presenta un valore maggiore del modulo, avvicinandosi alle proprietà teoriche. Allo stesso modo, mantenendo le proprietà meccaniche allo stesso livello, i compositi consentono una significativa riduzione del peso grazie alle elevate proprietà meccaniche delle fibre di rinforzo, rendendo possibile eguagliare le prestazioni meccaniche di un materiale comune anche con una piccola quantità di rinforzo.

Questa caratteristica fa sì che i materiali compositi siano ampiamente utilizzati, specialmente nell'industria dei trasporti, dove la riduzione del peso contribuisce a diminuire i consumi e le emissioni in atmosfera. La loro eccezionalità diventa evidente quando si valutano le proprietà specifiche, sottolineando la loro forza e rilevanza nel panorama dei materiali.

Questo tipo di materiali caratterizzati dalla presenza al loro interno di più fasi non sono un'invenzione ma una vera e propria scoperta. Difatti l'idea di combinare diversi materiali per crearne uno con prestazioni migliori rispetto a ciascun singolo componente deriva dall'osservazione della natura, la quale già offre diversi esempi di materiali compositi: basti

pensare al legno, costituito da lignina che conferisce rigidità alla struttura legnosa permettendo di legare e cementare tra loro le fibre di cellulosa, la carta pesta che combina carta e colla, i legamenti di una conchiglia bivalve costituiti da un materiale composito naturale, le ossa del corpo costituite da collagene e idrossiapatite che funge da rinforzo, e molti altri.

1.2 *Matrice*

Nella classificazione dei materiali compositi il primo livello si basa sulla tipologia di matrice utilizzata. In particolare si possono avere compositi a matrice Ceramica (CMC), Metallica (MMC) e Polimerica (PMC).

In questo studio sono stati valutati compositi a matrice polimerica in quanto essi presentano polimeri caratterizzati da elevate prestazioni in termini di resistenza chimica, durabilità e leggerezza e pertanto sono attualmente i più utilizzati per le applicazioni industriali. (2)

In particolare un polimero viene definito come una lunga catena molecolare contenente molte unità ripetitive chiamate monomeri. Nella Figura 1.1 è mostrata la catena di uno dei polimeri più popolari (il polietilene):

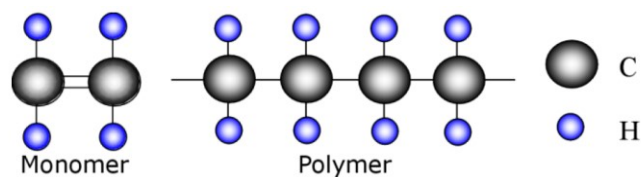


Figura 1.1: esempio di catena polimerica (polietilene) contenente unità ripetitive (etilene)

I polimeri possono essere suddivisi principalmente in due categorie: i termoplastici e i termoindurenti.

Quest'ultima categoria è caratterizzata da molecole unite chimicamente tra loro da legami definiti “cross-link”, determinando così un progressivo aumento del peso molecolare del materiale e quindi della sua viscosità, portando alla formazione di un'unica grande molecola caratterizzata da una struttura reticolata rigida tridimensionale (Figura 1.5.b).

In seguito si ha la solidificazione della resina termoindurente che da liquida si trasforma in un solido rigido, vetroso. Nel procedere della reazione è possibile individuare due trasformazioni principali, la gelificazione e la vetrificazione o solidificazione.

Una volta che questi cross-link si formano a seguito della reazione di polimerizzazione (chiamata anche reazione di indurimento), la resina viene modificata chimicamente in modo irreversibile, ovvero non è più possibile ritornare dallo stato solido a quello liquido (a differenza di un metallo che portandolo allo stato liquido, lasciandolo raffreddare, subisce la trasformazione di stato liquido-solido, scaldandolo di nuovo si riporta allo stato liquido, in questo caso la trasformazione è reversibile).

In alcuni casi, la reazione di reticolazione di un termoindurente avviene utilizzando agenti di indurimento specifici, come ad esempio dei catalizzatori che vengono mescolati con i monomeri.

Nella Figura 1.2 di seguito sono riportate le diverse fasi del processo di cura della resina termoindurente.

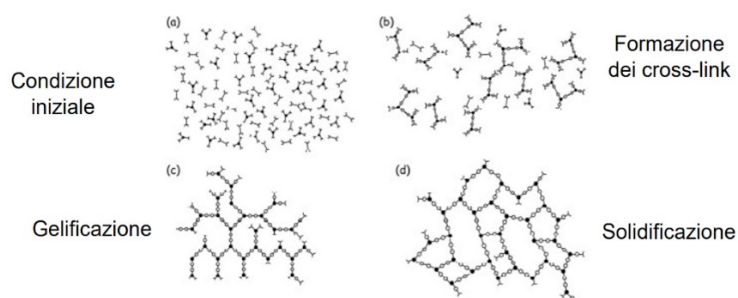


Figura 1.2: Fasi del processo di cura di una resina termoindurente (3)

La reazione di polimerizzazione è esotermica, e il calore generato durante questo processo accelera la polimerizzazione stessa. Questo calore può essere un vantaggio in

quanto andrà ad accelerare il processo, ma può anche causare innalzamenti di temperatura pericolosi, soprattutto in spessori considerevoli.

Per accelerare il processo di indurimento, è necessario fornire calore, e la temperatura e i tempi di polimerizzazione dipendono dal tipo di resina e dalla quantità di catalizzatore (indurente) utilizzato. Questi parametri possono variare da processi brevi a temperatura ambiente a processi più lunghi a temperature elevate, superando anche i 180°.

Scegliendo il tipo di resina e la quantità di catalizzatore, ci si posiziona in un intervallo tra queste situazioni estreme. Tempi troppo brevi renderebbero difficili le fasi di impregnazione delle fibre e formatura del componente, mentre tempi troppo lunghi renderebbero il processo poco efficiente.

La scelta di una resina con bassa viscosità e un processo di polimerizzazione a temperature più basse in intervalli di tempo più brevi semplifica, accelera ed economizza il processo produttivo dei compositi. Le resine termoindurenti, con elevate proprietà meccaniche e facilità di lavorazione, sono comunemente utilizzate nella produzione di compositi.

Una volta che la parte in materiale composito è ottenuta, viene assemblata per formare il prodotto finale. Durante l'uso, la parte può essere soggetta a sollecitazioni termiche. Se raggiunge temperature elevate, invece di fondere, la resina subirà un rammollimento con una conseguente diminuzione delle proprietà. Dopo l'indurimento, le resine termoindurenti non sono trattabili in quanto subiscono una trasformazione chimica irreversibile, rendendo il processo irreversibile.

Dopo un riscaldamento, il materiale non fonde ma raggiunge la "temperatura di transizione vetrosa" (Tg), oltre la quale la resina diventa meno resistente e rigida, comportandosi come una gomma con maggiore deformabilità. La Tg è una caratteristica fisica cruciale, indicando la massima temperatura operativa del materiale. Queste resine e i relativi compositi hanno quindi limiti di temperatura operativa, correlati alla Tg, che deve essere attentamente definita per evitare degradazioni, a meno che la parte operi a temperatura ambiente senza carichi termici significativi.

I parametri chiave che guidano il processo di cura includono la temperatura, il tempo e la pressione applicata durante il processo, tutti fattori critici che influenzano le prestazioni del composito ottenuto. Di seguito è rappresentato un andamento tipico del ciclo di cura subito dai materiali compositi (Figura 1.3).

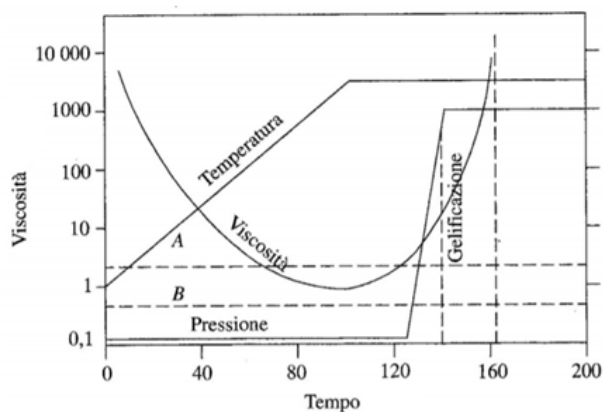


Figura 1.3: Ciclo di cura della resina termoidurente (3)

Guardando le curve di temperatura, viscosità e pressione in funzione del tempo, si nota che la viscosità inizialmente diminuisce con l'aumentare della temperatura fino a raggiungere il suo valore minimo. Dopo questo punto, la viscosità inizia ad aumentare. Per garantire un'impregnazione ottimale, è preferibile eseguire questa fase nella fase iniziale in cui vi è un aumento della temperatura che porta ad una diminuzione della viscosità.

Una volta raggiunto il minimo valore di viscosità, la temperatura viene mantenuta costante a un valore noto come "temperatura di ciclo". Durante il processo di cura, viene applicata anche una pressione per:

- eliminare eventuali bolle d'aria presenti.
- rimuovere gli eccessi di resina.
- aumentare il grado di compattazione e consolidamento tra le diverse lamine del composito, limitando gli scorrimenti relativi.

L'applicazione di una pressione adeguata consente di ottenere proprietà che si avvicinano ai massimi raggiungibili per un materiale composito.

Per quanto riguarda la polimerizzazione, si definisce il "Grado di cura" (α_c), che indica il livello di polimerizzazione dopo un determinato intervallo di tempo. Questo parametro è definito come il rapporto tra il calore rilasciato in un dato intervallo di tempo (indicato con H) e il calore totale rilasciato dalla reazione di polimerizzazione una volta completata (H_R).

$$\alpha_c = \frac{H}{H_R}$$

Dove:

$$H = \int_0^t \left(\frac{dQ}{dt} \right) dt \quad H_R = \int_0^{t_f} \left(\frac{dQ}{dt} \right) dt$$

- H = il calore rilasciato al tempo t [J/g]
- H_R = il calore della reazione al completamento della polimerizzazione [J/g];
- dQ/dt = la velocità di generazione del calore;
- t_f = il tempo per completamento della reazione.

Se la polimerizzazione è completa, $\alpha_c=1$, il che significa che il tempo di polimerizzazione coincide con il tempo necessario per completare la reazione di polimerizzazione. Se, al contrario, si interrompe il processo prima di raggiungere il tempo corrispondente alla completa polimerizzazione, si otterrà $\alpha_c < 1$.

Il grado di cura può essere anche definito come il rapporto tra il numero di legami formati tra le molecole in un certo intervallo di tempo e il massimo numero di legami che possono formarsi una volta che la polimerizzazione è completa. In altre parole, la polimerizzazione è completa quando tutti i legami possibili sono formati, ovvero quando il numero effettivo di legami è uguale al massimo numero teorico possibile.

Non è garantito che con il processo di polimerizzazione si raggiunga il 100% del grado di cura, potrebbe verificarsi un valore inferiore ($\alpha_c < 1$), indicando che non tutti i legami che avrebbero potuto formarsi sono stati effettivamente creati. Ciò comporta una riduzione delle

proprietà meccaniche della resina rispetto a quelle che si otterrebbero teoricamente con la completa reazione di polimerizzazione.

La Figura 1.4 illustra come varia il grado di cura α in funzione del tempo e della velocità di cura (prendendo ad esempio una resina vinilestere, ma le considerazioni valgono anche per altre resine):

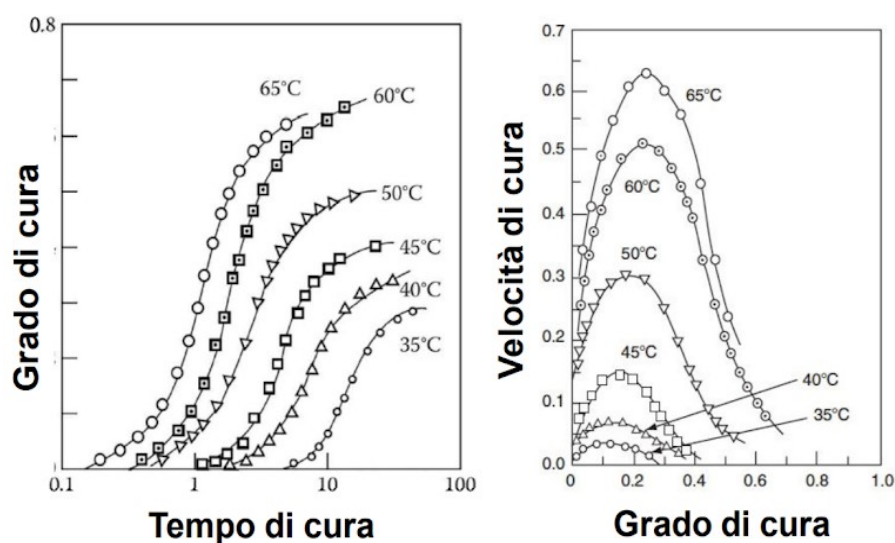


Figura 1.4: Rappresentazione curve grado di cura vs. tempo e velocità di cura vs. grado di cura

Sono presenti diverse curve che variano in base alla temperatura di polimerizzazione.

Dal grafico di sinistra, si osserva che con l'aumentare del tempo di cura, il grado di cura cresce rapidamente, poi la crescita diventa sempre più lenta nel corso del tempo, e dopo un certo intervallo di tempo, il grado di cura si avvicina asintoticamente al valore unitario.

Si nota anche che, riducendo la temperatura di polimerizzazione, a parità di tempo, diminuirà il grado di cura. Pertanto, il grado di cura è strettamente legato alla temperatura del processo. Per accelerare il processo, è necessario utilizzare temperature di cura più elevate.

Dal grafico di destra, si può notare che la velocità di cura aumenta fino a raggiungere un massimo e successivamente diminuirà quando il grado di cura in funzione del tempo si avvicina asintoticamente al valore massimo.

In conclusione, il grado di cura influisce sulle proprietà meccaniche, termiche e fisiche della resina, tra cui densità, temperatura di transizione vetrosa, conduttività termica, capacità termica, modulo di elasticità, resistenza meccanica, allungamento a rottura e resistenza a frattura.

Tali resine presentano tuttavia anche notevoli vantaggi, quali:

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

Nel caso del polimero termoplastico invece, le molecole non sono unite chimicamente tra loro, ma sono mantenute in posizione da deboli legami secondari o forze intermolecolari (Figura 1.5a). Con l'applicazione di calore, questi legami secondari, in un polimero termoplastico solido, possono essere temporaneamente spezzati e le molecole possono spostarsi l'una rispetto all'altra. Durante il raffreddamento le molecole si bloccano nella loro nuova configurazione e i legami secondari si ristabiliscono, risultando in una nuova forma solida (4).

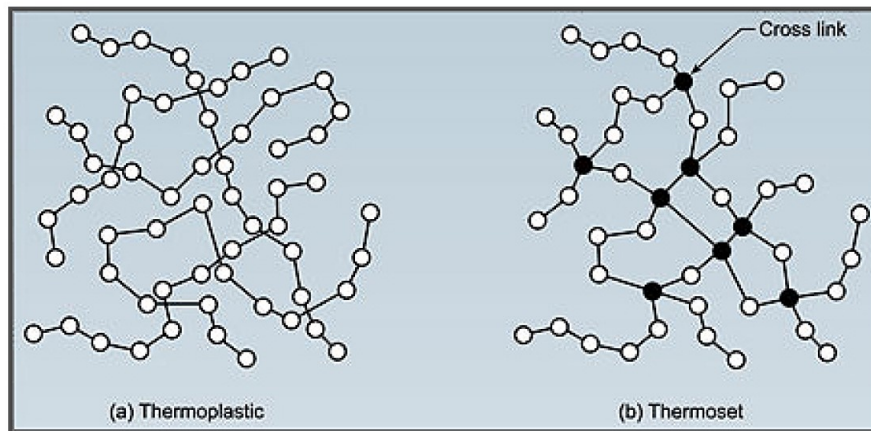


Figura 1.5: Confronto tra a) termoplastici e b) termoindurenti. In nero sono evidenziati i cross-link.

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

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

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

Nella

Tabella 1.1 è riportato un confronto fra le principale tipologie di resine termoindurenti sopra elencate, che sono le resine maggiormente utilizzate nell'ambito dei compositi alto prestazionali:

Tabella 1.1: Proprietà delle resine termoindurenti più utilizzate (3)

Proprietà	Poliestere	Epossidica	Fenolica	Siliconica
Densità (kg/m ³)	1100 + 1460	1110 + 1400	1300 + 1320	1700 + 1900
Modulo a trazione E (GPa)	2 + 4,5	2,3 + 3,9	3,1	–
Resist. a trazione (MPa)	42 + 68	28 + 91	41 + 62	20 + 48
Resist. a compressione (MPa)	90 + 186	100 + 175	86 + 103	62 + 124
Resist. a flessione (MPa)	58 + 117	106 + 129	75 + 117	67
Calore specifico (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)				
Conducib. termica (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,21	0,21	–	–
Coefficiente di dilatazione termica (10 ⁻⁶ ·°C ⁻¹)	80 + 100	50 + 70	60 + 80	300
Temperatura di transizione vetrosa (°C)	100	120	–	–
Coefficiente di Poisson	0,34	0,20 + 0,34	–	–
Resilienza J (prove Izod)	0,27 + 0,54	0,2 + 2,3	0,3 + 0,5	5,5
Durezza (Rockwell M)	115	100 + 112	120	45
Assorbimento H ₂ O (%)	0,15 + 0,60	0,08 + 0,15	0,3 + 1,0	0,2 + 0,5

Fra le resine termoindurenti quelle più largamente utilizzate sono le resine epossidiche perché presentano migliori proprietà meccaniche confrontate rispetto a tutte le altre con:

- maggiore resistenza a trazione;
- maggiore modulo di elasticità;
- migliori prestazioni isolanti;
- migliori prestazioni di resistenza agli agenti chimici;
- maggiore resistenza alla temperatura;
- maggiore capacità adesiva.

L'utilizzo di queste resine è particolarmente indicato per realizzare materiali compositi avanzati caratterizzati da elevate prestazioni ottenuti dalla combinazione di questa resina con fibre di carbonio ad elevate prestazioni (CFRP)

Tale combinazione sta attirando molta attenzione come materiale strutturale emergente grazie a:

- elevata resistenza alla trazione;
- rigidità;
- leggerezza;
- resistenza termica.

Da ciò deriva che questo materiale risulterà essere:

- estremamente resistente;
- fragile e poco elastico.

Per questo motivo l'utilizzo delle resine epossidiche è molto indicato per questo tipo di costruzioni poiché la loro elevata elasticità permette di mitigare la fragilità tipica del carbonio e di legare bene le fibre con minime quantità di resina a vantaggio del peso del composito ottenuto.

Questo consente di ottenere un manufatto finale che sarà leggero ed estremamente resistente; ideale per applicazioni che richiedono caratteristiche meccaniche elevate o che operano in condizioni estreme.

Nel settore automobilistico, l'impiego della combinazione fibra di carbonio e resina epossidica ha raggiunto livelli tali che molte case automobilistiche stanno gradualmente sostituendo il metallo nella realizzazione dei telai dei modelli ad alte prestazioni. Questo avviene senza compromettere le qualità di resistenza agli impatti e riducendo le deformazioni delle strutture sotto stress. Di conseguenza, l'utilizzo di questi materiali comporterebbe:

- Un minor consumo di carburante;
- Riduzione dei costi di produzione;
- Accorciamento dei cicli di sviluppo;
- Miglioramento della capacità di resistenza agli urti.

In definitiva, i vantaggi di tale tipo di resina sono evidenti e numerosi. Lo svantaggio è legato al prezzo degli che impedisce un utilizzo più massiccio di questi materiali.

Per quanto riguarda le resine termoplastiche, queste sono solide a temperatura ambiente. Per impregnare la fase di rinforzo, la resina deve essere riscaldata a una temperatura adeguata per abbassarne la viscosità. Successivamente, il materiale viene raffreddato per ottenere l'indurimento o la solidificazione del composito. In questo processo, non si verifica la reticolazione, quindi le catene polimeriche risultano non reticolate. Grazie a questa struttura, le resine termoplastiche risultano più tenaci rispetto a quelle termoindurenti. Poiché non richiedono reazioni chimiche tipiche del processo di reticolazione, vengono consolidate e formate in tempi molto brevi, in minuti o secondi. A causa dell'assenza dell'agente reticolante, il preimpregnato con matrice termoplastica sarà solido e non presenterà la tipica appiccicosità dei preimpregnati in resina termoindurente. Inoltre, grazie all'assenza dell'agente indurente, sarà più economico e senza scadenza.

Inoltre, poiché non subiscono variazioni chimiche nel processo, una volta ottenuto il materiale solido, è possibile effettuare il percorso a ritroso. A differenza delle resine termoindurenti che tendono a degradare, aumentando la temperatura, la resina termoplastica diminuirà la sua viscosità tornando allo stato fluido. Ciò offre la possibilità di separare la matrice dal rinforzo e riutilizzarla. Questa caratteristica permette una successione di fusioni e solidificazioni, consentendo il riutilizzo del materiale più volte, suscitando grande interesse nell'industria.

Tuttavia, per massimizzare la sostenibilità ambientale, l'ideale sarebbe utilizzare una bio-resina con fibre naturali. È importante considerare la temperatura di esercizio, che dovrebbe essere bassa per evitare il rinvenimento del materiale e la perdita delle sue proprietà. Nonostante ciò, l'effettiva rilavorabilità è ridotta a causa della progressiva degradazione delle proprietà della resina. Il materiale riciclato verrà utilizzato per applicazioni con requisiti inferiori rispetto a quelli precedenti.

Le resine termoplastiche richiedono temperature di consolidamento e formatura più elevate (250-400 °C) rispetto ai laminati a matrice termoindurente, complicando l'operazione. Tuttavia, non è necessario conservarle in congelatore tra i -15 e i -20 °C, risparmiando costi ambientali e consentendo la lavorazione senza l'appiccicosità del materiale che favorirebbe la sovrapposizione dei layer. Inoltre, non mostrano solitamente problemi di emissioni nocive

durante la lavorazione, a differenza delle resine termoindurenti. Altri vantaggi includono la possibilità di sottoporle a processi di saldatura e fusione, e una minor sensibilità alle condizioni ambientali grazie al ridotto assorbimento di umidità.

Di seguito viene riportato un elenco con le principali resine termoplastiche con le loro proprietà

Tabella 1.2: Proprietà delle resine termoplastiche più utilizzate (3)

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

Si osserva che la resistenza a trazione generalmente si attesta al di sotto dei 100 MPa, mentre il modulo di elasticità a trazione presenta valori nell'ordine di qualche GPa. Le resine termoplastiche suscitano particolare interesse nei settori automobilistico ed elettronico, ma si nota anche un crescente interesse in settori come quello marino e aerospaziale.

1.3 Rinforzo

In questo capitolo si farà riferimento al secondo livello di classificazione di un materiale composito che si basa sulla forma della fase di rinforzo.

La fase di rinforzo è la frazione di materiale disperso nella matrice, che influenza le caratteristiche meccaniche (come la resistenza e la rigidità) e fisiche (come la conducibilità termica ed elettrica) del composito.

In questo contesto, il rinforzo svolge la fondamentale funzione di conferire resistenza al materiale, poiché la concentrazione è posta su compositi con finalità strutturale, ossia quelli progettati per resistere a sforzi e sollecitazioni.

1.3.1 Forma della fase di rinforzo

Il rinforzo può presentarsi in forme diverse, in particolare si possono avere compositi rinforzati con fase di rinforzo:

- discontinua;
- continua.

Nel caso di fase discontinua tipicamente si tratta di:

- fibre corte (con diametro di dimensioni micrometriche e lunghezza dell'ordine del mm o minore);
- whiskers (ovvero fibre monocristalline noti per essere molto sottili e possono presentare una lunghezza maggiore rispetto a quella delle fibre corte. Questa caratteristica li rende molto più efficaci nel fornire un effetto di rinforzo direzionale in alcune applicazioni);
- particelle;

mentre il rinforzo continuo è sotto forma di fibra lunga la quale può arrivare ad estendersi per tutta la lunghezza della parte che viene rinforzata.

Di seguito, la Figura 1.6 mostra una rappresentazione grafica di ogni forma di rinforzo descritta:

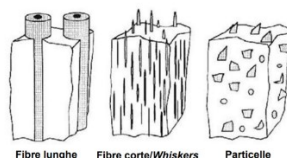


Figura 1.6: Forme di rinforzo (5)

Indipendentemente dalla forma assunta dal rinforzo, almeno una delle sue dimensioni deve essere dell'ordine di grandezza del micron (10micron). Esistono anche compositi caricati a livello nano, in cui la fase di rinforzo ha dimensioni inferiori. In Figura 1.7 è riportata l'immagine di una fibra di 6 micrometri confrontata ad un capello.

Le dimensioni estremamente ridotte del rinforzo conferiscono alla fibra una elevata perfezione strutturale, poiché le dimensioni così piccole riducono drasticamente la presenza di difetti come imperfezioni e intagli, che possono essere presenti sia all'interno che in superficie. Questo fa sì che i compositi abbiano proprietà molto simili a quelle teoriche, ovvero le massime raggiungibili.

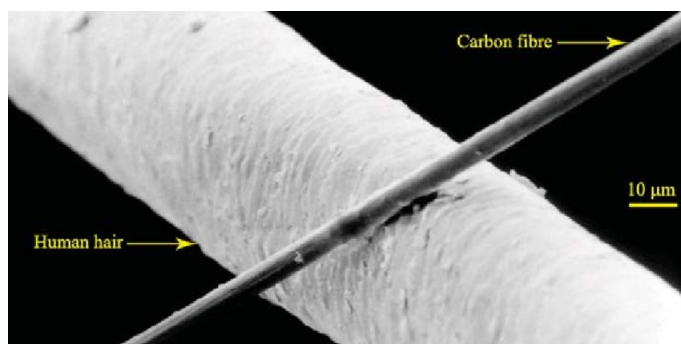


Figura 1.7: Fibra di 6 micrometri confrontata con un capello umano

Le fibre disponibili sul mercato si presentano in diverse forme:

- Singolo filamento (mono-filamento): Corrisponde all'elemento base con un diametro di circa 10 μm (*Figura 1.8a*).
- Fascio di filamenti (tow): È un fascio composto da migliaia di filamenti paralleli tra loro assemblati senza torsione, ed è la forma più comune di rinforzo sul mercato, solitamente venduto sotto forma di bobine (*Figura 1.8b*).
- Filato (yarn): È un fascio composto da migliaia di filamenti assemblati mediante torsione (*Figura 1.8c*).
- Filo assemblato (roving): È un fascio ottenuto assemblando senza torsione un certo numero di filati disposti parallelamente fra loro (*Figura 1.8d*).
- Mat: È un feltro bidimensionale ottenuto dall'unione di tow e roving compattati e incollati mediante una sostanza adesiva chiamata binder. Si tratta di fibre discontinue, corte, disposte in modo casuale sul piano. Se utilizzato come rivestimento delle fibre, ad esempio nel processo di pultrusione, serve a fornire resistenza all'impatto e alle sollecitazioni trasversali, conferendo caratteristiche accettabili anche in direzione perpendicolare a quella longitudinale delle fibre (*Figura 1.8e*).
- Tape (nastro): È costituito da fibre orientate in modo unidirezionale, motivo per cui viene anche definito nastro unidirezionale (*Figura 1.8f*).
- Tessuto: È il semilavorato maggiormente utilizzato e si compone di una parte di fibre ad andamento rettilineo (ordito) e una parte che ha andamento ondulatorio (trama). Il tessuto fornisce una maggiore resistenza nella direzione dell'ordito, poiché la trama ad andamento ondulatorio provoca un ulteriore allungamento delle fibre. La forma di tessuto più utilizzata è il plain weave o struttura ad onda piana, nella quale la trama si infila tra un ordito e l'altro (*Figura 1.8g*).

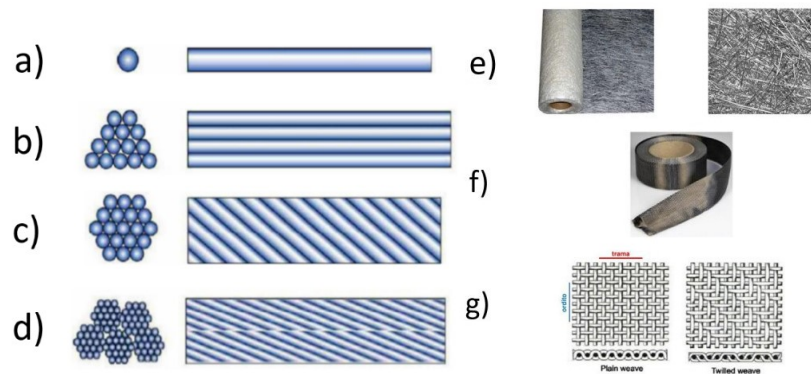


Figura 1.8: Sezione trasversale e la dimensione della lunghezza di: a) mono-filament, b) tow, c) yarn, d) roving, e) mat, f) tape, e g) tessuto

I compositi fibro-rinforzati, possono essere classificati sulla disposizione delle fibre. In particolare, i compositi possono essere: compositi continui, composti da fibre lunghe disposte sia in un orientamento unidirezionale che multidirezionale, o discontinui, composti da fibre corte disposte in un orientamento casuale o unidirezionale (5). Nella Figura 1.9 è riportata una vista schematica delle disposizioni di fibra più comuni.

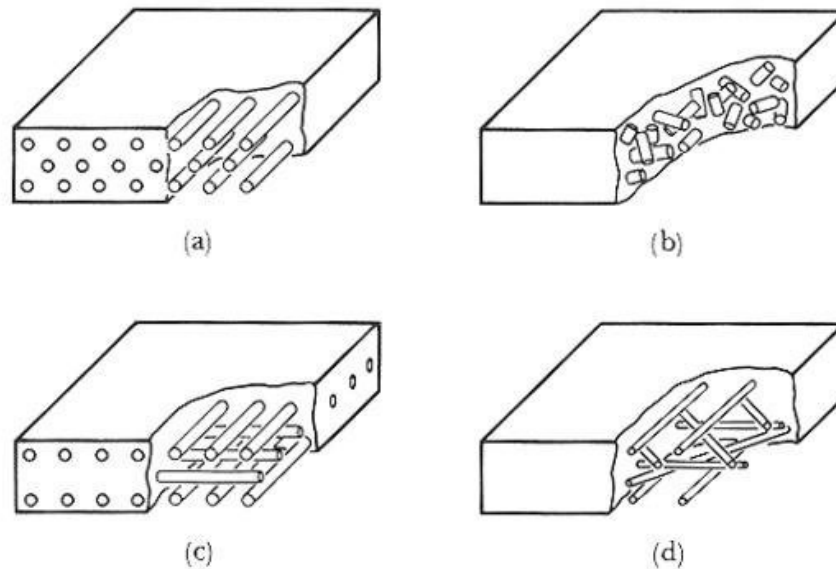


Figura 1.9: *Differenti disposizioni delle fibre all'interno di una matrice a) unidirezionali, b) random, c) bidirezionale e d) multidirezionale*

Il tipo di rinforzo più efficace è rappresentato dalla fibra continua unidirezionale poiché è in grado di garantire la massima resistenza lungo la sua direzione longitudinale, ma se sollecitata in direzione normale questa avrà una bassa resistenza. Pertanto le fibre unidirezionali garantiscono le migliori proprietà meccaniche, ma vengono utilizzate solo in determinate applicazioni quando la direzione del carico applicato è ben definita.

Mentre i tessuti, grazie alla loro struttura, hanno la capacità di sopportare il carico in diverse direzioni, sono pertanto molto apprezzati nel mercato dei compositi. Il modello di riferimento per strutturare un tessuto è un sistema di coordinate XY in cui l'asse X si sviluppa longitudinalmente e indica la direzione dell'ordito (warp) e l'asse Y si sviluppa trasversalmente e rappresenta la direzione della trama (weft). I tessuti sono prodotti intrecciando i fili di ordito (0°) e trama (90°) con un modello regolare prestabilito. L'integrità del tessuto è garantita dalla concatenazione meccanica dei fili. I principali tipi di tessitura tessile sono riportati in figura: Plain, Satin e Twill (*Figura 1.10*). In particolare un tessuto plain

è caratterizzato da tessiture in cui ogni filo di trama passa prima sopra e poi sotto un filo di ordito, nella configurazione satin il filo di trama passa sopra 4 fili di ordito e poi sotto al quinto, nella configurazione twill invece il filo di trama passa sotto un filo di ordito e successivamente sopra ad altri 2 in modo ripetitivo e regolare.

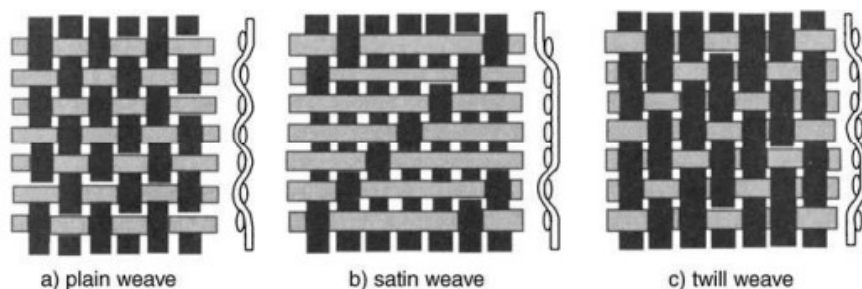


Figura 1.10: Comuni tipologie di tessuti usate nei materiali compositi: a) plain, b) satin e c) twill

Quest'ultimo tessuto, rispetto al plain, risulta più maneggevole, drappeggiabile e bagnabile, pur mantenendo una buona stabilità del tessuto. (5)

La tessitura twill è comunemente indicata come una frazione, come ad esempio $2/1$, $2/2$..., in cui il numeratore rappresenta il numero di fili sollevati quando viene inserito un filo di trama. Durante il processo di fabbricazione di un composito, lo spazio tra i filamenti e i due strati di tessuto adiacenti viene riempito di resina, creando gli strati nel composito. A causa della minore resistenza al taglio della resina, la delaminazione diventa la principale modalità di rottura per i compositi 2D. Un'alternativa è data dai compositi tessuti in 3D per ridurre la propagazione delle cricche. In una preforma tessuta in 3D, gli strati sono saldamente uniti da filamenti nella direzione Z, rendendo la preforma una struttura compatta e difficilmente separabile.

1.3.2 Tipologia di fibre

Esistono diverse tipologie di fibre, tra cui le principali sono:

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

Di cui le principali caratteristiche meccaniche sono riportate in *Tabella 1.3*:

Tabella 1.3: Rigidezza e resistenza specifica dei vari tipi di rinforzo

Material	Density (Mg.m ⁻³)	Tensile Strength (MN.m ⁻²)	Modulus of Elasticity (GN.m ⁻²)	Melting Temperature (°C)	Specific Modulus (× 10 ⁶ m ² .s ⁻²)	Specific Strength (× 10 ⁶ m ² .s ⁻²)
Polymers:						
Kevlar	1.44	4 480	124	500	86	3.11
Nylon	1.14	825	2.8	249	2.46	0.72
Polyethylene	0.97	3 300	172	147	177	3.40
Metals:						
Be	1.83	1 275	303	1 277	166	0.70
Boron	2.36	3 450	379	2 030	161	1.46
W	19.40	4 000	407	3 410	21	0.21
Glass:						
E-glass	2.55	3 450	72.4	<1 725	28	1.35
S-glass	2.50	4 480	86.9	<1 725	35	1.79
Carbon:						
HS (high strength)	1.75	5 650	276	3 700	158	3.23
HM (high modulus)	1.90	1 860	531	3 700	279	0.98
Ceramics:						
Al ₂ O ₃	3.95	2 070	379	2 015	96	0.52
B ₄ C	2.36	2 275	483	2 450	205	0.96
SiC	3.00	3 930	483	2 700	161	1.31
ZrO ₂	4.84	2 070	345	2 677	71	0.43
Whiskers:						
Al ₂ O ₃	3.96	20 700	427	1 982	108	5.23
Cr	7.20	8 890	241	1 890	33	1.23
Graphite	1.66	20 700	703	3 700	423	12.47
SiC	3.18	20 700	483	2 700	152	12.47
Si ₃ N ₄	3.18	13 790	379		119	4.34

In questo lavoro si porrà l'attenzione sulle fibre di carbonio che presentano caratteristiche distintive che includono: bassa densità, elevata resistenza specifica e modulo specifico, resistenza alle alte temperature, resistenza alla corrosione, resistenza all'attrito, elevata resistenza a fatica, basso coefficiente di dilatazione termica (che limita le dilatazioni

termiche del composto), elevata conducibilità termica ed elettrica, e capacità di schermatura elettromagnetica. Queste proprietà conferiscono alla fibra prestazioni eccellenti in vari ambiti.

Queste fibre sono prodotte tramite il processo di pirolisi, che comporta la decomposizione termochimica di materiali organici mediante calore, in assenza completa di un agente ossidante come l'ossigeno (5). Mediante tale processo si ottengono cristalli di grafite orientati principalmente lungo la direzione longitudinale della fibra, risultando in una composizione con il 99,9% di carbonio grafítico chimicamente puro.

Le fibre di carbonio possono essere classificate in base al tipo di materiale di partenza:

- PAN (poliacrilonitrile), è il più ampiamente utilizzato (circa il 90% delle fibre proviene dal PAN)
- Pece (utilizzata per applicazioni specializzate come quelle con elevato modulo o per l'assorbimento delle vibrazioni)
- Cellulosa.

La scelta del tipo di materiale di partenza influisce sul costo complessivo della fibra. Come evidenziato nella Figura 1.11 seguente, il costo del materiale di partenza stesso ha un impatto significativo sul costo complessivo.

In base al tipo di precursore scelto, il costo della fibra varierà. Inoltre, lo stesso costo del precursore ha un impatto notevole su quello complessivo, come si può notare dalla Figura 1.11:

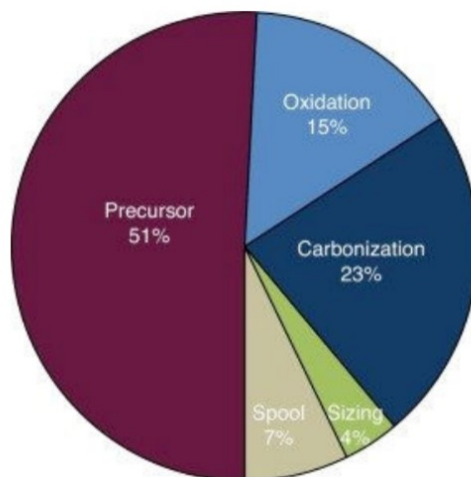


Figura 1.11: Ripartizione dei costi nella produzione delle fibre di carbonio

Come si può osservare, circa il 51% del costo totale è attribuibile al costo del materiale di partenza. Un altro elemento che contribuisce al costo elevato associato a queste fibre è il processo di pirolisi, che richiede elevate temperature. In sintesi, sebbene i costi di produzione delle fibre di carbonio siano significativamente superiori rispetto alle fibre di vetro, la loro ampia adozione è giustificata dalle eccezionali proprietà meccaniche che offrono.

Queste fibre si classificano in 5 famiglie, in base alla loro rigidità (Figura 1.12): Low Modulus (LM), Standard Modulus (SM), Intermediate Modulus (IM), High Modulus (HM), Ultra High Modulus (UHM).

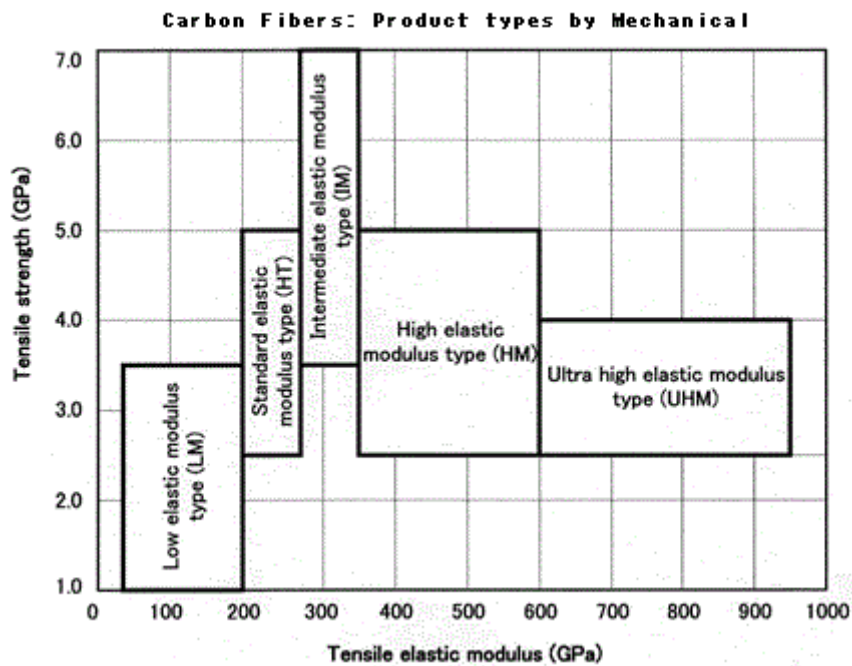


Figura 1.12: Classificazione delle fibre di carbonio in base alle loro proprietà meccaniche

(5)

Le fibre con un modulo di elasticità estremamente elevato tendono ad essere più costose rispetto ad altre tipologie. Pertanto, come già menzionato, vengono scelte solo quando è necessaria un'elevata rigidità. Quando si seleziona un tipo specifico di fibra, si deve valutare un compromesso tra le prestazioni desiderate e il costo associato per raggiungerle.

In alcuni casi, non si cerca di ottenere le massime proprietà di un materiale composito, ma si cerca piuttosto il bilanciamento tra prestazioni, leggerezza e costo. A volte, si opta per processi meno costosi che producono materiali meno performanti, poiché tali caratteristiche sono sufficienti per la prestazione richiesta. Se invece si cercano prestazioni superiori, è possibile ottenerle, ma a fronte di costi che in alcuni contesti potrebbero non essere sostenibili.

Nonostante i numerosi vantaggi, le fibre di carbonio presentano anche alcuni svantaggi, tra cui:

- Basso allungamento a rottura;
- Bassa resistenza agli urti;
- Costo elevato, anche se dipende dal tipo specifico di fibra di carbonio utilizzato.

Grazie alle loro eccezionali proprietà di resistenza a trazione, resistenza termica, elevata rigidità, associate a un basso peso, queste fibre sono attualmente molto utilizzate nelle applicazioni dove sono necessarie elevate prestazioni meccaniche e pesi ridotti. In particolare, queste fibre vengono utilizzate per rinforzare matrici polimeriche e i compositi risultanti prendono il nome di CFRP (Carbon Fibre Reinforced Polymers). Grazie alla combinazione delle proprietà tipiche delle resine epossidiche e delle fibre di carbonio, l'utilizzo dei CFRP si sta diffondendo sempre di più in ambito industriale. In Figura 1.13 è riportato il consumo di CFRP per specifico settore:

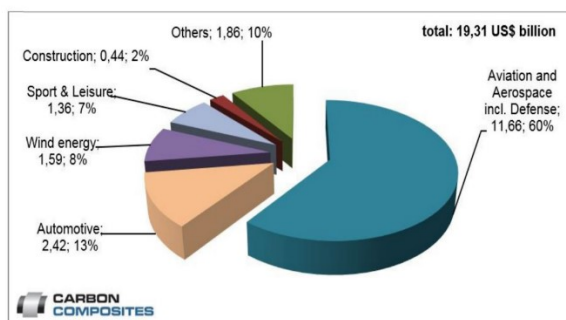


Figura 1.13: Consumo di CFRP per specifico settore (2017)

Si nota che questi materiali vengono utilizzati per il 60% dai settori dell'aeronautica e aerospaziale, mentre la restante parte è suddivisa nel settore Automotive (13%), Energia da vento (8%), sport e attrezzature sportive e tempo libero (7%), costruzione (2%) e poi altri settori che arrivano complessivamente fino al 10%.

In Figura 1.14 è riportato l'andamento nel tempo della domanda globale dei CFRP e la previsione futura è che ci sarà una crescita significativa nel settore dell'automotive che contribuirà a un ulteriore aumento della domanda di materiali compositi. Ciò consentirà la realizzazione di veicoli e strutture estremamente leggeri, con un risparmio di oltre il 40% nel peso dei componenti. Questo si tradurrà in una riduzione dei consumi di carburante e delle emissioni di CO₂ e gas serra, con l'obiettivo di raggiungere una diminuzione massima del 20%.

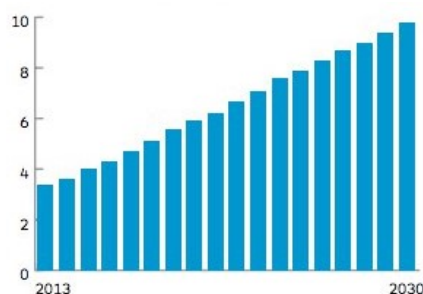


Figura 1.14: Consumo globale di compositi in fibra di carbonio nell'industria automobilistica (Migliaia di tonnellate)

Dalla Figura 1.15 possiamo invece osservare l'andamento del consumo reale e previsto fino all'anno 2030 dei compositi in fibra di carbonio, dove sulle ordinate vi è la domanda globale di CFRP in tonnellate.

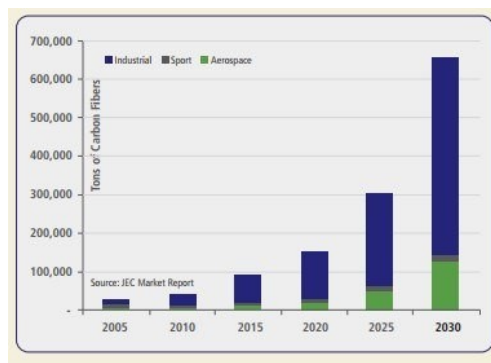


Figura 1.15: Andamento della domanda di compositi in carbonio in tonnellate nei settori industriale aerospaziale e sport (6)

Emerge chiaramente un trend di crescita, soprattutto nel contesto industriale. Nel corso degli ultimi anni, l'impiego dei materiali compositi è praticamente triplicato, passando da 50 tonnellate di CFRP nel 2010 a 150 tonnellate nel 2020. Le proiezioni per il periodo fino al 2030 indicano un aumento esponenziale del consumo di CFRP rispetto al primo anno di questo intervallo temporale. Pertanto, il mercato dei compositi sta vivendo una notevole espansione, il che giustifica il marcato interesse nello studio di tali materiali.

Questi materiali sono quindi in continua espansione grazie alle loro enormi potenzialità, ma vi sono ancora degli aspetti critici che ne limitano il loro utilizzo.

Il primo aspetto critico è collegato al costo elevato di tali materiali dovuto soprattutto ai costosi processi produttivi per ottenere le fibre. Inoltre, questi processi attualmente mostrano una produttività limitata nel soddisfare le crescenti richieste di mercato e potrebbero comportare un impatto ambientale significativo (ad esempio, la produzione della fibra di carbonio richiede una pirolisi a temperature fino a 2500°C). Per ovviare a queste problematiche che limitano l'utilizzo di tali materiali, una soluzione potrebbe risiedere nel rendere più resistente la resina al fine di ottenere materiali compositi con proprietà simili a quelli rinforzati ma che presentano una minore quantità di fibre. Per perseguire tale obiettivo vengono inserite all'interno della resina dei nanorinforzi che possono essere di diverse tipologie a seconda delle caratteristiche finali che si vogliono ottenere dal composito. Per tale motivo gli sforzi della ricerca si stanno incentrando sullo studio di resine con l'aggiunta di nanocariche poiché, se disperse correttamente e nelle giuste percentuali, possono contribuire ad aumentare le proprietà di resistenza del composito finale, consentendo una riduzione della quantità di fibre necessarie mantenendo alte le prestazioni meccaniche.

Capitolo 2 Nanorinforzi

Il termine nanotecnologia si riferisce alla comprensione della fisica, chimica, biologia e tecnologia degli oggetti su scala nanometrica, con dimensioni che vanno da pochi nanometri a centinaia di nanometri (1 nanometro = 10^{-9} m). Queste strutture includono molecole, gruppi di atomi e macromolecole biologiche (DNA e RNA), come illustrato nella Figura 2.1. Una peculiarità della nanotecnologia è che, per strutture di questa dimensione, le leggi della meccanica classica iniziano a perdere validità a favore delle leggi quantistiche (7)

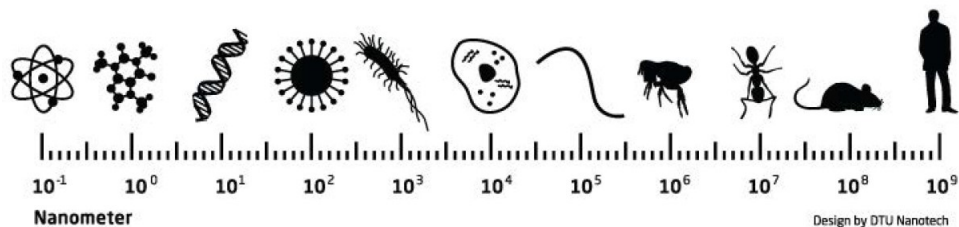


Figura 2.1: Scala di ciò che è riferito al nanometro

Con la scoperta e l'introduzione di questi nuovi materiali sono stati fatti degli sforzi per semplificare e normalizzare la comunicazione scientifica sulla nanotecnologia, per stabilire degli standard di nomenclatura. Ad esempio, lo standard ASTM E2456 definisce la "Terminologia Standard Relativa alla Nanotecnologia". Anche se assente nelle definizioni ASTM, il concetto di nanoparticella ingegnerizzata è altrettanto importante, ovvero un materiale antropogenico (in contrasto con le nanoparticelle di origine naturale) prodotto o sviluppato ad hoc per avere determinate proprietà (8).

Nel 1985 il chimico Americano Richard E. Smalley scoprì una nuova forma allotropica del carbonio: il fullene, ovvero scoprì che, in particolari situazioni, gli atomi di carbonio assumevano strutture a forma sferica delle dimensioni dell'ordine del nanometro. Questa scoperta portò ad approfondire gli studi in tale ambito da parte della comunità scientifica mondiale e furono scoperte altre importanti nanostrutture analoghe (9).

In particolare queste nanostrutture possono essere classificate sulla base della loro dimensione, per cui possono essere:

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

Le nanocariche zero-dimensionali sono particelle nelle quali tutte e tre le dimensioni nello spazio risultano essere inferiori a 100 nanometri. Le mono-dimensionali sono nanocariche di tipo fibroso, pertanto hanno una dimensione molto più grande rispetto alle altre (come i nanotubi al carbonio). Le bi-dimensionali sono nanocariche che hanno la forma di una sottile lamella che si sviluppa su un piano e ne è un esempio il grafene.

Queste nanocariche grazie alle loro enormi potenzialità, se inserite all'interno della matrice di un materiale composito possono potenziarne le prestazioni a seconda del tipo e delle quantità disperse, dando vita a una nuova classe di compositi: i nanocompositi avanzati.

(10)

Di seguito pertanto, si procederà ad analizzarle.

2.1 Il Grafene

2.1.1 Che cosa è

Il grafene fa parte della vasta famiglia di materiali basati sul carbonio, un elemento chimico che può generare una vasta gamma di forme allotropiche. Queste forme si differenziano per il tipo di legame tra gli atomi di carbonio, la struttura cristallografica e, di conseguenza, le proprietà del materiale.

Il grafene è un materiale con dimensioni bidimensionali, caratterizzato da uno strato monoatomico di atomi di carbonio con ibridazione sp^2 . In altre parole, ciascun atomo di carbonio forma legami con altri tre atomi (carbonio trivalente), disposti in una struttura esagonale con angoli di 120° tra i legami. Questi legami creano un reticolo planare, che costituisce il "foglio" di grafene. Questa struttura è geometricamente equilibrata e perfetta. La stabilità del grafene è principalmente dovuta al gran numero di legami carbonio-carbonio in ibridazione sp^2 , che sono così corti e forti che impediscono qualsiasi fluttuazione termica che potrebbe destabilizzarlo. Questa rete di legami conferisce al grafene le sue straordinarie proprietà.

In natura, i fogli di grafene non si trovano in forma isolata, ma si uniscono tra loro e, quando sono impilati, costituiscono la sostanza che è conosciuta sin dai tempi antichi come grafite. Si riteneva teoricamente impossibile isolare nanomateriali di questo tipo, poiché si pensava che diventassero termicamente instabili una volta separati dalle strutture tridimensionali (9).

Nel 2004, in contrasto con le teorie precedenti, il grafene è stato isolato per la prima volta da un cristallo di grafite, dimostrando di essere stabile a temperatura ambiente. Questo è stato realizzato attraverso il metodo di esfoliazione meccanica da Konstantin Novoselov e Andre Geim, che hanno impiegato un nastro adesivo (scotch-tape), come illustrato nella Figura 2.2.

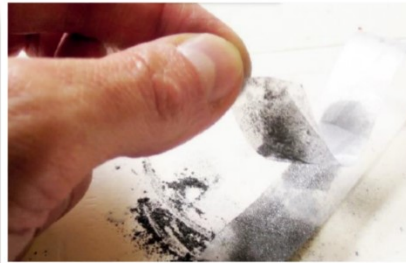
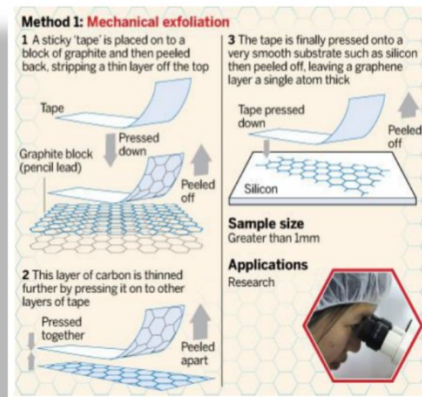


Figura 2.2: Schema rappresentante l'esfoliazione della grafite tramite processo "scotch tape" utilizzato da Geim e Novoselov per isolare per la prima volta i fogli di grafene a singolo strato (9)

Quindi il a differenza della grafite però, il grafene, ha lo spessore di un atomo, quindi si sviluppa solo su un piano, come si nota dalla Figura 2.3

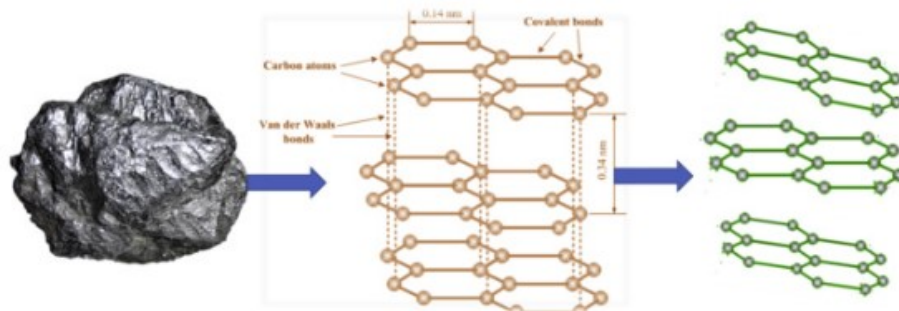


Figura 2.3: Rappresentazione schematica tridimensionale dell'origine e struttura della Grafite e del Grafene (10)

2.1.2 *Proprietà meccaniche*

Il grafene ha rivoluzionato i confini della nanoscienza e della fisica della materia grazie alle sue straordinarie proprietà meccaniche, elettriche, fisiche e chimiche.

La struttura a forma di nido d'ape del grafene, in cui ogni atomo di carbonio forma tre legami σ nel piano xy, conferisce al materiale un'eccezionale resistenza, mentre lo spessore corrispondente alle dimensioni di un atomo lo rende estremamente leggero.

Concentrandoci sulle proprietà meccaniche, il grafene presenta caratteristiche notevoli, tra cui:

- Modulo di Young molto elevato, di circa 1 ± 0.1 TPa (11), di circa cinque volte superiore a quello dell'acciaio Inox 430, comunemente usato in metalmeccanica, caratterizzato da un modulo di Young di 0,2 TPa.
- Resistenza alla rottura notevolmente elevata, di 130 ± 10 GPa (11), mentre l'acciaio inox 630 presenta un valore di soli 1.2 GPa, mantenendo al contempo un'alta flessibilità simile a quella di una gomma.
- Superficie specifica estremamente estesa, con un alto rapporto superficie-volume dovuto allo spessore estremamente ridotto (2630 m²/g), rendendolo un promettente rinforzo per compositi.

Inoltre, il grafene mostra eccezionali proprietà in vari ambiti:

- Ottico: Un singolo strato di grafene puro è altamente trasparente, con una trasmissione della luce di circa il 98%. Aumentando il numero di strati, l'assorbimento aumenta rapidamente.
- Elettrico: Grazie alla sua elevata mobilità elettronica a temperatura ambiente ($\sim 250,000$ cm² V⁻¹ s⁻¹), il grafene è un eccellente conduttore di energia, superiore al silicio.
- Termico: Teoricamente, il grafene a strato singolo può mostrare una conduttività termica tra 3000 e 5000 W m⁻¹ K⁻¹ a temperatura ambiente, superando notevolmente il rame.

- Sensoristico: Il grafene può essere utilizzato per realizzare sensori in grado di rilevare la presenza di gas nocivi e vapore acqueo.

Le eccezionali proprietà del grafene, tra cui rigidità elevata, leggerezza estrema e impermeabilità, possono rivoluzionare il mondo delle tecnologie e delle nanotecnologie, aprendo nuove strade per lo sviluppo di forme strutturali di nuova generazione. Queste proprietà rendono il grafene ideale per una vasta gamma di applicazioni nelle moderne tecnologie.

Quando confrontato con materiali come diamante, silicio, acciai, titanio e rame, il grafene si distingue nettamente in termini di resistenza a trazione, mobilità elettronica e conducibilità termica, posizionandosi come uno dei materiali più avanzati e promettenti (Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.Figura 2.4)

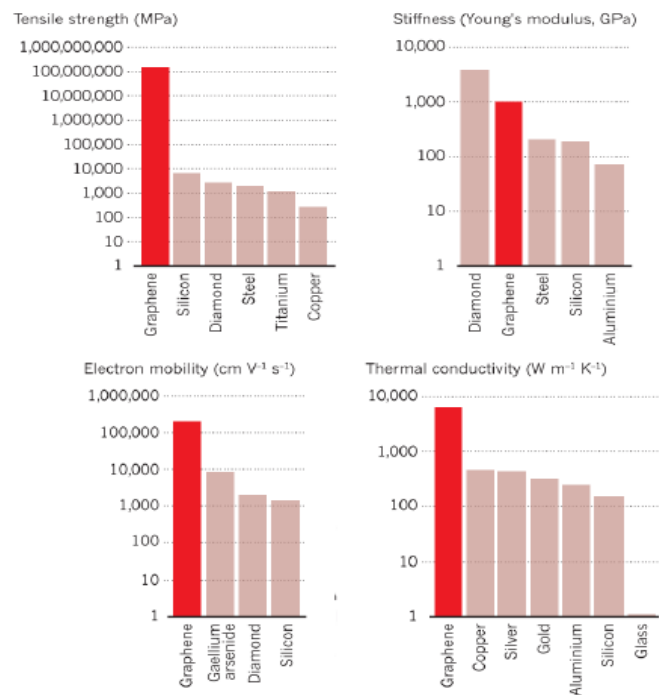


Figura 2.4: Confronto proprietà grafene e altri migliori materiali in uso (12)

È fondamentale evidenziare che le straordinarie proprietà del grafene descritte si riferiscono a un materiale praticamente "ideale", privo di qualsiasi difetto strutturale. Tuttavia, va notato che attualmente la produzione di grafene in queste condizioni ideali è estremamente costosa e complessa.

Un limite significativo del grafene è la sua tendenza a rimanere inerte e a non legarsi ad altri materiali. Questa caratteristica rappresenta una sfida da superare per sfruttare appieno le sue eccezionali proprietà. È necessario trovare modi per disperdere il grafene in modo adeguato e unirlo in modo covalente a matrici, come le resine epossidiche, per poter massimizzare le sue potenzialità in applicazioni pratiche.

In particolare, tra i problemi più rilevanti quando si integra il grafene nei compositi, oltre al legame all'interfaccia con il materiale composito a causa della sua struttura inerte, come precedentemente menzionato, si evidenziano:

- Agglomerazione delle nanocariche (clustering): Affinché non si verifichi un decadimento delle proprietà meccaniche e, al contrario, si ottenga un incremento, è cruciale che il grafene venga incorporato a basse concentrazioni.
- Dispersione uniforme del grafene: La distribuzione omogenea all'interno del composito è fondamentale. Una dispersione non uniforme potrebbe causare l'avvicinamento delle nanocariche di grafene a causa delle Forze di Van der Waals, generando agglomerati e riducendo le prestazioni meccaniche, oltre a favorire la formazione di cricche.
- Dimensione e forma dei rinforzi: La dimensione e la forma dei rinforzi hanno un impatto significativo sulle proprietà meccaniche dei compositi.

Gli sforzi attuali nel campo dei compositi mirano a risolvere queste problematiche attraverso ricerche e indagini sperimentali, al fine di sfruttare appieno il potenziale ancora inesplorato di questo innovativo materiale e migliorare ulteriormente i risultati ottenuti.

2.1.3 *Metodi di produzione del grafene*

Gli approcci di produzione del grafene si fondano sulla rottura dei legami molto deboli, noti come forze di Van der Waals, presenti tra i piani di grafite nella direzione parallela al piano cristallino. Tale principio permette l'esfoliazione relativamente semplice della grafite mediante l'applicazione di forze moderatamente elevate.

Negli ultimi anni, sono stati sviluppati diversi metodi di sintesi del grafene, e tra quelli ritenuti più promettenti e accessibili si includono (13):

- **Esfoliazione Meccanica (Scotch-Tape Method):** Questo metodo, utilizzato dai vincitori del premio Nobel, si basa sull'esfoliazione meccanica di un cristallo di grafite HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) con un nastro adesivo. Poiché tra i piani della grafite c'è una debole interazione, alcuni piani rimangono attaccati al nastro. Quest'operazione viene ripetuta finché sul nastro rimane attaccato un singolo strato di grafene. Sebbene sia un metodo economico e ampiamente utilizzato in ambito di ricerca per ottenere frammenti di grafene per lo studio delle proprietà, presenta limitazioni per la produzione su scala industriale a causa delle dimensioni ridotte dei frammenti di grafene ottenuti.
- **Esfoliazione Chimica o Elettrochimica:** Questo metodo prevede l'intercalazione di sostanze come sali, solventi o acidi tra i piani della grafite ossidata, consentendo la separazione dei piani. Pur essendo economico e applicabile su larga scala, il materiale ottenuto tramite questo metodo presenta difetti nella struttura cristallina, con conseguente perdita di alcune proprietà uniche del grafene.
- **Esfoliazione a Solvente:** Questo metodo comporta la dispersione di polvere di grafite in un solvente specifico. Successivamente, il solvente penetra tra i piani di grafene, aumentandone la distanza. L'ultrasonificazione può essere utilizzata per favorire il distacco dei piani, seguita da centrifugazione per separare i fogli di grafene. Sebbene sia un metodo efficace, è importante notare che il materiale risultante può presentare difetti nella sua struttura cristallina (Figura 2.5) L'esfoliazione si verifica solo quando l'energia superficiale del solvente è sufficiente a rendere la tensione all'interfaccia solvente-grafene comparabile con quella tra gli

strati di grafene. In altre parole, affinché avvenga l'esfoliazione, è necessario che l'energia del solvente sia adeguata per superare le forze di attrazione tra gli strati di grafene, permettendo loro di separarsi.

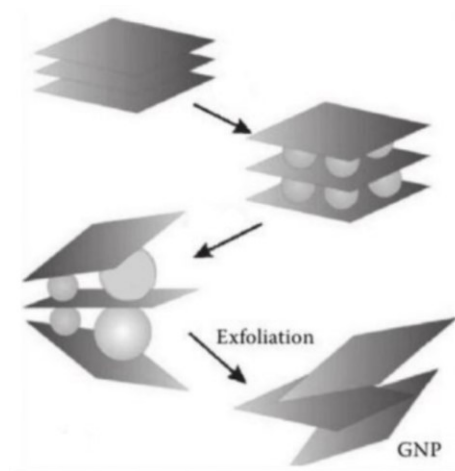


Figura 2.5: Schema dell'esfoliazione a solvente (14)

I metodi di esfoliazione meccanica o chimica adottano un approccio top-down, in cui si decompone strutturalmente un materiale precursore, come la grafite. Questa decomposizione è seguita dalla separazione degli strati per ottenere il grafene a livello nanometrico. In altre parole, si parte da un materiale esistente e si lavora su di esso attraverso processi meccanici, fisici o chimici. Tuttavia, questo approccio presenta sfide legate alla variabilità delle proprietà del prodotto finale, in quanto queste dipendono fortemente dal precursore, e ha anche un rendimento relativamente basso.(15)

Esistono anche metodi basati su un approccio bottom-up, in cui si inizia con atomi o molecole e si costruisce il nuovo materiale attraverso interazioni fisiche e chimiche. Un esempio di questo approccio è la Deposizione Chimica da Fase Vapore (CVD).

In questo metodo, si controlla l'interazione tra gas precursori contenenti carbonio a pressioni e temperature specifiche. La CVD consente di produrre superfici di grafene di

dimensioni variabili, ma attualmente presenta limiti legati alla difficoltà di controllare i difetti del materiale prodotto, che dipendono dalla presenza di difetti sulla superficie del substrato su cui viene fatto crescere il materiale.

I metodi bottom-up presentano costi di produzione elevati e richiedono configurazioni operative sofisticate. Al momento, non esiste un metodo di sintesi ottimale che soddisfi completamente le condizioni necessarie per uno sviluppo tecnologico del grafene. Le sfide includono i costi associati all'ottenimento di grafene di alta qualità e la possibilità di produrlo in quantità industriali.

Una volta ottenuto il singolo strato di grafene (mono-layer) esso può essere impilato formando diversi tipi di grafene in pochi strati (few-layer) o in una configurazione multi-strato (multi-layer) Figura 2.6. In base al numero di strati impilati le proprietà possono variare, tuttavia il grafene monolayer è caratterizzato dalle migliori proprietà rispetto alle altre due tipologie(16).

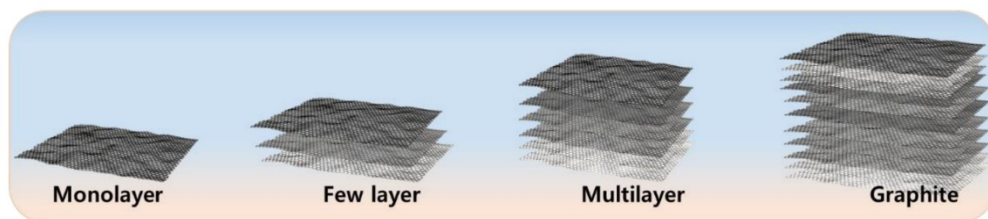


Figura 2.6: Rappresentazione schematica di grafene monolayer, fewlayer e multilayer

2.1.4 Struttura del grafene e suoi derivati

Il grafene mostra una struttura reticolare a nido d'ape in uno strato sottile bidimensionale, composta da atomi di carbonio, come illustrato nella Figura 2.7. Il grafene è l'elemento strutturale di base di vari allotropi di carbonio grafítico, assumendo forme diverse (10). Ad esempio, un foglio di grafene può essere avvolto per formare un fullerene sferico o ellittico (0D), arrotolato per creare un nanotubo di carbonio cilindrico (1D) o impilato con altri fogli per formare la grafite tridimensionale (3D). In aggiunta al grafene puro, esistono varietà morfologiche come le nanopiastrine di grafene (GNP), i nanofogli di grafene (GNS), l'ossido di grafene (GO) e l'ossido di grafene ridotto (rGO).

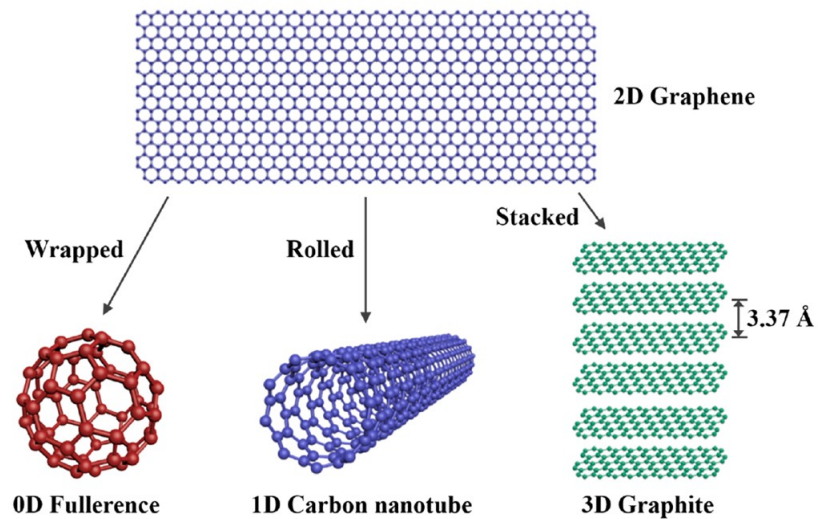


Figura 2.7: Diverse forme del grafene (17)

2.1.4.1 Ossido di Grafene

Un metodo alternativo per la produzione di grafene coinvolge l'utilizzo di un derivato altamente ossidato della grafite noto come ossido di grafite. Questo materiale conserva la struttura lamellare del grafene, ma con i vari fogli di grafene più distanziati a causa degli ingombri dei gruppi funzionali creati durante il processo (18). L'ossido di grafite viene ottenuto attraverso una procedura di ossidazione intensa della grafite, che implica il trattamento con acido solforico e nitrico concentrato e permanganato di potassio secondo il metodo Hummers (19). Questo processo genera numerosi gruppi funzionali contenenti ossigeno sui singoli strati di grafene, tra i quali i più abbondanti sono i gruppi carbonilici e carbossilici, presenti principalmente sui lati dei foglietti grafenici, insieme a quelli epossidici e ossidrilici presenti sul piano del grafene. Successivamente, l'ossido di grafite può essere esfoliato per ottenere foglietti monostrato di ossido di grafene, noto come GO, che è di colore marrone e, grazie alla presenza di numerosi gruppi funzionali, è idrofilo e facilmente solubile in acqua e altri solventi. Oltre agli atomi di carbonio e di ossigeno, l'ossido di grafene contiene un certo numero di atomi di idrogeno, presenti non solo nei gruppi funzionali ma anche sui lati dei foglietti grafenici per saturare le vacanze di legame degli atomi di carbonio che si creano durante l'esfoliazione dell'ossido di grafite.

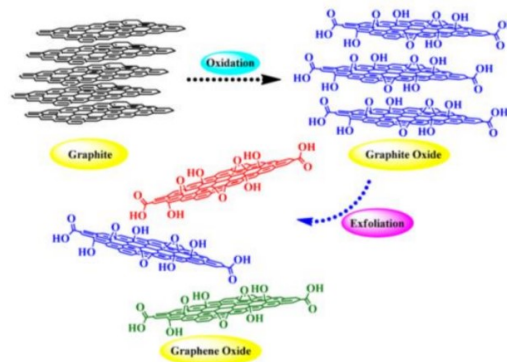


Figura 2.8: Sintesi dell'ossido di grafene a partire da grafite tramite ossidazione e successiva esfoliazione.(20)

Grazie a queste caratteristiche, i compositi basati su resina epossidica con l'ossido di grafene offrono un notevole potenziale in diverse applicazioni industriali. Questi compositi si mescolano facilmente con vari polimeri, formando nanocompositi che migliorano in modo significativo le proprietà dei polimeri di base. Tra le proprietà potenziate si includono il modulo elastico, la resistenza a trazione, la conducibilità elettrica e la stabilità termica (21,22). La struttura ibrida organico-inorganica unica dell'ossido di grafene contribuisce in modo significativo a queste miglioramenti, aprendo la strada a una vasta gamma di applicazioni industriali avanzate.

La sua elevata area superficiale consente anche a una minima quantità di grafene di influenzare in modo sostanziale le proprietà termo-meccaniche del materiale, anche di diversi ordini di grandezza. I riempitivi nanodimensionali derivanti dall'ossido di grafite mostrano elevate proprietà meccaniche, con un modulo elastico che varia da 208 GPa(23) a oltre 650 GPa(24). Inoltre, la possibilità di funzionalizzare tali particelle è di grande importanza per migliorare la loro compatibilità con la matrice polimerica.

Secondo la ricerca condotta da Hong-chuan Cao et al. (25), sostituendo il grafene puro con l'ossido di grafene (GO) all'interno della matrice, si ottiene un miglioramento significativo della connessione all'interfaccia. Questo porta a un aumento dell'energia di frattura e, inserendo il GO con la percentuale ottimale, si registra un notevole miglioramento della resistenza a trazione, del modulo di Young, della resistenza agli urti e della durezza nei materiali compositi.

Adak et al. (26) hanno esaminato gli impatti dell'aggiunta di queste nanocariche su un composito costituito da resina epossidica rinforzata con fibre di carbonio. Hanno osservato che con una specifica percentuale di rinforzo in peso, si verifica una migliore dispersione nella resina, un aumento dell'adesione tra i vari materiali costituenti, un aumento dell'energia assorbita, un incremento della resistenza a trazione, del modulo di Young, della tenacità, della resistenza a flessione e del modulo di flessione. Anche Wan et al. [19] hanno condotto studi su campio in resina epossidica rinforzata con ossido di grafene con quantità variabili dal 0,10% al 0,50% in peso ed hanno osservato un incremento della resistenza a trazione e della tenacità a frattura per i compositi GO/epossidica rispetto all'eossidica pura.

Nonostante i suoi vantaggi, il GO presenta alcuni importanti svantaggi come la sua bassa conducibilità dovuta alla presenza di numerosi gruppi funzionali dell'ossigeno e la sua scarsa stabilità termica.

2.1.4.2 *Ossido di Grafene Ridotto*

Tramite un processo di riduzione, che può avvenire in modo ultrasonico, chimico o termico, è possibile ottenere il grafene ridotto (rGO)(27). Esso rappresenta una forma alternativa del grafene ossido (GO) con una ridotta quantità di ossigeno, poiché il contenuto di ossigeno rende il GO più instabile. Il GO presenta gruppi funzionali come idrossile ed epossidico sui suoi piani basali che permettono di ottenere, se disperso all'interno della resina, un miglior legame(28).

Tuttavia affinché le nanocariche all'ossido di grafene siano più solubili in solventi organici o compatibili con i polimeri, è necessaria la funzionalizzazione (29–31), la quale permette anche di avere soluzioni più stabili ed omogenee. La funzionalizzazione può essere classificata in base al tipo di legame (Figura 2.9): covalente e non covalente.

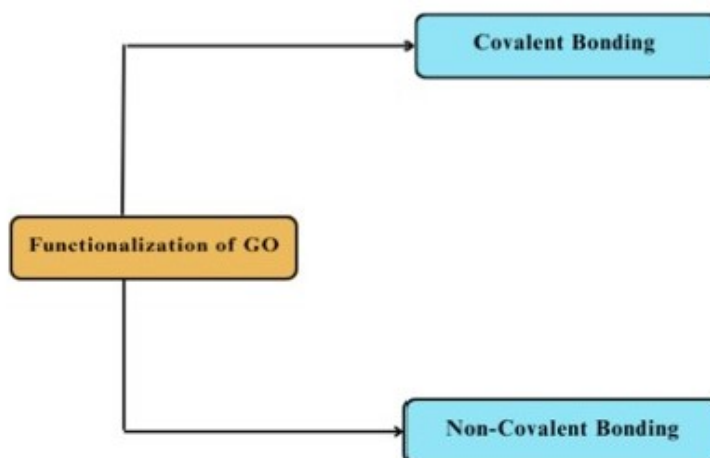


Figura 2.9: Classificazione della funzionalizzazione in base al tipo di legame (32)

Per quanto riguarda la funzionalizzazione mediante legame non covalente questo si crea fra i gruppi funzionali superficiali del GO contenenti ossigeno e dà vita a materiali compositi

più compatibili con altre piccole molecole organiche o materiali polimerici. Il GO modificato può essere ottenuto progettando reazioni chimiche includendo i gruppi: carbossilici, epossidici e idrossilici, per creare materiali compositi stabili (32–36). Un esempio di funzionalizzazione covalente è quella fluorurata, a tal proposito Husamelden et al. (37) hanno dimostrato che mediante tale funzionalizzazione l'ossido di grafene aggiunto alla resina epossidica ha portato un aumento della resistenza e del modulo di trazione e di flessione del 17%, 12,5% e 62,85% rispettivamente. La funzionalizzazione può avvenire anche attraverso l'utilizzo di ammine, in particolare Jie Fan et al. (38) hanno studiato l'effetto della funzionalizzazione delle ammine sulle proprietà meccaniche dei compositi epossidici, che porta ad un miglioramento in termini di resistenza alla trazione, allungamento rispettivamente dell'11,3% e del 22,6%. Altri studi dimostrano dei miglioramenti nelle performance del composito mediante l'utilizzo di tale funzionalizzazione (39–46).

Per quanto riguarda invece la funzionalizzazione mediante legame non covalente questo comporta la modifica del GO senza cambiamenti nelle sue proprietà intrinseche. Questo legame può essere eseguito principalmente attraverso il legame idrogeno, l'interazione π - π e le interazioni di van der Waals. Questo permette di prevenire l'eventuale formazioni di difetti e garantisce la continuità del legame fra matrice e nanocarica(47). Diversi studi dimostrano l'efficacia di tale funzionalizzazione sull'incremento delle proprietà della resina epossidica(48–50)

Considerando l'ampia panoramica sul grafene e le sue varie forme, è innegabile affermare che questo materiale rappresenti una straordinaria risorsa per migliorare significativamente le proprietà meccaniche dei compositi quando inserito in diverse configurazioni. Tuttavia, essendo un materiale innovativo di recente applicazione, presenta ancora alcune sfide non completamente risolte.

2.1.4.3 Nanotubi al Carbonio

I nanotubi al carbonio (CNT) sono allotropi del carbonio ottenuti arrotolato uno o più fogli di grafene su se stessi fino all'ottenimento di una forma cilindrica (Figura 2.7). Il diametro di tali nanocariche è compreso fra 0.7 e 30 nm mentre la lunghezza può estendersi anche di diversi millimetri, quindi dato il loro elevato rapporto fra lunghezza e diametro (dell'ordine di 10⁴) sono considerati nanostrutture unidimensionali.

I nanotubi presentano un'elevata resistenza (di circa 10-100 volte superiore rispetto agli acciai più resistenti) e un modulo elastico superiore a 1TPa (51). Le loro capacità li rendono utilizzabili in una vasta gamma di applicazioni nel campo della nanotecnologia, dispositivi elettronici, ottici e in altri settori scientifici.

Essi si possono presentare sottoforma di 2 diverse tipologie (52):

- Single-walled nanotubes (SWNTs)(Figura 2.10.a), ovvero un singolo foglio di grafene arrotolato su sé stesso. Esso presenta le seguenti caratteristiche:
 - Diametro compreso tra 0,5 e 10 nm (in media 2 nm);
 - Elevato rapporto lunghezza-diametro (dell'ordine di 10⁴ – 10⁵);
 - Struttura pura ed omogenea, con pochi difetti;
 - Difficile da realizzare - costo elevato.
- Multi-walled nanotubes (MWNTs) (Figura 2.10.b), ovvero l'avvolgimento coassiale di due o più fogli di grafene. Questi sono caratterizzati da:
 - Diametro di qualche decina di nanometri
 - Facilità di realizzazione

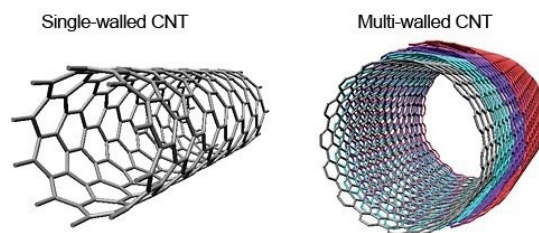


Figura 2.10: Rappresentazione 3D di a) SWCNT e b) MWCNT (53)

La capacità di un corpo di resistere alle sollecitazioni meccaniche è influenzata da diversi fattori, soprattutto dalla resistenza dei legami atomici e dall'assenza di difetti nella struttura reticolare. Affinché un nanotubo di carbonio (CNT) si rompa, è necessario vincere la forza dei legami carbonio-carbonio che lo costituiscono. La resistenza a trazione di un singolo nanotubo a parete singola, privo di difetti, è paragonabile al valore teorico corrispondente al legame carbonio-carbonio, stimato nell'ordine dei terapascal (TPa). Una fibra sintetica composta da nanotubi di carbonio potrebbe quindi essere la più resistente mai creata, con una resistenza a trazione idealmente 100 volte superiore a quella di una barra di acciaio, ma con un peso sei volte inferiore(53). Secondo quanto riportato da Lourie e Wagner, utilizzando la spettroscopia Raman, il modulo elastico delle due tipologie menzionate è rispettivamente di 2.8-3.6 TPa e 1.7-2.4 TPa (54). D'altro canto, gli studi condotti da Yu et al. hanno misurato, attraverso la microscopia elettronica a scansione (SEM), una resistenza a trazione per i nanotubi di parete multipla (MWNTs) compresa tra 11 e 63 GPa (55), mentre la resistenza a frattura dei nanotubi di parete singola (SWNT) è di 30 GPa.

Nelle reali condizioni operative, le proprietà meccaniche dipendono dalle interazioni che intercorrono fra i nanotubi di carbonio e la matrice circostante che ne vincolano il potenziamento. Tuttavia, la loro eccezionale resistenza e flessibilità, li rende un'alternativa all'utilizzo delle fibre di rinforzo nei materiali compositi ad alte prestazioni, surclassando le consuete fibre di carbonio, Kevlar o vetro. Nel campo dei nanomateriali e, in particolare, dei nanocompositi polimerici, l'utilizzo di nanotubi di carbonio come agenti di rinforzo dispersi nella fase continua consente l'ottenimento di nuove funzionalità e applicazioni(56). Gli studi di M. Sánchez et al. (57) mostrarono che con un'aggiunta in piccole percentuali di nanotubi all'interno di una matrice epossidica (0.1%) la resistenza massima del composito aumenta fino al 10%. Bekyarova E. et al. (58) studiarono i compositi multiscala a matrice epossidica con fibre di carbonio, con la matrice nanocaricata mediante un contenuto dello 0.25% di MWNTs i quali riportano un miglioramento del 30% della resistenza al taglio interlaminare rispetto allo stesso composito non nanocaricato. Mentre i risultati dello studio di Jain V. et al. (59) indicano che la dispersione dello 0.3% in peso di CNT porta ad un miglioramento della resistenza ultima a trazione (UTS) e la resistenza al taglio interlaminare (ILSS) rispettivamente del 17% e del 28% grazie a un miglioramento della stabilità dell'interfaccia

con l'aggiunta di tali nanoriempitivi. Questi "nanoriempitivi", oltre a potenziare le proprietà meccaniche come agenti di rinforzo, permettono anche di migliorare le caratteristiche elettriche, termiche e magnetiche, successivamente trasferite alla matrice polimerica.

Anche nel caso dei nanotubi al carbonio la funzionalizzazione svolge un ruolo importante per massimizzarne l'adesione della nanocarica con la matrice e quindi innalzando le proprietà meccaniche del composito finale. Esistono diversi metodi di funzionalizzazioni per queste nanocariche, fra cui: fluorurazione, amminazione, funzionalizzazione tramite ozono(60). Inoltre i MWCNT sono più economici rispetto all'ossido di grafene e mantengono prestazioni elevate dopo le modifiche effettuate. (61,62)

Zhu et al. (63) hanno studiato l'effetto dei nanotubi di carbonio a parete singola funzionalizzati mediante fluorurati (F-SWCNT) dispersi all'interno di una resina epossidica e hanno riscontrato che il modulo di Young e il carico di rottura a trazione aumentavano rispettivamente del 30% e del 18% con un contenuto dell'1,0% in peso di F-SWCNT, rispetto al composito con i nanotubi non funzionalizzati. Gojny et al.(6) hanno studiato l'effetto dei nanotubi di carbonio a doppia parete ammino-funzionali (DWCNT) dispersi all'1,0% all'interno di una resina epossidica e hanno scoperto che il modulo di Young, la tenacità alla frattura e la resistenza alla trazione aumentano rispettivamente del 7%, 26% e 1,6%, rispetto al composito con i nanotubi non funzionalizzati. Tang et al. (60) hanno utilizzato nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) funzionalizzati con ozono dispersi allo 0.5% all'interno della resina epossidica e hanno scoperto che la tenacità alla frattura e la resistenza alla trazione sono aumentate rispettivamente del 52% e del 23%, per la resina epossidica con lo 0,5% in peso di MWCNT funzionalizzati con ozono con un piccolo aumento del 3% nel modulo elastico.

2.1.5 *Metodi di dispersione*

La preparazione dei compositi polimerici nanocaricati è un processo complicato a causa all'inclinazione delle nanocariche che hanno ad aggregarsi a causa delle forze interparticellari di van der Waals, forze capillari e interazioni elettrostatiche, al fine di ridurre il contenuto di energia libera di superficie. Un requisito essenziale è la dispersione singola delle nanoparticelle nella matrice polimerica. Pertanto, la fase preparativa di un nanocomposito è un aspetto cruciale, in quanto piccole differenze nella preparazione possono influenzare significativamente le proprietà del composito finale e attualmente sono pochi i metodi disponibili per la preparazione di nanocompositi polimerici. Nel campo dei termoindurenti, l'effetto della presenza della nanocarica e del suo trattamento superficiale sulla reazione di polimerizzazione è particolarmente rilevante.

La distribuzione delle nanocariche si riferisce all'omogeneità di esse in tutto il campione, mentre la dispersione delle nanocariche descrive il livello di agglomerazione. La Figura 2.11 illustra schematicamente gli stati di dispersione e distribuzione delle nanocariche:

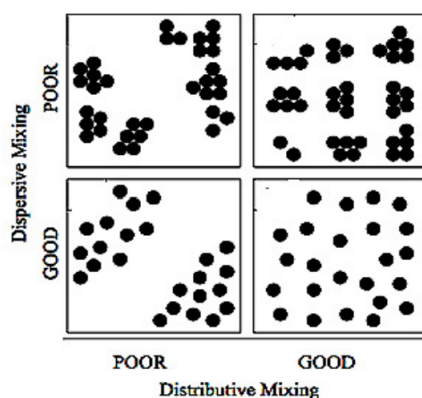


Figura 2.11: Schema di dispersione e distribuzione delle nanocariche all'interno di un nanocomposito(64)

Senza una dispersione e distribuzione adeguate, l'ampia area superficiale delle nanocariche, responsabile delle loro proprietà uniche, non verrà resa disponibile, e gli aggregati possono agire come difetti, compromettendo le proprietà del composito finale.

Per creare i nanocompositi, possono essere impiegate diverse tecniche di dispersione, che possono essere utilizzate sia singolarmente che in combinazione, tra cui miscelazione meccanica, sonicazione, e miscelazione tramite solventi. La prima tecnica consiste nella dispersione delle nanocariche attraverso dispositivi meccanici come frantoi o mulini, la seconda si basa sull'uso di ultrasuoni ad alta frequenza, mentre la terza fa uso di un solvente, compatibile con la matrice, in cui le nanocariche vengono disperse, che poi verrà opportunamente rimosso.

2.2 Metodi per la valutazione della sostenibilità ambientale ed economica

Data la crescente consapevolezza sull'importanza della protezione ambientale da parte di aziende e consumatori dovuta all'aumento dei problemi legati all'inquinamento, è stata effettuata una valutazione degli impatti ambientali ed economici dovuta all'inserimento delle nanocariche all'interno dei materiali compositi.

Per effettuare queste analisi sono stati utilizzati gli strumenti del Life Cycle Thinking (LCT), che permettono di avere una visione più completa dell'impatto di un prodotto, processo o servizio considerando gli impatti generati durante l'intero ciclo di vita.

In particolare, sono state utilizzate due metodologie specifiche basate su LCT che sono:

- il Life Cycle Assessment (LCA),
- il Life Cycle Costing (LCC),

che valutano rispettivamente l'impatto ambientale ed economico.

Per quanto riguarda la metodologia LCA questa permette di valutare l'impatto ambientale di un prodotto lungo il suo intero ciclo di vita, attraverso un approccio "from

cradle to grave” ovvero dalla materia prima fino allo smaltimento, o “from cradle to gate” ovvero considerando la sola fase di produzione trascurando la fase d’uso e il fine vita.

Questa analisi, facendo riferimento alla normativa UNI EN ISO 14040, segue 4 step fondamentali:

1. Definizione dell'obiettivo e dello scopo;
2. Analisi dell'inventario del ciclo di vita (LCI);
3. Valutazione dell'impatto (LCIA);
4. Interpretazione dei risultati.

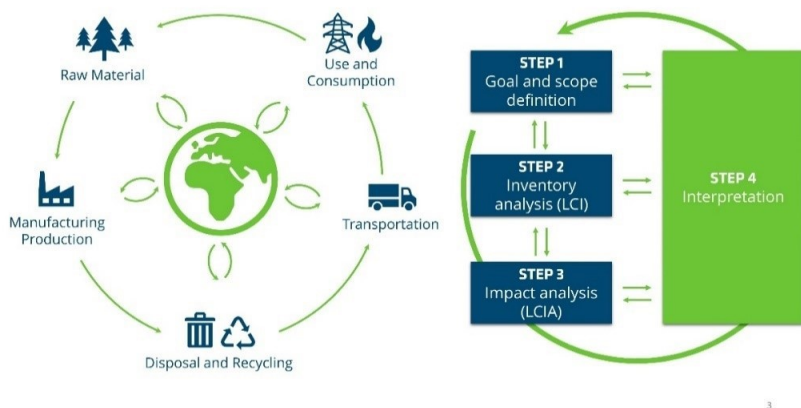


Figura 2.12: Analisi LCA e fasi

Per quanto riguarda la prima fase di “definizione dell’obiettivo e dello scopo”, vengono definiti:

- **Obiettivo:** l’obiettivo dell’analisi del ciclo di vita, ovvero vengono definite la motivazione per cui viene effettuata l’analisi e le domande specifiche a cui si vuole rispondere;
- **Unità funzionale:** corrisponde alla misura di riferimento rappresentante la quantità di prodotto che si considera nell’analisi.

- Campo di applicazione: definisce i limiti dell'analisi, indicando le fasi specifiche del ciclo di vita prese in considerazione o escluse per effettuare l'analisi (processi di produzione, l'utilizzo di una risorsa o di un prodotto dall'estrazione delle materie prime alla fine vita utile)
- Confine del sistema: che indica i limiti fisici e logici dell'analisi. Definendo processi e flussi di materiali che saranno inclusi o meno nell'analisi
- Database di riferimento: per ottenere i dati relativi agli impatti delle diverse fasi del ciclo, ad esempio su emissioni, consumi di energia e consumo di risorse utili per l'analisi.

La seconda fase riguarda l' "Analisi dell'inventario del ciclo di vita" in cui vengono raccolti, quantificati e valutati tutti i dati relativi alle materie prime, all'energia, alle emissioni del ciclo di vita del prodotto/processo considerato. Questa fase sarà la base delle fasi successive dell'analisi e la qualità dei dati influenzerà l'accuratezza dei risultati.

La terza fase di "impact assessment" in cui vengono associati attraverso l'utilizzo di appositi software i dati dell'inventario alle specifiche categorie di impatto e indicatori di categoria.

Infine vi è la fase di "interpretazione dei risultati" utile per comprendere l'impatto complessivo di un prodotto/processo traducendo i dati raccolti in informazioni significative.

In questo contesto, il Global Warming Potential (GWP) è un metodo utilizzato per valutare e misurare gli impatti in termini di emissioni di gas serra. Questo metodo considera l'effetto termico di ciascun gas serra come un multiplo dell'effetto termico causato dalla stessa quantità di anidride carbonica (CO₂), pertanto tali impatti vengono espressi in termini di CO₂ equivalente. In questo modo è possibile comprendere meglio l'entità dell'impatto climatico associato a un determinato prodotto o processo, identificando le fasi del ciclo di vita che contribuiscono maggiormente alle emissioni di gas serra, permettendo di concentrarsi su strategie per ridurre l'impatto, ad esempio ottimizzando i processi produttivi o sostituendo materiali con minori emissioni di gas serra.

L'analisi LCC invece è un approccio utilizzato per valutare e comprendere i costi associati a un determinato prodotto per l'intero ciclo di vita, considerando i costi non solo riguardanti la fase iniziale di acquisizione o sviluppo, ma anche dell'intera durata del ciclo di vita. Le fasi principali di tale analisi includono l'identificazione e la valutazione dei costi in ciascuna fase del ciclo di vita, la standardizzazione dei dati e dei metodi di valutazione, e l'interpretazione dei risultati per supportare le decisioni aziendali e di investimento.

Capitolo 3 Tecnologie di fabbricazione dei materiali compositi

I processi produttivi che possono essere utilizzati per realizzare manufatti in composito sono molteplici e la loro scelta risulta importante poiché andrà poi ad influire sulle proprietà finali del manufatto.

Questi processi possono essere di tipo "lay-up" o "processi di laminazione", che si basano sulla sovrapposizione di strati (lamine) su uno stampo fino a ottenere lo spessore desiderato, formando così il laminato che successivamente sarà modellato. Si tratta di un approccio di produzione additiva.

Una variante per ottenere parti in materiale composito è basata sulla deposizione a spruzzo di fibre discontinue sullo stampo ("spray-up"). In questo caso, il rinforzo discontinuo viene spruzzato sullo stampo insieme alla resina e al catalizzatore. Poiché le fibre sono corte e si dispongono in modo casuale, questa tecnica offre proprietà isotrope, ma le prestazioni sono inferiori rispetto ai processi di "lay-up".

I metodi di fabbricazione si suddividono in tecnologie a stampo aperto e a stampo chiuso. Le lamine di composito da depositare possono essere secche o preimpregnate ("prepreg"). Nel caso delle lamine preimpregnate, il processo di sovrapposizione viene chiamato "dry lay-up", mentre nel caso di lamine secche, il processo è denominato "wet lay-up".

Il dry lay-up consente un controllo più preciso del volume di resina, migliorando le proprietà meccaniche del materiale finale. Tuttavia, l'uso di prepreg presenta alcuni problemi, tra cui un aumento dei costi e una minore flessibilità nella formazione di forme complesse. Il wet lay-up, sebbene comporti prestazioni inferiori, offre vantaggi in termini di costo.

Le principali tecnologie a stampo aperto includono la laminazione manuale, la laminazione di preimpregnati, e il Filament Winding (avvolgimento di fili). Quest'ultimo processo permette di ottenere elevate proprietà meccaniche e riproducibilità.

L'Automated Tape Laying (ATL) e l'Automated Fiber Placement (AFP) sono tecnologie automatizzate che utilizzano preimpregnati per ottenere parti con elevate proprietà meccaniche, ma richiedono l'uso di autoclavi, aumentando i costi. Al contrario, il Filament Winding, che non richiede autoclavi, è meno costoso ma offre proprietà meccaniche inferiori.

Le tecnologie a stampo chiuso includono lo stampaggio a trasferimento di resina (RTM) e la pultrusione. Il RTM prevede la deposizione di fibre secche su uno stampo, seguita dall'iniezione di resina sotto pressione per favorire l'impregnazione. La pultrusione coinvolge il passaggio dei fasci di fibre attraverso una filiera, ottenendo un rinforzo fibroso continuo.

Un altro processo utilizzato per fabbricare i laminati compositi si basa sull'infusione liquida, mediante la quale la matrice viene riscaldata per ridurre la viscosità e, attraverso una pompa da vuoto, viene fatta fluire attraverso il rinforzo fibroso, opportunamente disposto su uno stampo chiuso in un sacco da vuoto.

Al fine di facilitare l'impregnazione e accelerare il processo, viene posizionata una griglia ad alta permeabilità sopra il laminato, in questo modo viene uniformato e accelerato il flusso di resina, limitando la possibilità di formazione di vuoti o zone secche.

Una volta completato il processo di impregnazione, il materiale composito viene posto in un autoclave per consentire la solidificazione della resina sotto pressione.

Ultimamente nel campo dei processi di produzione dei materiali compositi si sta diffondendo sempre di più l'utilizzo dell'additive manufacturing (AM). L'AM fa parte della famiglia di tecnologie di produzione che si basano sulla stratificazione progressiva di materiale su piani paralleli e perpendicolari ad un asse Z, al fine di ottenere un oggetto tridimensionale tangibile. Questo processo, a differenza delle tecnologie tradizionali, permette di avere nuove opportunità e vantaggi fra cui:

- Riduzione degli sprechi grazie alla possibilità di depositare il materiale solo dove è necessario
- Personalizzazione del prodotto in base alle richieste del cliente
- Libertà di progettazione per creare forme più complesse senza aumentare la complessità produttiva
- Elevata complessità senza costi aggiuntivi poiché la produzione è basata sui dati digitali del modello CAD senza bisogno di progettare stampi o lavorazioni.
- Riduzione del tempo di produzione.

Nel capitolo successivo verranno descritte le principali tecnologie AM per la produzione di manufatti in composito

3.1 L'Additive Manufacturing dei materiali compositi

L'additive manufacturing è una tecnologia sempre più utilizzata poiché permette di realizzare manufatti depositando strato dopo strato il materiale definito all'interno di un file di progettazione assistita dal calcolatore (CAD). La progettazione di tale componente viene effettuata attraverso un'ottimizzazione topologica, cioè inizialmente vengono analizzate le prestazioni richieste al componente, poi vengono valutati gli sforzi, le tensioni e altri fattori che influenzano le sue proprietà per poi depositare e posizionare il materiale solo nelle zone sollecitate. Questo permette di ridurre al minimo il peso del manufatto, mantenendone elevate le prestazioni. (Figura 3.1)

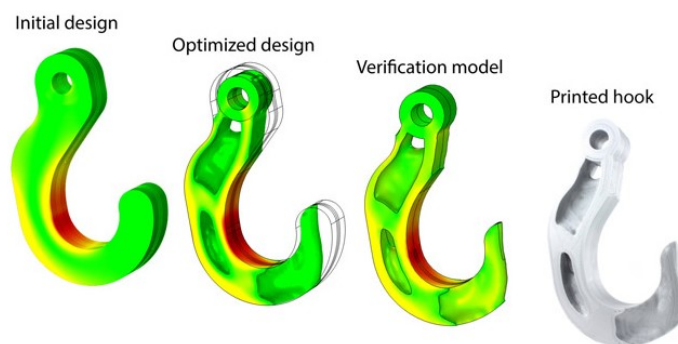


Figura 3.1: Esempio di ottimizzazione topologica di un pezzo realizzato mediante AM

Questo processo permette quindi di realizzare parti complesse con tempi di ciclo e costi inferiori rispetto ai processi di produzione tradizionali, permettendo alle industrie di produrre più rapidamente i prodotti e di soddisfare prontamente le esigenze dei clienti ottenendo così un vantaggio competitivo sul mercato. (65–70)

Tale approccio è particolarmente vantaggioso in settori che richiedono componenti leggeri e ad alte prestazioni, come l'aerospaziale, l'automotive e le attrezzature sportive.

In particolare tale tecnologia si sta sviluppando anche per la stampa di materiali compositi. Sono presenti diverse tecniche per la stampa 3D di questi materiali, fra cui:

- Fused Filament Fabrication (FFF)
- Stereolithography (SLA) e Digital Light Processing (DLP)
- Powder Bed Fusion (PBF), che include processi come la Selective laser Sintering (SLS) e Multi Jet Fusion (MJF)
- Directed Energy Deposition (DED):

Fra queste, la tecnologia più diffusa è la FFF (Fused Filament Fabrication), impiegata in diversi settori nel campo della modellazione, prototipazione e produzione. Questo processo è stato introdotto sul commercio all'inizio degli anni '90 da Stratasys Inc., USA(71,72).

Il processo di estrusione FFF prevede l'utilizzo di un filamento termoplastico, che viene depositato strato dopo strato su un piatto di stampa riscaldato per creare il manufatto finale (Figura 3.2).

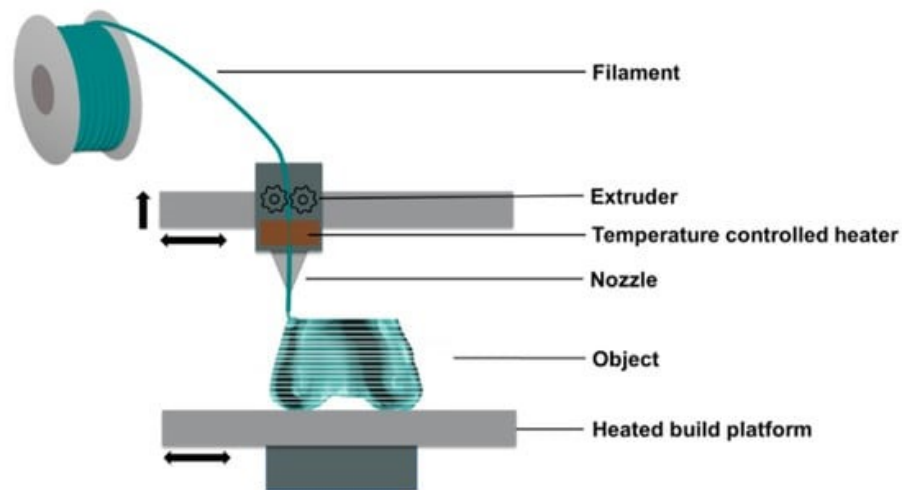


Figura 3.2: Schema di stampa FFF

Il materiale iniziale è costituito da un filamento termoplastico avvolto all'interno di una bobina. Il filamento viene fatto passare all'interno di un sistema di rulli che spingono il filamento termoplastico all'interno dell'estrusore. L'estrusore verrà riscaldato attraverso delle resistenze fino a raggiungere la temperatura calibrata per ammorbidire il materiale, mentre la pressione di estrusione è generata dalla parte di filamento spinta dal movimento meccanico indotto dalla rotazione della bobina. Per garantire un flusso costante del materiale (in termini di velocità e diametro del filamento), la pressione di estrusione e la velocità della testa di stampa nel piano devono rimanere il più stabili possibile durante l'intero processo di stampa. All'interno dell'estrusore, il filamento viene portato a temperature elevate per ottenere una viscosità che consenta l'estrusione attraverso una boccia. Il materiale, ora allo stato viscoso, viene depositato sul piatto di stampa (la piattaforma di costruzione), anch'esso mantenuto ad una determinata temperatura, seguendo la geometria delineata dal movimento della testa di stampa (ugello). Successivamente, il materiale viene lasciato raffreddare, consentendo la rimozione della parte dalla piattaforma di costruzione. Se necessario, si procede alla rimozione dei supporti eventualmente generati in base alla geometria della parte. I supporti possono essere realizzati con lo stesso materiale del modello e, per agevolarne la rimozione

manuale, si prevede uno spazio tra lo strato del supporto e il modello. Alternativamente, i supporti possono essere generati con un secondo estrusore, utilizzando un materiale idrosolubile che consente la dissoluzione dei supporti immergendo l'intera parte in un bagno di sali specifici.

Questi sistemi possono essere configurati per produrre parti ad alta precisione, con spessori di strato anche inferiori a 0,1 mm, oppure parti con dettagli più grossolani, con spessori di strato che possono raggiungere i 10 mm. È possibile realizzare componenti di dimensioni considerevoli, fino a diversi metri, utilizzando materiali termoplastici.

Alcuni dei comuni materiali termoplastici impiegati in questo processo includono (73):

- ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene): caratterizzato da elevate resistenza e duttilità. È spesso utilizzato per la produzione di parti robuste e leggere.
- PLA (Polylactic Acid): un materiale biodegradabile derivato da risorse naturali come canna da zucchero o mais
- PETG (Polyethylene Terephthalate Glycol): una variante del PET che offre una maggiore resistenza agli urti rispetto al PLA ed è resistente agli agenti atmosferici.
- Nylon (o poliammide): flessibile, resistente e durabile nel tempo.

Nonostante la sua elevata versatilità e convenienza questa tecnologia presenta delle limitazioni sulle proprietà meccaniche ottenibili, infatti, anche utilizzando termoplastiche rinforzate o tecnopolimeri (come poliammide (PA) o PEEK), è difficile raggiungere una resistenza a trazione superiore a 100 MPa (74).

Un metodo per rinforzare il filamento di stampa 3D è creare un composito aggiungendo fibre di carbonio corte (75). In questo modo, è possibile aumentare le prestazioni dei componenti stampati in 3D, raggiungendo anche resistenze a trazione superiori a 150 MPa. Tuttavia, questi valori non sono sufficienti per settori industriali in cui sono richieste prestazioni elevate.

Un'altra possibilità per ottenere prestazioni molto più elevate è realizzare un composito stampato in 3D mediante l'utilizzo di fibre continue (76,77). In tale contesto lo studio

condotto da Dul et al. (78) hanno evidenziato che i campioni stampati in poliammide rinforzata con fibre continue di carbonio (PA/CF) hanno raggiunto prestazioni a trazione superiori del 34% in resistenza e del 147% in rigidità rispetto alla PA pura. A flessione invece hanno riscontrato un aumento di resistenza e rigidità del 29% e del 140%, rispettivamente.

L'utilizzo di fibre continue in queste tecnologie ha ricevuto una notevole attenzione, con lo sviluppo di numerosi prototipi di successo e stampanti commerciali (79–81). Dato l'interesse crescente nella stampa 3D di materiali compositi a fibre continue, si è registrato un aumento significativo delle tecnologie impiegate negli ultimi anni (82). Attualmente, non esiste una classificazione formale delle tecniche di stampa di compositi a fibra lunga. Tuttavia, è possibile classificare i processi in base alla modalità con cui la fibra e la matrice vengono convogliate verso la testa di stampa e come vengono depositate (83,84). In particolare, le principali tecnologie sono (85):

- Impregnazione in-situ
- Co-estrusione con towpreg
- Estrusione di towpreg
- Consolidazione in-situ
- Impregnazione in-line

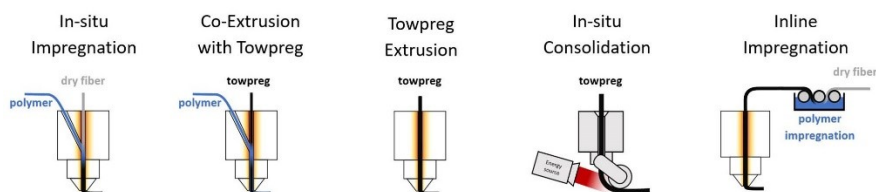


Figura 3.3: Principali tecniche di stampa 3D di compositi a fibra lunga (85)

Nelle tecnologie di impregnazione in situ, le fibre secche vengono spinte attraverso la testa di stampa e la matrice viene iniettata attraverso uno o più ingressi durante la deposizione, utilizzando un processo di co-estrusione. In questo modo la fibra viene impregnata in situ prima di essere depositata.

Altre due tecnologie esistenti sono l'impregnazione in linea e la consolidazione in situ. Nella prima, la fibra viene impregnata mentre viene spinta attraverso la testa di stampa. Nella seconda, un filamento termoplastico (towpreg) viene consolidato in situ da un rullo in pressione durante la deposizione, mentre una fonte di calore esterna facilita la polimerizzazione. Quando il filamento preimpregnato viene riscaldato direttamente ed estruso attraverso la testa di stampa, si parla di estrusione di towpreg (86). Un'altra tecnica è la co-estrazione di towpreg. In questo caso, invece della fibra secca, viene utilizzato un sottile filamento towpreg/preimpregnato, riscaldato e co-estruso insieme alla matrice. Se la matrice del towpreg è la stessa della matrice di co-estrazione, si ottiene un composito a matrice singola e, se la matrice del filamento è un termoplastico, l'approccio è definito come compositi termoplastici rinforzati con fibre continue (81,87). Al contrario, si parla di composito a doppia matrice quando la resina utilizzata per la fabbricazione del towpreg è diversa dalla resina utilizzata per la co-estrazione (88–90). Con questa nuova tecnologia, è possibile sfruttare le proprietà delle due tipologie di matrici.

Capitolo 4 Strutture reticolari Isogrid

Al giorno d'oggi le applicazioni avanzate nell'ambito dell'ingegneria richiedono l'utilizzo di materiali e strutture sempre più sofisticati, come ad esempio, nel settore dei trasporti, è essenziale che i componenti siano robusti per affrontare sollecitazioni intense, ma allo stesso tempo leggeri per ridurre i consumi e le emissioni.

In questo ambito stanno assumendo un'importanza sempre maggiore le strutture isogrid,

4.1 Cosa sono le strutture isogrid

Le isogrid sono strutture caratterizzate da un reticolo geometrico con una disposizione regolare degli elementi strutturali, come riportato schematicamente in Figura 4.1

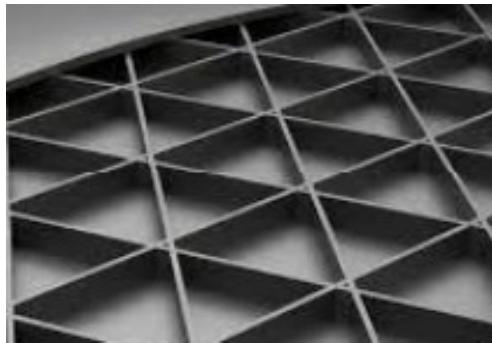


Figura 4.1: Schema struttura isogrid

Questo design offre vantaggi significativi in termini di peso e di resistenza strutturale, inoltre l'organizzazione geometrica permette di utilizzare in modo efficiente i materiali strutturali, riducendo gli sprechi e ottimizzando le prestazioni e semplifica il processo di produzione, riducendo i tempi di stampa e contribuendo a ridurre i costi di manodopera e dei materiali. Inoltre queste strutture permettono di essere adattate a diverse forme e dimensioni, offrendo una flessibilità di design. Un parametro importante da cui dipendono le proprietà meccaniche di tali strutture è la densità di riempimento.

4.2 Meccanica delle isogrid

Gli elementi principali di una struttura isogrid sono i longheroni (o travi principali) e le diagonali. I longheroni sono disposti lungo i bordi della griglia, mentre le diagonali collegano i nodi formando una griglia geometrica. Questa disposizione contribuisce a distribuire in maniera equilibrata il carico su tutti gli elementi strutturali, garantendo che ogni componente della griglia contribuisca in modo equo alla resistenza complessiva. Grazie a questo approccio viene ottimizzata l'efficienza strutturale.

I punti in cui si intersecano i longheroni e le diagonali vengono definiti nodi. La loro progettazione è un aspetto importante per garantire la corretta e robusta connessione per trasferire adeguatamente i carichi attraverso la struttura.

Grazie a questa struttura le isogrid un'elevata resistenza alla compressione e verranno pertanto esaminate attraverso test di instabilità noti come test di Buckling, dove l'instabilità rappresenta il fenomeno che si manifesta quando si raggiunge il carico critico. Questo può causare l'inflessione dell'intera struttura (Buckling Globale) o l'inflessione di singole costole (Buckling Locale). Questa diversa modalità di rottura è legata ai parametri geometrici della struttura isogrid, come l'altezza della cella, la larghezza e l'altezza della costola, il suo spessore.

Ad esempio, quando le strutture sono sottili, potrebbe prevalere il fenomeno del buckling globale prima che le tensioni interne raggiungano il punto di cedimento. Invece per quanto riguarda il buckling locale, questo si andrà a verificare quando lo spessore complessivo della struttura sarà elevato ma presenta spessori della costola del reticolo molto sottili.

4.3 Additive Manufacturing delle strutture isogrid

Le strutture isogrid sono state sviluppate dalla McDonnell-Douglas Corporation negli anni '60. Venivano inizialmente ottenute a partire da un unico pezzo in lega di alluminio mediante tecnologie sottrattive e venivano utilizzate in diversi aeromobili (73). Purtroppo, la produzione di strutture isogrid in lega di alluminio era un processo costoso, caratterizzato sia da tempi di produzione lunghi che da una grande quantità di spreco di materiale. Recentemente, la diffusione di CFRP, realizzati mediante un approccio di produzione additiva, ha portato allo sviluppo di strutture isogrid in materiale composito, caratterizzate da prestazioni superiori rispetto a quelle fornite dalle strutture isogrid in leghe di alluminio (91).

In tale ambito, la stampa 3D FFF rappresenta un valido metodo per la produzione di strutture isogrid in CFRP, specialmente quando la riduzione del tempo e dei costi di produzione è predominante. Tuttavia, in letteratura questo argomento non è stato ancora sufficientemente indagato.

Grazie all'innovativa tecnologia additiva introdotta da Anisoprint, in questo studio verranno realizzate mediante co-estrusione strutture isogrid utilizzando compositi bicomponenti in fibra lunga di carbonio e matrice termoplastica.

Capitolo 5 Materiali e procedure sperimentali

5.1 Compositi in resina epossidica nanocaricata con GO

Il primo studio è stato effettuato su una resina termoindurente nanocaricata all'ossido di grafene per analizzare l'effetto rinforzante apportato dalla nanocarica confrontandolo con le caratteristiche meccaniche della resina pura.

5.1.1 Materiale

Il materiale analizzato in questo studio è una resina polimerica epossidica poiché è caratterizzata da elevate proprietà meccaniche rispetto ad altri tipi di resine.

Nello specifico è stata utilizzata una resina epossidica di tipo SR 1660 fornita dall'azienda Sicomin che è stata miscelata con un catalizzatore di tipo SD 2630. Si ottiene così un sistema epossidico bicomponente che permette di ottenere parti o utensili che possono raggiungere temperature di esercizio fino a 160°C.

Tale combinazione permette di ottenere una buona resistenza chimica, resistenza all'ossidazione e un basso picco esotermico.

Nella tabella seguente vengono mostrate le proprietà relative a tale combinazione resina-catalizzatore:

Tabella 5.1: Proprietà meccaniche della miscela resina epossidica SR 1660 con indurente SD 2630

SR 1660/SD 2630	E [MPa]	σ_{max} [MPa]	$\epsilon_{\sigma_{max}}$ [%]	σ_r [MPa]	ϵ_r [%]
Flexural Properties	3100	130	6.5	-	7.7
Tensile Properties	3100	85	4.7	85	4.7

Per aumentare le proprietà meccaniche di tale sistema resina-indurente, viene introdotto e opportunamente disperso l'ossido di grafene sottoforma di fiocchi, di dimensioni 2.80 - 4.69 - 7.25 micrometri.

In particolare sono state disperse due differenti tipologie di fiocchi di grafene:

- Tipologia A (GO-A);
- Tipologia C (GO-C).

Queste due tipologie di GO hanno portato alla realizzazione di 2 nanocompositi epossidici diversi:

- Epoxy/GO-A
- Epoxy/GO-C

Queste 2 tipologie di GO differiscono in base a:

- numero di strati da cui il fiocco è costituito;
- grado di riduzione.

Per quanto riguarda il numero di strati, la tipologia di fiocchi GO-A ne presenta un numero superiore rispetto alla tipologia GO-C. Per tale motivo la GO-A viene definita multi-layer mentre GO-C few-layer;

Inoltre GO-A presenta un rapporto Carbonio-Ossigeno, quindi un grado di riduzione, più elevato rispetto a GO-C.

Entrambe le tipologie di fiocchi di GO sono state ottenute mediante un processo di sintesi chimica di tipo bottom-up in cui vengono utilizzate due miscele di partenza diverse, usando una selezione di prodotti chimici diversi, pertanto sono state sottoposte a rampe termiche e a trattamenti termici diversi per ottenere diversi gradi di riduzione.

Per disperdere tali nanocariche all'interno della resina sono stati utilizzati dei sistemi di miscele ultrasonici a bagno o a punta a seconda della quantità e della tipologia di grafene disperso.

Queste nanocariche sono state disperse all'interno del sistema epossidico a basse percentuali per evitare possibili problemi di agglomerazioni delle stesse a causa delle forze di Van der Waals che si andrebbero ad instaurare fra le nanocariche avvicinandole l'una all'altra.

In particolare sono state analizzate le percentuali di contenuto di grafene di:

- 0.2% (Epoxy/0.2%GO)
- 0.45% (Epoxy/0.45%GO)
- 0.7% (Epoxy/0.7%GO)
- 1.4% (Epoxy/1.4%GO)
- 2% (Epoxy/2%GO)
- 3% (Epoxy/3%GO)

sia per GO-A che GO-C. Queste saranno poi confrontate con la resina pura non nanocaricata (Epoxy/0%GO).

Per ogni condizione sono stati quindi realizzati 10 provini per effettuare più prove della stessa tipologia di provino, garantendo così la ripetibilità dei risultati. Pertanto, per la realizzazione di tali provini è stato effettuato un degasaggio ponendo sottovuoto la resina, prima di colare tale sistema matrice-nanocarica negli opportuni stampi.

Inoltre l'aggiunta di nanocariche di ossido di grafene conferisce una pigmentazione più scura al materiale, come si può osservare dalla Figura 5.1 che mostra un provino in resina pura (Figura 5.1. **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**a) e un provino rinforzato con l'ossido di grafene (Figura 5.1.b).



Figura 5.1: Provini realizzati in resina pura (a) e in resina rinforzata con GO (b)

Il sistema così ottenuto verrà sottoposto a un processo di polimerizzazione in forno seguendo il seguente ciclo:

- 48h a temperatura ambiente;
- 16h a 60 °C;
- 6h a 100 °C in forno.

5.1.2 Prove di flessione

Per studiare gli effetti del nanorinforzo del GO sulle proprietà flessionali della resina epossidica SR 1660/SD 2630, i provini ottenuti disperdendo diverse percentuali di GO-C e GO-A sono stati sottoposti a test di piegatura in aria a 3 punti a temperatura ambiente fino al raggiungimento della rottura del provino stesso, seguendo la normativa ASTM D790-17 international standard. I risultati così ottenuti sono stati successivamente confrontati con quelli relativi alla resina non nanocaricata.

Pertanto, sono stati ricavati dei provini rettangolari di dimensioni: 110 mm in lunghezza, 10 mm in larghezza e 4 mm di spessore, nei range dei valori imposti nella norma ASTM D790-17 come mostrato dalla Figura 5.2.

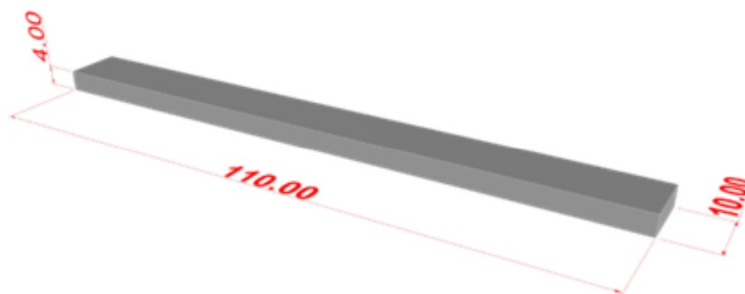


Figura 5.2: Dimensioni provini analizzati

Queste grandezze sono state misurate di volta in volta utilizzando un micrometro: per la misura del valore della larghezza è stata effettuata, per ogni singolo provino di ogni lotto, una media di 3 misure, mentre per lo spessore si è fatta una media di 9 misurazioni.

Le prove sperimentali sono state eseguite mediante l'utilizzo della macchina di prova universale MTS 810 (Material Test System) riportata in Figura 5.3. Essa è caratterizzata da una capacità di carico massima di 250 kN e da uno spostamento massimo della traversa di 100 mm. Questa macchina ha un'elevata versatilità, in quanto cambiando solo l'attrezzatura si possono effettuare differenti prove (prove di trazione, di compressione, di formabilità e di piegatura). Per tale studio è stata utilizzata una cella di carico da 25kN.



Figura 5.3: Macchina di prova universale (MTS)

Inoltre la macchina è dotata di un forno a resistenza o a induzione per eseguire prove ad una temperatura diversa dalla temperatura ambiente come mostrato in Figura 5.4.

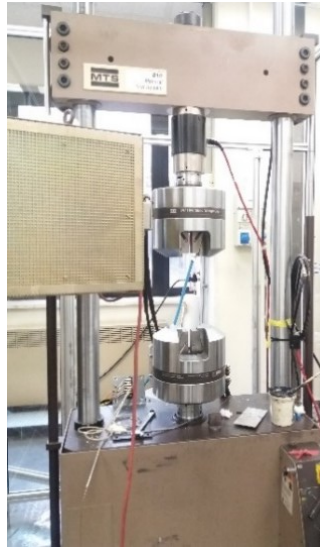


Figura 5.4: MTS con forno a resistenza o a induzione

La Figura 5.5 mostra l'attrezzatura specifica collegata alla macchina MTS utilizzata per effettuare le prove di flessione a 3 punti e consiste nella presenza di tre rulli, quindi tre superfici cilindriche finemente rettificate: il primo che funge da punzone a contatto con il provino nel suo punto superiore centrale; mentre gli altri due rulli sono situati al di sotto del provino, fungendo da supporto. Questi ultimi sono posti nelle rispettive sedi che sono solidali ad una barra graduata collegata all'afferraggio inferiore della MTS.

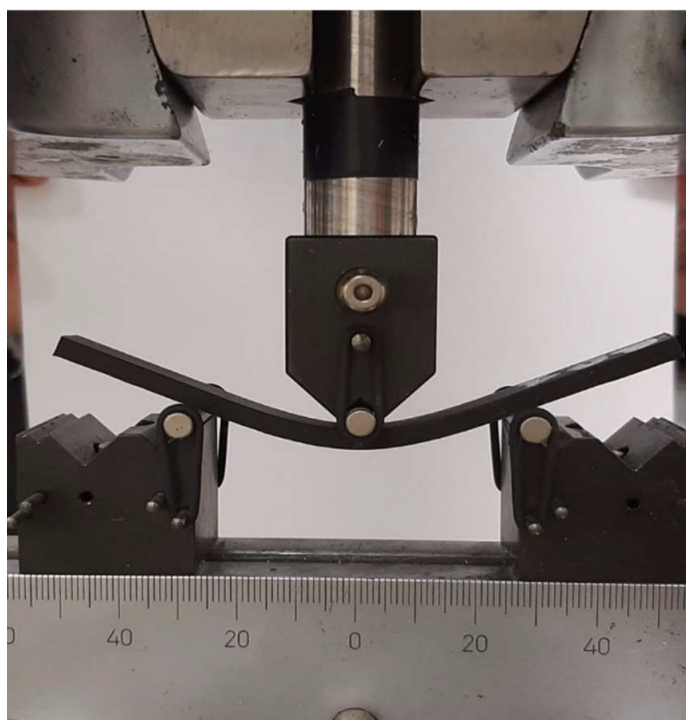


Figura 5.5: Test di flessione a tre punti di un provino in resina epossidica rinforzato con ossido di grafene

La MTS è un dispositivo meccanico servo-idraulico oleodinamico che applica una forza controllata alla quale segue una deformazione. Questa macchina viene utilizzata per testare le proprietà meccaniche dei materiali e permette di effettuare diversi test su una varietà di materiali (come plastica, metalli, tessuti, gomma e altri materiali compositi). L'MTS permette quindi di misurare la risposta del materiale sotto stress, fra cui resistenza a trazione, a flessione, a compressione e altre proprietà meccaniche. In particolare, grazie alla presenza della cella di carico e di un estensimetro, vengono misurati sia la forza che la relativa deformazione. Tali dati vengono poi raccolti attraverso un computer collegato alla macchina e successivamente vengono poi registrati su una tabella Excel. Inoltre, grazie all'utilizzo del sistema idraulico è possibile garantire un'elevata precisione nello svolgere lo spostamento verticale.

Le prove sono state condotte seguendo la normativa ASTM D790-17, la quale definisce:

- dimensione dei rulli di appoggio ($5,0 \pm 0,1$ mm);
- velocità di avanzamento della traversa (2 mm/min, ovvero 0,033 mm/s);
- distanza fra i due rulli di appoggio (16 ± 1 volte lo spessore del provino).

Durante lo svolgimento della prova vengono monitorati lo spostamento del punzone corrispondente alla freccia di mezzeria del campione e la forza esercitata su di esso fino alla rottura in corrispondenza della superficie inferiore.

I risultati sperimentali sono stati rappresentati graficamente come curve di sforzo flessionale (σ_f) vs. deformazione flessionale (ε_f), ottenute, dopo l'acquisizione del carico del punzone (P) e della corsa del punzone durante i test sperimentali, mediante le seguenti equazioni:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2}$$

$$\varepsilon_f = \frac{6Dd}{L^2}$$

dove L è la distanza tra i supporti, b è la larghezza del provino, d è lo spessore del provino testato, D è lo spostamento massimo in corrispondenza del centro della trave.

Mentre il modulo di elasticità a flessione E_f è stato calcolato come la pendenza del tratto elastico della curva σ_f - ε_f , compreso tra i valori di deformazione di 0.001 e 0.003.

Al fine di garantire la ripetibilità dei risultati sono state effettuate almeno cinque prove per ciascuna condizione.

5.1.3 Prove di durezza

Sono stati effettuati test di durezza sui provini nanocompositi precedentemente sottoposti ai test di flessione, per misurare la resistenza del materiale all'indentazione o alla deformazione plastica. Questa tipologia di prova è utile per valutare la capacità del materiale polimerico a resistere a graffi, deformazioni o abrasioni.

Per eseguire tale misurazione è stato utilizzando un durometro Shore con scala Shore D idonea per materiali più rigidi secondo la normativa ASTM D2240. Questo durometro viene posto verticalmente sulla superficie del campione, ed è dotato di una punta che verrà premuta con una forza standardizzata contro la superficie del materiale. La profondità della penetrazione della punta nel materiale è misurata e convertita in un valore di durezza Shore, che rappresenta la durezza del materiale polimerico.

I test sono stati ripetuti più volte su diverse posizioni per ottenere una valutazione media della durezza di tali materiali.

5.1.4 Analisi SEM

Al fine di valutare l'effetto della dispersione del GO nel sistema epossidico le superfici fratturate dei campioni dei nanocompositi sono state analizzate mediante microscopia elettronica a scansione (FESEM, Supra 40-Zeiss, Oberkochen, Germania) utilizzando una tensione di 5 kV. I campioni sono stati precedentemente tagliati mediante congelamento in azoto liquido, ricoperti d'oro con un rivestitore automatico di sputtering Agar e successivamente analizzati.

5.1.5 Analisi della tipologia di funzionalizzazione del GO

In questa fase, una volta determinati il grado di saturazione del sistema Epoxy/GO, quindi il contenuto di GO che ne massimizza le proprietà, e la tipologia di GO più performante, sarà valutato il trattamento di funzionalizzazione chimica dell'ossido di grafene che conferisce le migliori proprietà al composito. Per effettuare tale analisi l'ossido di grafene è stato dapprima funzionalizzato mediante 3 tipologie di funzionalizzazioni covalenti che, per motivi di riservatezza, verranno indicate con F1, F2 e F3. Successivamente sono stati realizzati provini caratterizzati da tale ossido di grafene funzionalizzato disperso all'interno

del sistema epossidico nella percentuale e della tipologia che massimizza le proprietà meccaniche.

Per valutare la funzionalizzazione più performante tali provini sono stati testati mediante prove di flessione, seguendo la stessa normativa dei test precedenti. Le proprietà meccaniche così ricavate sono state poi confrontate con quelle dei provini nelle stesse condizioni di contenuto e tipologia di GO ma senza aver subito il processo di funzionalizzazione.

Per garantire la ripetibilità dei risultati anche in questo caso sono stati testati almeno 5 provini per ogni condizione analizzata.

5.2 Compositi CFRP nanocaricati con MWCNT

Il secondo studio è stato effettuato sui materiali compositi avanzati CFRP nanocaricati con nanotubi al carbonio.

5.2.1 Materiale

I nanotubi al carbonio utilizzati in questo studio sono a parete multipla (MWCNT) di diametro medio e lunghezza media pari rispettivamente a 20 nm e 20 μm , funzionalizzati industrial-grade -OH forniti dall'azienda Nanoamor. Il rinforzo utilizzato presente nel composito è una fibra di carbonio di tipo TWILL, realizzata con un peso areale di 200 g/m². La matrice termoindurente è una resina epossidica a due componenti ad alte prestazioni e bassa viscosità (EC157) e indurente W152 forniti dall'azienda Elantas. Questa tipologia di matrice è ampiamente utilizzata nell'industria dei compositi ad alte prestazioni grazie alle sue eccezionali proprietà meccaniche che la rendono adatta per applicazioni nei settori automobilistico e aerospaziale.

Nella Tabella 5.2 seguente sono riportate le principali caratteristiche meccaniche tipiche del sistema EC157/W152:

Tabella 5.2: Proprietà meccaniche del sistema EC157/W152 (92)

Flexural strenght [MPa]	Maximum strain [%]	Strain at breack [%]	Flexural elastic modulus [MPa]	Tensile strenght [MPa]	Elongation at breack [%]
113-127	5-7	6-8	3100-3500	64-72	6-8

I MWCNT sono stati dispersi nella resina liquida attraverso un processo di fresatura a tre rulli brevettato (93) sviluppato da Nanotech S.p.A (Figura 5.6); sono stati studiati diversi contenuti di tale nanocarica che variano dallo 0.5% al 4%, ad intervalli costanti di 0.5. Dopo la dispersione, la resina nanocaricata liquida è stata raccolta e miscelata con l'indurente in un rapporto di miscelazione di 100:30, come indicato nel foglio tecnico.

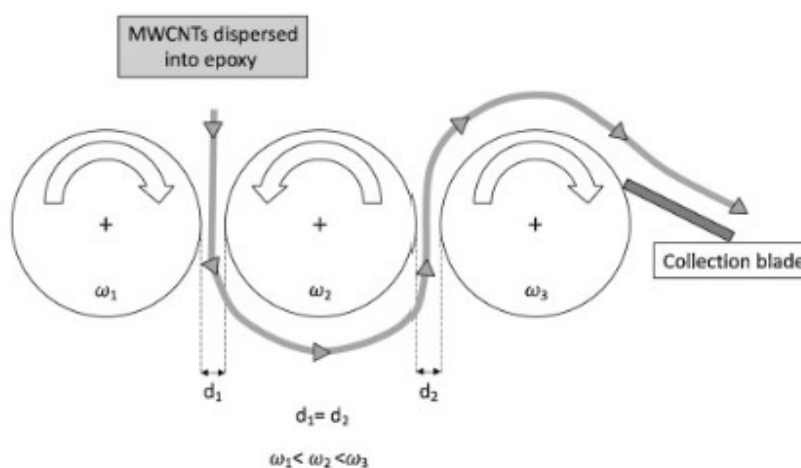


Figura 5.6: Schema del processo di fresatura a tre rulli (94)

5.2.2 Processo di manifattura dei laminati compositi

Il processo di produzione utilizzato per fabbricare i laminati compositi si basa sull'infusione liquida.

Tale processo, secondo i dati del foglio tecnico della matrice, è stato eseguito a 120°C per 6 ore a una pressione di 4 bar. Una volta completato il ciclo dell'autoclave, è stato effettuato un processo di post-cura a 120°C per 6 ore in un forno per ottenere una completa reticolazione. La Figura 5.7 mostra schematicamente i passaggi del processo di produzione dei laminati compositi rinforzati dai MWCNT. Questo processo di produzione è stato ripetuto per ottenere laminati compositi con i diversi quantitativi di MWCNT dispersi nella matrice.

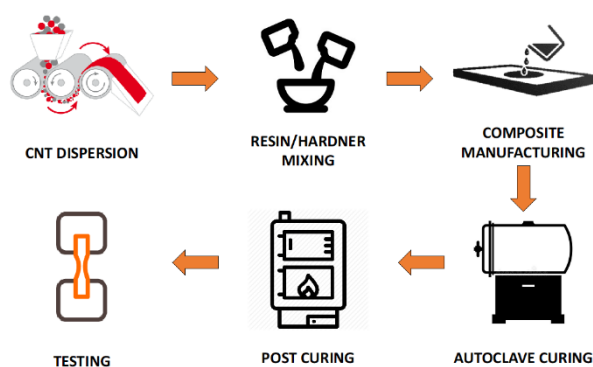


Figura 5.7: Fasi del processo di manifattura dei laminati compositi nanocaricati

5.2.3 *Analisi del quantitativo di fibra/matrice/vuoti*

Una volta realizzati i provini, questi sono stati sottoposti al test di digestione, seguendo la normativa ASTM D3171-procedura B "digestione della matrice usando acido solforico/perossido di idrogeno", al fine di determinare il quantitativo di materiali che costituiscono il composito, quindi resina e fibra, di ogni singolo laminato.

Infatti, come risaputo, la variazione del contenuto di fibra nel composito ha importanti influenze sulle proprietà meccaniche del laminato. Pertanto, appare evidente come, per poter effettuare una corretta comparazione tra i 9 laminati, è imprescindibile la conoscenza del quantitativo di fibra in ognuno di essi.

Questo test, oltre a consentire la determinazione del rapporto fibra-matrice, permette la quantificazione della percentuale di volume dei vuoti, un parametro chiave per identificare

la qualità di un composito e del suo processo di produzione, in quanto la presenza di vuoti nei materiali compositi porterebbe ad una significativa riduzione della resistenza del materiale (95). Infatti, le percentuali di vuoti superiori al 2% sono tipicamente considerate inaccettabili nei settori ad elevata domanda, portando così a una non conformità del laminato (96).

Nella Figura 5.8 viene mostrato sulla sinistra le fibre secche a seguito del processo di digestione mentre a destra è riportata l'attrezzatura utilizzata per effettuare tale analisi.

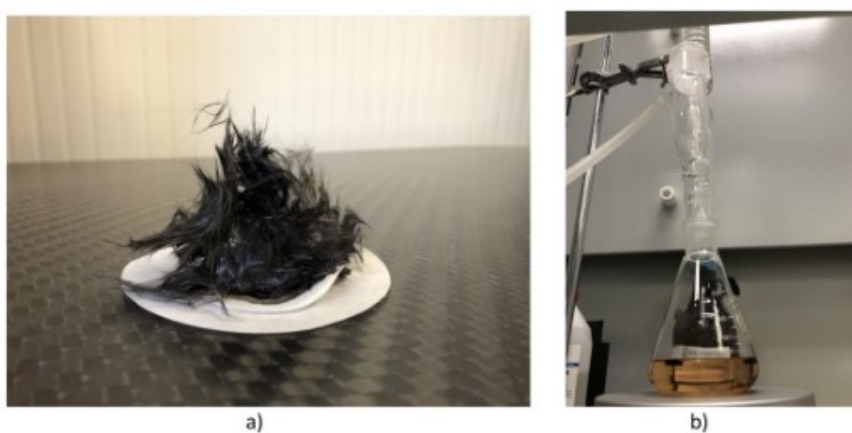


Figura 5.8: a) fibre secche dopo la digestione e b) attrezzatura utilizzata per analizzare la quantità de vuoti

Sono state condotte tre diverse analisi: analisi reologica, analisi termica e analisi DLS per la valutazione della qualità di dispersione dei nanotubi all'interno della resina epossidica.

5.2.4 *Analisi reologica*

L'analisi reologica è un'analisi particolarmente utile nella caratterizzazione dei materiali compositi polimerici, in quanto consente di fornire informazioni sul comportamento del materiale sottoposto ad un determinato sforzo o deformazione. In particolare tale analisi permette di determinare la viscosità del materiale composito, questo è un aspetto cruciale per valutare la lavorabilità del materiale durante il processo di fabbricazione. Inoltre tale analisi permette di rilevare la temperatura di transizione vetrosa, ovvero la temperatura in corrispondenza della quale il materiale passa da uno stato gommoso-elastico a uno stato rigido-vetroso. L'analisi permette anche di comprendere la risposta dinamica agli sforzi variabili nel tempo. In questo modo, tale analisi fornisce un supporto per ottimizzare la formulazione e il processo di produzione di tali materiali per soddisfare specifiche esigenze prestazionali.

Pertanto questa analisi è stata eseguita per mezzo di un reometro Anton Paar (Figura 5.9) sulla miscela di resina e indurente e seguendo il metodo "temperature sweep". Questo metodo prevede l'incremento progressivo della temperatura da 35°C a 155°C con una velocità di 2°C/min applicando uno sforzo oscillatorio con frequenza 10 Hz e shear strain pari allo 0,5% (Tabella 5.3).

Tabella 5.3: Parametri di prova per l'analisi reologica

Parametri di prova analisi reologica Temperature Sweep	
Range di temperatura, °C	35-155°C
Velocità di riscaldamento	2°C/min
Frequenza, Hz	10
Shear strain	0,5%



Figura 5.9: Reometro Anton Paar

5.2.5 *Analisi termica*

L'analisi termica permette di determinare le risposte del materiale al variare della temperatura fornendo importanti informazioni sul loro comportamento termico. Tale analisi può essere eseguita mediante diverse tecniche fra cui la calorimetria differenziale a scansione (DSC = Differential Scanning Calorimetry).

In particolare, tale analisi consente di valutare il calore di reazione liberato durante il processo di polimerizzazione e la temperatura di transizione vetrosa (T_g) della resina polimerizzata. Questo permette di valutare la cinetica della reazione che avviene durante la fase di reticolazione nonché l'influenza dei MWCNT sulla T_g della resina termoindurente.

I test sono stati eseguiti tramite DSC 3 della Mettler Toledo (Figura 5.10) dotata di uno scanner caratterizzato da una precisione di $\pm 0,1$ °C, con una frequenza di campionamento pari a 10 Hz.

Le caratteristiche di tale macchina sono riportate nella Tabella 5.4

Tabella 5.4: Specifiche tecniche DSC 3 Mettler Toledo (97)

Dati di campionamento	Max. 50 punti dati/sec
Tipi di sensori	FRS 5+ HSS 8+
Intervallo di temperatura	-150 °C – 700 °C
Velocità di raffreddamento (min)	0,02 K – 50 K
Intervallo di temperatura	-150 °C - 700 °C

I campioni sono stati ottenuti miscelando, a temperatura ambiente, le resine liquide sia non additivate che additivate con la quantità di indurente suggerita dal produttore della resina. Successivamente, una quantità di circa 25 mg, prelevata da ciascun campione, è stata versata in un'apposita vaschetta di alluminio e riscaldata in due step:

- Primo riscaldamento: effettuato da 25 a 250°C con una rampa di 10°K/min nello scanner DSC, per la valutazione dell'entalpia di reazione utilizzando l'aria come riferimento. Una volta avvenuta la polimerizzazione, i campioni sono stati raffreddati a temperatura ambiente
- Secondo riscaldamento: effettuato, dopo il raffreddamento, da 25 a 250°C con una rampa di 20°K/min per la determinazione della Tg della matrice.



Figura 5.10: Macchina DSC 3 Mettler Toledo (97)

5.2.6 *Analisi DLS*

L'analisi DLS (Dynamic Light Scattering) consente di valutare la cinetica della reazione in atto durante la fase di reticolazione, nonché l'influenza dei nanotubi in carbonio sulla temperatura di transizione vetrosa (T_g) della resina termoindurente costituente la matrice del composito. Tale analisi è stata condotta utilizzando la stessa procedura descritta nell'articolo "Performance analysis of MWCNT/Epoxy composites produced by CRTM" (94) nel quale, per valutare la qualità di dispersione dei MWCNT è stata effettuata un'analisi DLS (DLS Zetasizer Nano S - Malvern Instruments Ltd) e tecniche microscopiche (microscopio Biological Optech con fotocamera da 5 Mpixel).

Questa tecnica, attraverso il diametro idrodinamico, consente di stimare la dimensione media dei MWCNT che compongono una sospensione, attraverso la misura delle fluttuazioni di intensità della luce scatterata dai nanotubi. I MWCNT dispersi nella matrice si diffondono ad una velocità dipendente dalla loro dimensione a causa dell'effetto Browniano. In particolare, le particelle più piccole si diffondono più velocemente di quelle più grandi.

La misurazione della velocità di diffusione è stata effettuata utilizzando un dispositivo di illuminazione laser e valutando il modello di speckle generato. Per rilevare la variazione dell'intensità della dispersione è stato utilizzato un fotodiodo che è stato analizzato da un autocorrelatore digitale. I risultati sono stati pertanto analizzati per ottenere la dimensione e la distribuzione delle particelle.

5.2.7 *Analisi DMA*

L'analisi DMA (Dynamic Mechanical Analysis) è una tecnica che permette di studiare sia il comportamento viscoso che il comportamento elastico di un materiale. In particolare la prova viene eseguita applicando uno sforzo costante ciclico facendo variare la temperatura, pertanto viene analizzato come cambia il comportamento del materiale rispetto allo sforzo applicato e alla temperatura, fornendo in tal modo informazioni sulla sua risposta dinamica.

Attraverso tale analisi si possono ottenere informazioni sul:

- Modulo di Young Dinamico (E') che fornisce una misura della risposta elastica del materiale, ovvero la sua capacità di resistere alle deformazioni dinamiche
- Dissipazione dell'energia (E'')
- Fattore di smorzamento ($\tan \delta$) calcolato come il rapporto fra l'energia dissipata (E'') e l'energia immagazzinata (E') che indica la quantità di energia dissipata rispetto a quella immagazzinata durante il ciclo di carico e scarico. L'analisi di questo parametro è importante per valutare il comportamento visco-elastico dei materiali sottoposti a carichi dinamici, per quindi comprenderne le proprietà meccaniche.
- Temperatura di transizione vetrosa (T_g) ovvero la temperatura in corrispondenza della quale il materiale passa dallo stato vetroso ad uno stato gommoso.

Tale analisi è stata effettuata dal laboratorio di Ricerca Applicata delle Marche per Compositi Innovativi (MARLIC), in particolare sono stati testati provini CFRP nanocaricati allo 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3.5% e 4% che sono stati confrontati con il CFRP non nanocaricato.

Per ogni percentuale di MWCNT dispersi sono stati ricavati e testati 2 provini delle dimensioni riportate in Tabella 5.5.

Tabella 5.5: Dimensioni dei provini – Analisi DMA

CNT %	Prova	Lunghezza (mm)	Larghezza (mm)	Spessore (mm)
0	1	44.35	11.10	2.00
	2	44.01	13.09	1.98
0.5	1	59.00	10.47	2.46
	2	58.39	11.80	2.70
1	1	42.55	11.30	2.20
	2	48.76	11.60	2.30
1.5	1	45.66	12.00	2.52
	2	44.50	12.00	2.50
2	1	44.60	10.10	2.19
	2	42.30	11.00	2.34
2.5	1	51.5	10.32	2.37
	2	50.7	11.40	2.40
3.5	1	45.2	11.00	2.76
	2	44.9	11.60	2.70
4	1	40.79	12.00	2.00
	2	40.20	11.54	2.01

Le analisi sono state effettuate seguendo la normativa ASTM D7028-07, con una range di temperatura che viene fatto variare da 25 °C a 150 °C, con una velocità di 5 °C/min e una frequenza di 1 Hz. Da questi test sono stati ottenuti i valori e gli andamenti in funzione della temperatura di E' , E'' e $\tan \delta$, che hanno permesso di ottenere i valori della temperatura di transizione vetrosa (T_g).

5.2.8 *Analisi SEM*

Al fine di valutare l'effetto della dispersione dei MWCNT nei laminati compositi sono state analizzate le superfici di frattura dei provini di trazione in materiale composito CFRP con differenti contenuti di MWCNT mediante un microscopio ottico a scansione FESEM ZEISS SUPRA TM40, con obiettivo compatto GEMINI®, al fine di acquisire una topografia tridimensionale ad alta magnificazione dei materiali. I campioni per prepararli all'analisi SEM sono stati rivestiti mediante un processo di metallizzazione per renderli conduttivi.

5.2.9 *Test meccanici*

Per valutare l'entità dell'effetto rinforzante del contenuto dei nanotubi dispersi nel sistema matrice-indurente utilizzato per realizzare i materiali compositi con la tecnica produttiva sopra descritta, è stata effettuata una caratterizzazione meccanica, realizzata mediante test di trazione, flessione e ILSS (interlaminar shear strength), secondo le normative ASTM D3039 e ASTM D7264 - Procedura A, ASTM D2344, rispettivamente. Le prove sono state effettuate a temperatura ambiente.

Tali prove sono state condotte utilizzando la macchina di prova servo-idraulica MTS 810®, con una cella di carico da 250 kN. I provini sono stati ottenuti da laminati polimerizzati, con diversi contenuti di MWCNT, mediante operazioni di taglio ad acqua; tale operazione di taglio è stata fatta iniziare al di fuori del profilo del provino per evitare la creazione di eventuali delaminazioni interne.

Per garantire la ripetibilità dei risultati, sono state eseguite cinque prove di trazione, flessione e ILSS per ciascuna condizione sperimentale investigata. I risultati ottenuti dalle prove sui campioni ottenuti con diversi contenuti di MWCNT sono stati confrontati con il comportamento meccanico del campione CFRP ottenuto utilizzando la resina pura, al fine di valutare l'influenza del contenuto di MWCNT in percentuale.

Per valutare più precisamente i risultati ottenuti con diversi contenuti di MWCNT dispersi, è stato eseguito un processo di normalizzazione rispetto alla frazione di volume delle fibre. Infatti, la variazione del contenuto di fibra nel laminato composito porta a cambiamenti significativi nelle proprietà meccaniche dei laminati. Pertanto, i risultati ottenuti dai test meccanici sono stati normalizzati a una quantità di frazione di volume di fibra pari al 60%,

Per fare ciò, prendendo in considerazione i risultati della digestione della resina, sono state utilizzate le formule (1) e (2) sotto riportate (98):

$$\sigma_{\max normalizzata} = \sigma_{\max misurata} \cdot \frac{V_{f,normalizzazione}}{V_{f,misurata}} \quad (1)$$

$$E_{normalizzato} = E_{misurato} \cdot \frac{V_{f,normalizzazione}}{V_{f,misurata}} \quad (2)$$

In particolare sono state valutate le proprietà di resistenza massima a flessione, allungamento massimo a rottura e modulo di elasticità.

Per ogni lotto sono stati registrati i valori massimi e minimi delle principali grandezze meccaniche ricavati dalle curve tensione-deformazione, con cui poi si è calcolata una media di:

- resistenza massima a flessione ($\sigma_{f,max}$);
- deformazione a rottura (ϵ_f);
- modulo di elasticità a flessione (E_f);

5.2.4.1 Test di trazione

Il primo test meccanico effettuato sui provini in materiale composito è stato il test di trazione Figura 5.11. Questo test è stato effettuato utilizzando la macchina di prova universale MTS 810, seguendo la normativa ASTM D3039 la quale prevede la presenza di end tabs all'estremità dei provini al fine di ridurre le concentrazioni di tensione causate dal sistema di bloccaggio della macchina di prova e di evitare la rottura all'interno degli afferraggi. Tali end tabs sono stati realizzati in materiale composito con uno spessore di 1.5mm ed incollati in entrambe le estremità del provino con un adesivo a base epossidica a due componenti alto-performante.

I provini presentavano dimensioni nominali di 250 mm x 15 mm x 1 mm e sono stati testati impostando una velocità di avanzamento della traversa di 2 mm/min a temperatura ambiente.

Durante le prove sono stati acquisiti:

- la tensione e la deformazione nominale lungo la direzione del carico mediante la cella di carico presente nel macchinario di prova,
- il modulo di elasticità mediante un estensometro esterno posizionato direttamente sul campione.

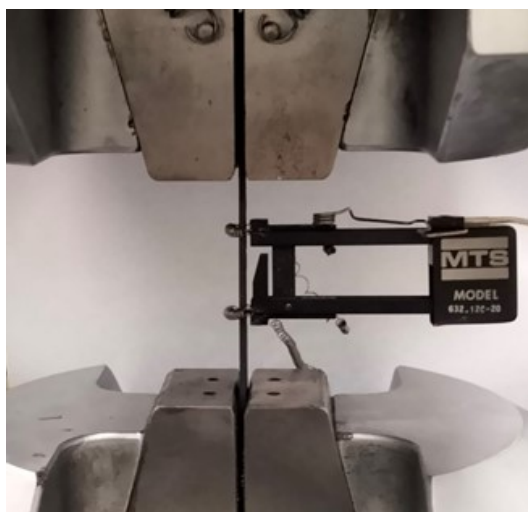


Figura 5.11: Campione fissato per il test di trazione con estensimetro monodimensionale

Il modulo di Young, così come previsto da normativa, è stato calcolato nel range di deformazione assoluta 0,001-0,003. Per ogni singolo laminato composito sono stati testati 5 campioni.

Tali risultati hanno permesso di tracciare le curve sforzo-deformazione a trazione, dalle quali sono state ricavate le principali grandezze meccaniche.

5.2.4.2 Test di flessione

Al fine di indagare l'effetto del contenuto di MWCNT sul comportamento flessionale dei laminati compositi CFRP, sono stati eseguiti test di flessione mediante prove di piegatura a tre punti, come nello studio effettuato sull'ossido di grafene. Anche in tal caso le prove sono state effettuate con un movimento costante della traversa di 1 mm/min.

A tal fine, sono stati tagliati campioni rettangolari, di dimensioni pari a 154 mm x 13mm x 4 mm, da laminati con diversi valori di contenuto di MWCNT.

Le prove sono state condotte fino alla rottura utilizzando un'apparecchiatura composta da un rullo fungente da punzone e due rulli fungenti da supporti, caratterizzati da superfici di contatto cilindriche, superfici finemente rettificate prive di indentazioni e sbavature, con tutti i bordi taglienti smussati. Il diametro dei rulli e la distanza tra i supporti sono rispettivamente di $5,0 \pm 0,1$ mm e 57,5 mm. La forza applicata e la deformazione risultante al centro del provino sono state misurate e registrate fino al raggiungimento della rottura del campione sulla superficie esterna. I risultati sperimentali sono stati tracciati come curve sforzo-deformazione a flessione, derivate dopo l'acquisizione del carico e dello spostamento del punzone durante le prove sperimentali.

5.2.4.3 Test di ILSS

L'ultimo test meccanico che è stato svolto è la prova di Interlaminar Shear Strength (ILSS). Tale caratterizzazione è stata effettuata secondo la norma ASTM D2344. I provini presentavano dimensioni di 40 mm x 12 mm x 6 mm e la velocità di prova è stata impostata pari a 1 mm/min.

Il test ILSS è molto simile al test di flessione con la differenza che il provino risulta essere più corto e con uno spessore maggiore. Ciò porta alla nascita di tensioni a taglio le quale, in confronto alle sollecitazioni normali generate dal momento di flessione, sono molto più grandi.

5.3 Life Cycle Assessment e Life Cycle Costing

Sono state effettuate delle analisi LCA e LCC per valutare l'impatto ambientale e l'impatto economico dell'utilizzo delle nanocariche di GO e MWCNT, rispettivamente nel sistema resina-indurente SR 1660/SD 2630 e nei compositi in resina epossidica rinforzati con fibra di carbonio. Tali analisi servono per valutare se l'aggiunta di nanocariche all'interno di un componente per applicazioni di tipo strutturali può risultare una scelta sostenibile dal punto di vista ambientale ed economico oltre che portare benefici a livello di proprietà meccaniche dei componenti. Pertanto, verranno considerati due differenti casi di studio:

- 1° caso studio: materiale composito in resina epossidica fibro-rinforzato, successivamente caricato con percentuali crescenti di MWCNT,
- 2° caso studio: matrice epossidica successivamente nanocaricata con percentuali crescenti di GO-C.

Sono stati definiti due casi di studio differenti associati ai diversi sistemi resina-rinforzo analizzati dal punto di vista delle caratteristiche meccaniche. In un caso il composito prevede anche un rinforzo di fibre continue (resina epossidica-fibre di carbonio-MWCNT), mentre nell'altro c'è solo la componente delle nanocariche (resina epossidica-GO-C). Il confronto quindi può essere effettuato per le diverse percentuali di nanocariche all'interno del singolo sistema. Essendo i sistemi con e senza rinforzi fibrosi caratterizzati da proprietà meccaniche molto differenti, analisi comparative basate su considerazioni strutturali risultano di difficile confronto.

L'unità funzionale è definita come la produzione di un componente in materiale composito con lunghezza definita e sezione resistente costante lungo la lunghezza che mostri un allungamento determinato a seguito dell'applicazione di un carico di trazione definito. Il componente iniziale di riferimento ha un peso di 1 kg ed è caratterizzato da una percentuale di nanocariche dello 0%. Nei due casi di studio si considerano riferimenti differenti: in un caso si considera un componente in resina epossidica e fibre di carbonio mentre nell'altro un componente in resina epossidica pura. Per ogni caso di studio, vengono confrontati materiali caratterizzati da percentuali crescenti di nanocariche e, quindi, proprietà meccaniche

variabili. Quindi, per avere lo stesso allungamento a seguito dell'applicazione dello stesso carico, la sezione resistente dei componenti considerati deve variare in base alle proprietà meccaniche del materiale. (99)

All'aumentare della nanocarica dispersa, il peso dei componenti diminuirà, poiché con l'aumento del contenuto di nanocarica il materiale avrà un modulo di elasticità (E) più alto, in quanto risulterà più rigido e, a parità di lunghezza del componente, per avere lo stesso deformazione (ϵ) indipendentemente dalla quantità di nanocarica dispersa, a parità di forza applicata (F), sarà necessaria un'area resistente (A) inferiore. I campioni della stessa unità funzionale avranno quindi sezioni resistenti diverse e quindi pesi diversi per garantire la stessa rigidità, ovvero la stessa deformazione a seguito dell'applicazione di un determinato carico.

L'area della sezione trasversale in ciascuno scenario è stata calcolata considerando semplici relazioni meccaniche e matematiche (ad esempio la legge di Hooke);

$$\sigma_1 = E_1 \epsilon; \quad \sigma_2 = E_2 \epsilon; \quad \sigma_1 = \frac{F}{A_1}; \quad \sigma_2 = \frac{F}{A_2}$$

Da cui è stato ricavato, dopo opportuni passaggi, il rapporto tra l'area della sezione trasversale dei due campioni che risulta lo stesso di quello ottenuto tra i moduli elastici dei due materiali, come si nota dalla relazione seguente:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{A_1}{A_2}$$

Questi due casi di studio sono caratterizzati da un'invarianza delle proprietà meccaniche indipendentemente dal rispettivo contenuto di nanorinforzo disperso.

Si può notare come queste relazioni risultino alla fine indipendenti dal carico definito e la deformazione desiderata. Quindi in questo modo si ottengono relazioni e risultati generalizzati per componenti in composito sollecitati a trazione.

I dati relativi alla sezione resistente e ai pesi dei componenti con percentuali variabili di nanocariche sono stati utilizzati per la fase di analisi dell'inventario dell'analisi LCA.

Per effettuare l'analisi LCA e valutare gli impatti ambientali dei due scenari è stata scelta la categoria di impatto del Global Warming Potential (GWP) espresso in kg CO₂ eq, che quantifica le emissioni in atmosfera di gas serra, mostrando gli effetti possibili dei sistemi studiati sul riscaldamento globale. Questa categoria di impatto è ampiamente utilizzata in letteratura per l'analisi LCA di materiali compositi e per processi di manifattura additiva. È stata impiegata la metodologia IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) considerando un orizzonte temporale di 100 anni.

È stato utilizzato un approccio "from cradle to gate" ovvero è stata considerata la sola fase di produzione trascurando la fase d'uso e il fine vita. In particolare, sono stati considerati gli input e gli output, dall'estrazione di materie prime alla produzione dei campioni di flessione.

Le fasi di produzione considerate all'interno dei confini del sistema sono:

- Processi di produzione delle materie prime (miscelazione della nanocarica all'interno della resina che include il consumo di energia elettrica della macchina utilizzata, impregnazione nel primo scenario)
- Fase di cura
- Produzione degli stampi
- Stoccaggio del preimpregnato in ambiente refrigerato per evitare la cura completa della resina (solo per il primo caso di studio)
- Fase di taglio (solo per il primo caso di studio)
- Preparazione del sacco da vuoto per il composito che presenta il rinforzo in fibra (solo per il primo caso di studio)
- La-up autoclave e utilizzo di materiali consumabili

Pertanto, per l'analisi dell'inventario del ciclo di vita sono stati raccolti dati primari e secondari tramite misurazioni dirette, ricerche bibliografiche e utilizzando un database commerciale (Ecoinvent 3.1) presente di default all'interno del software SimaPro.

Nel primo caso di studio è stato considerato un materiale caratterizzato dai valori riportati in Tabella 5.6: Caratteristiche dei compositi CFRP con l'aggiunta di MWCNT Tabella 5.6 (99–104):

Tabella 5.6: Caratteristiche dei compositi CFRP con l'aggiunta di MWCNT

1° CASO STUDIO	Contenuto in peso	Impatti unitari	Impatti per kg di prepreg	Costo (€/kg)	Costo totale (€)	Densità (g/cm ³)
Fibra di Carbonio	64%	39.9	25.536	50	32	1.78
Resina epossidica	36%	4.46	1.6056	15	5.4	1.16
MWCNT	-	6	-	1400	-	2.3

Per il processo di miscelazione utilizzato per disperdere gli MWCNT nella resina, è stato considerato il macchinario “Lab Chilled Alloy Hydraulic Three Roller Mill” (105) con una potenza di 6.25kW, per un tempo di ciclo di 0.0076h, considerando l'elettricità con un impatto unitario di 0.718 e un costo di 0.2€/kg.

Nel secondo caso di studio è stato considerato un materiale con le caratteristiche riportate in Tabella 5.7(100,106):

Tabella 5.7: Caratteristiche del materiale in resina epossidica con l'aggiunta di GO-C

2° CASO STUDIO	Contenuto in peso	Impatti unitari	Costo (€/kg)	Densità (g/cm ³)
Resina epossidica	100%	4.46	15	1.2
GO-C	-	46	120600	-

Per il processo di miscelazione utilizzato per disperdere GO-C nella resina, è stato considerato l'agitatore meccanico “AM 40-D Pro ARGOLab” (107) con una potenza di 0.13kW, per un tempo di ciclo di 52h, considerando l'elettricità con un impatto unitario di 0.718 e un costo di 0.2€/kg.

Partendo da questi dati e dai valori del modulo di elasticità per ogni percentuale di nanocarica dispersa, sono stati calcolati gli impatti GPW totali dati dalla somma dei singoli impatti di:

- Nanocarica
- Miscelazione della nanocarica all'interno della resina (Resin Mixing)
- Resina Epossidica
- Fibre di Carbonio (solo per il primo caso di studio)
- Prepregging (solo per il primo caso di studio)
- Stoccaggio del prepreg (solo per il primo caso di studio)
- Fase di taglio (solo per il primo caso di studio)
- Fase di cura
- Produzione degli stampi
- Lay-up autoclave (solo per il primo caso di studio)

Gli impatti unitari (i.e. per kg, per kWh...) associati ai materiali di partenza, del consumo di energia elettrica, del materiale degli stampi e dei consumabili sono stati ottenuti tramite il software SimaPro utilizzando il database commerciale Ecoinvent. Partendo dai consumi unitari, il consumo di risorse per ogni scenario (caratterizzato da diverse percentuali di nanocariche) è stato calcolato considerando il peso dei componenti (ottenuto con le relazioni sopra riportate) e tramite confronto con la letteratura scientifica(99,101,102,104). In questo modo, gli impatti dei componenti finali possono essere associati direttamente al consumo di materiali e al peso dei vari scenari.

Gli impatti associati alle nanocariche sono stati calcolati considerando il peso dei componenti, la percentuale in peso delle nanocariche e i loro impatti unitari. Questi ultimi sono stati ottenuti tramite ricerche nella letteratura scientifica (103,106)

Inoltre, tramite valutazioni simili a quelle presentate per l'analisi degli impatti ambientali, è stata effettuata una valutazione economica, calcolando per ogni caso di studio il costo totale dato dalla somma sei singoli costi riguardanti:

- Nanocarica
- Miscelazione della nanocarica all'interno della resina (Resin Mixing)
- Resina Epossidica
- Fibre di Carbonio (solo per il primo caso di studio)
- Prepregging (solo per il primo caso di studio)

- Stoccaggio del prepreg (solo per il primo caso di studio)
- Fase di taglio (solo per il primo caso di studio)
- Fase di cura
- Produzione degli stampi
- Lay-up autoclave (solo per il primo caso di studio)
- Lavoro manuale

5.4 *Strutture Isogrid*

In questo studio, sono state realizzate strutture isogrid utilizzando la tecnologia di additive manufacturing mediante co-estrusione di un filamento continuo di fibra (CFC - Continuous Fiber Co-extrusion) e resina termoplastica.

5.1.1 *Materiali isogrid*

Per quanto riguarda il filamento continuo di carbonio (CCF), questo è stato fornito dal produttore della macchina ed è costituito da un fascio di 1500 monofilamenti di carbonio con un diametro medio di 7 μm . Al fine di aumentare la rigidità e la lavorabilità del CCF, il fascio è stato rivestito, attraverso un processo di binderizzazione, con una resina termoindurente a base di resina epossidica (Figura 5.12).

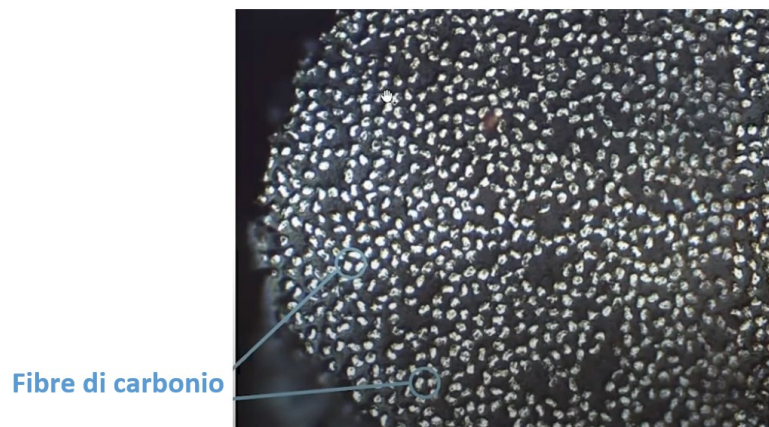


Figura 5.12: Area della sezione trasversale di un singolo filamento di fibra di carbonio binderizzato

Questa composizione assicura un'ottima adesione tra il filamento di fibra e la matrice polimerica utilizzata, aspetto cruciale nel processo di co-estrusione della matrice e della fibra poiché garantisce una forte connessione tra le due fasi.

Questo filamento CCF possiede notevoli proprietà meccaniche, tra cui un modulo di elasticità di 150 GPa, una resistenza a trazione di 2200 MPa e una frazione volumetrica di fibra di carbonio del 60%, come riportato nel datasheet tecnico fornito dal produttore.

Il filamento di carbonio viene avvolto all'interno di una bobina e si presenta come un filo nero lucido il cui diametro è di 0.35 mm per una lunghezza totale di 750m sulla singola bobina.



Figura 5.13: Bobina di CCF per la stampante Anisoprint

Per quanto riguarda la matrice termoplastica, nel processo di stampa viene utilizzata una poliammide (CFC PA), appositamente sviluppata da Polymaker per l'applicazione Anisoprint, con proprietà descritte in Tabella 5.8.

Tabella 5.8: Proprietà meccaniche della Poliammide

	CFC PA
Resistenza a trazione	57 MPa
Modulo elastico	1440 MPa
Allungamento a rottura	15,86%
Resistenza a flessione	69 MPa
Modulo a flessione	1580 MPa

Questa resina è caratterizzata da una bassa viscosità, permettendo di avere una migliore adesione delle fibre fra i vari strati depositati e presenta una densità di 1,03 g/cm³. Inoltre, grazie alla sua capacità di raffreddarsi e solidificare velocemente permette di avere un'elevata precisione nel posizionamento delle fibre, garantendo una qualità superiore al componente finale. Inoltre la resina è caratterizzata da un basso assorbimento di umidità. Sebbene sia composto principalmente da PA, che è noto per la sua alta igroscopicità, il CFC PA assorbe una quantità limitata di umidità, consentendo il processo di stampa anche in ambienti all'aperto.

Come molte plastiche a base di PA, questo materiale è ottimale per la stampa di parti funzionali che richiedono resistenza, robustezza e durabilità.

Il PA ha temperature di stampa comprese tra i 250 e i 270°C e un intervallo di velocità di stampa consigliato dai 10 ai 20 mm/s.

È destinato all'uso esclusivo sulle stampanti della stessa azienda, ovvero Composer A3 ed A4, entrambe abilitate alla co-estrusione per la creazione di manufatti in composito, in particolare in composito a fibra lunga di carbonio.

Anche questo materiale viene posto arrotolato all'interno di una bobina come mostrato in Figura 5.14



Figura 5.14: Bobina di poliammide CFC PA

5.1.2 Stampante 3D Anisoprint

La macchina utilizzata per la stampa 3D delle strutture isogrid in materiale composito rinforzato con fibre continue è stata la stampante Anisoprint Composer A3 (tale formato indica la dimensione del piano di stampa pari alle dimensioni di un foglio A3) sviluppata da Anisoprint Inc. (Figura 5.15)

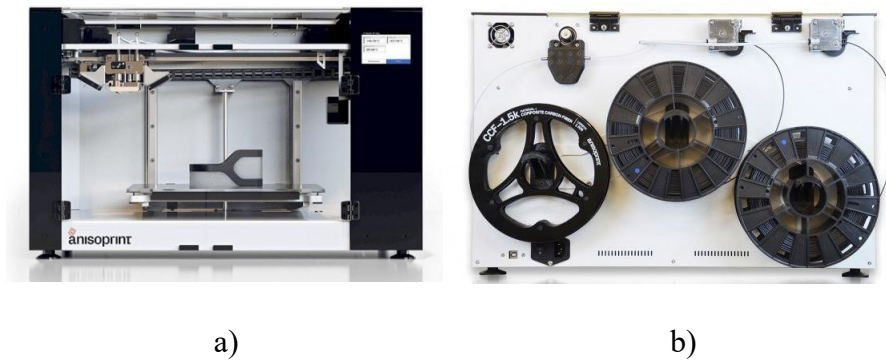


Figura 5.15: a) Fronte e b) retro della stampante Composer A3 Anisoprint

Questo sistema sfrutta il processo di produzione additiva di co-estrusione illustrato schematicamente nella Figura 5.16. Quindi tale tecnologia permette di co-estrudere i due filamenti di matrice CFC PA e fibra CCF che vengono dapprima condotti lentamente nella camera di fusione attraverso due tubi di ingresso. All'interno della camera, il materiale termoplastico viene fuso e entrambi i materiali vengono estrusi con continuità attraverso lo stesso ugello.

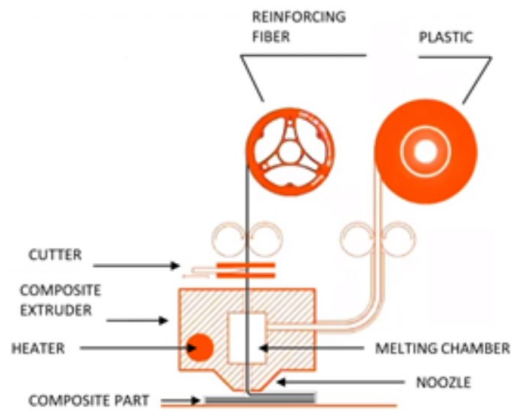


Figura 5.16: Schema di stampa 3D mediante co-estrazione - Anisoprint

In particolare, all'interno della testa di deposizione (Figura 5.17) i due filamenti vengono riscaldati ad una opportuna temperatura superiore alla sua temperatura di transizione vetrosa della resina, consentendo così una facile impregnazione e deposizione delle fibre anche se presenti geometrie complesse o curvilinee. Questa fase di impregnazione è cruciale per ottenere componenti di alta qualità privi di difetti, come ad esempio la presenza di vuoti, che porterebbe ad una diminuzione delle prestazioni meccaniche in quanto agiscono come punti di nucleazione per le crepe.

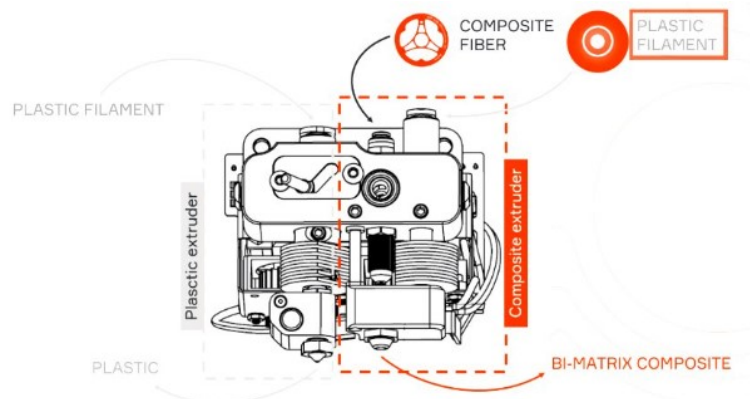


Figura 5.17: Testa di deposizione stampante Anisoprint Composer a doppio estrusore

A seguito della deposizione del primo strato, il materiale solidifica e raffredda formando uno strato solido. A questo punto il piano di stampa si muoverà verso il basso per consentire la deposizione dello strato successivo, e così via fino al raggiungimento dello spessore desiderato. All'interno della testa di deposizione, l'estrusore CFC è dotato di un sistema di taglio che può essere azionato manualmente attraverso il display della macchina (ad esempio, durante la pausa del caricamento del materiale) o automaticamente, se previsto dal programma GCODE letto dalla macchina. Questo sistema consente la segmentazione delle fibre continue, facilitando così la fabbricazione di strutture geometricamente complesse e dimensionalmente precise.

Per avere una buona qualità del manufatto finale è importante avere una buona adesione fra i singoli filamenti stampati adiacenti, sia sullo stesso piano sia su piani diversi.

Inoltre, grazie alla flessibilità nella scelta dei materiali, permette di creare parti con prestazioni ottimali su misura per la specifica applicazione.

La macchina è inoltre dotata di un pannello di controllo che consente all'utente di interagire direttamente con la stampante. Questo pannello permette la regolazione in tempo reale dei parametri di stampa e facilita il caricamento e l'unload dei materiali, ad esempio durante la sostituzione della bobina, la pulizia dell'estrusore o la verifica della corretta estrusione dei materiali.

Per avviare la stampa, viene trasferito alla macchina tramite scheda SD il file GCODE con lo slicing della geometria da realizzare, successivamente viene effettuata una verifica della corretta estrusione dei materiali. Se la procedura va a buon fine, è possibile avviare la stampa selezionando il file desiderato e attendendo che l'estrusore raggiunga la temperatura prestabilita.

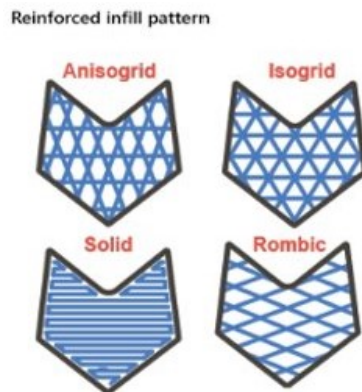


Figura 5.19: Schema parametro “Reinforced infill pattern” – software slicing Aura

Il software Aura ha fornito la possibilità di configurare vari parametri di stampa, tra cui quelli principali sono riportati in Tabella 5.9:

Tabella 5.9: Principali parametri di stampa delle strutture Isogrid

Parametro	Valore
Velocità Media di Stampa	6 mm/s
Macrolayer height	0.32 mm
Extrusion width	0.65 mm
Temperatura di estrusione	250°C
Temperatura del piatto di stampa	60°C
Guide Directions	0°
Flow Multiplier	1,5
Reinforced Infill Pattern	Isogrid
Outer reinforced perimeters count	2
Infill extentions into perimeters	1,2

Tali parametri di stampa sono stati impostati con i valori consigliati dai produttori della stampante, opportunamente selezionati per ottimizzare le proprietà meccaniche degli oggetti stampati in 3D.

In particolare, il parametro del Flow Multiplier impostato a 1,5 indica la larghezza del filamento depositato durante la stampa, rappresentando essenzialmente la distanza tra le fibre nella matrice composita. (Figura 5.20)

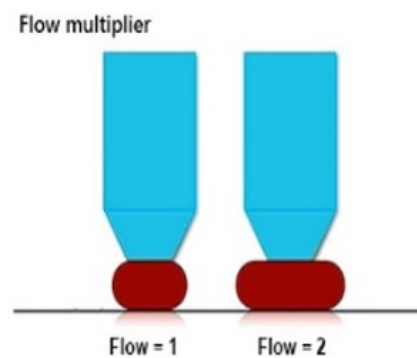


Figura 5.20: Schema parametro "Flow multiplier" – software slicing Aura

Le "guide directions", che rappresentano l'angolo di rotazione del riempimento reticolare, sono state fissate a 0°. Inoltre, è stato scelto di stampare le strutture con due perimetri rinforzati per garantire un contorno continuo e regolare.

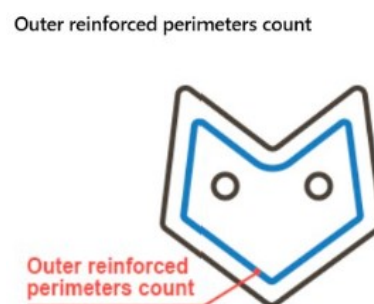


Figura 5.21: Schema parametro "Outer reinforced perimeters count" – software slicing Aura

Per favorire un ancoraggio robusto della struttura interna al perimetro esterno, abbiamo modificato il parametro chiamato "Infill extensions into perimeters". Questo parametro consente alla fibra del pattern isogrid di sovrapporsi al perimetro esterno e rimanere saldamente attaccata ad esso. Abbiamo impostato l'"Infill extensions into perimeters" su un valore di 1,2, scelto dopo un'analisi del codice di slicing. È importante notare che basta impostare il parametro su un numero positivo per ottenere la sovrapposizione tra i due elementi.

Infill extension into perimeters

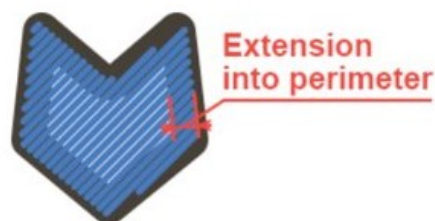


Figura 5.22: Schema parametro "Infill extension into perimeters" – software slicing Aura

Impostati i parametri di stampa, sono state stampate 8 tipologie di isogrid caratterizzate da 8 differenti riempimenti (infill density): 10%, 20%, 35%, 42%, 50%, 60%, 70% e 80%. **In Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono mostrate le geometrie del singolo strato di composito per ogni ID considerata; il contorno rappresenta il perimetro di rinforzo, mentre la griglia rossa rappresenta il "reinforced infill".

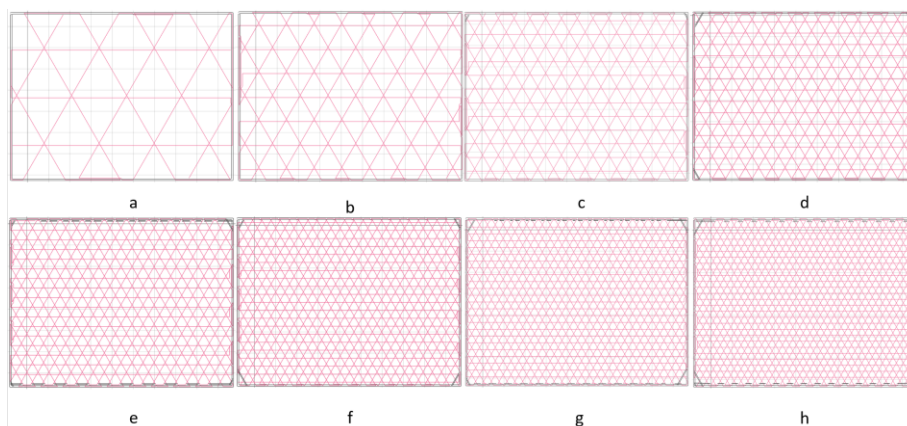


Figura 5.23: Strutture reticolari isogrid al a) 10%, b) 20%, c) 35%, d) 42%, e) 50%, f) 60%, g) 70% e h) 80% di infill

Tali geometrie e le informazioni relative ai parametri scelti sono stati salvati in un file .GCODE, e, utilizzando una scheda SD, sono state trasferite dal software di slicing alla stampante Anisoprint per poi essere stampate, come riportato in Figura 5.24

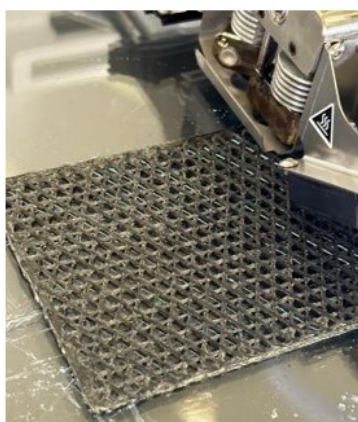


Figura 5.24: Stampa di una struttura isogrid

Alla fine del processo di stampa si otterrà quindi una struttura reticolare come quella riportata in Figura 5.25

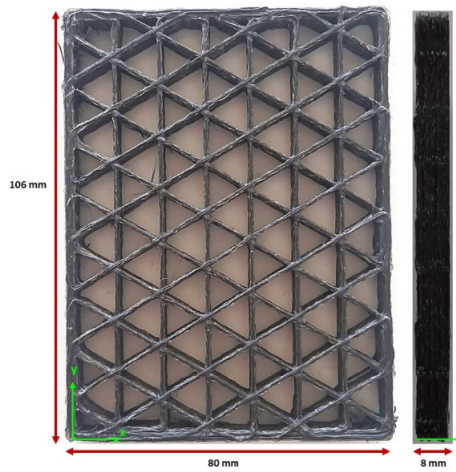


Figura 5.25: Struttura reticolare isogrid al 20% ID

5.1.4 Prove di compressione

Le strutture isogrid grazie alla loro geometria caratterizzata da una rete regolare di elementi strutturali triangolari sono progettate principalmente per sopportare carichi di compressione. Pertanto, ottenute tali strutture attraverso il processo di stampa, queste sono state testate mediante prove di compressione (Figura 5.26) per valutarne la loro stabilità identificando possibili fenomeni di instabilità.



Figura 5.26: Prova di compressione delle strutture isogrid

Le prove sono state effettuate fino al raggiungimento del fenomeno di Buckling, che poteva manifestarsi a livello locale o globale (Figura 5.27), utilizzando la macchina di prova universale MTS 810, dotata di un'attrezzatura costituita da due piatti agganciati agli afferraggi della macchina, all'interno dei quali è stata inserita la struttura reticolata. In particolare, la struttura isogrid è stata posizionata con i lati corti a contatto con i due piatti. Per tali prove è stata scelta una velocità di 0.5 mm/min per evitare inflessioni indesiderate delle strutture (108). Durante il test sono stati acquisiti attraverso una cella di carico e un trasduttore induttivo di spostamento LVDT rispettivamente i valori della forza (F) e dello spostamento (Δh). Inoltre, al fine di indagare la resistenza specifica, è stata presa in considerazione la proporzione tra il carico massimo (F_{\max}) e il peso (w) per ottenere informazioni sulla forza massima sviluppata in relazione alla quantità di fibra utilizzata.

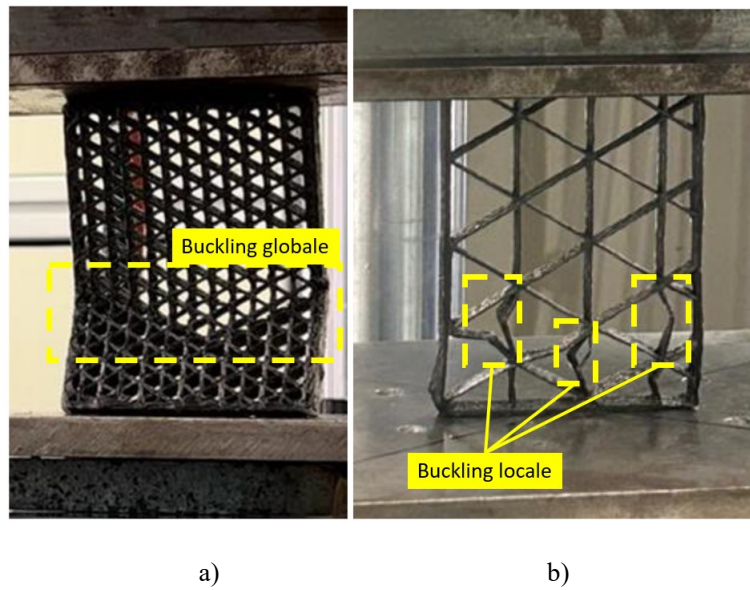


Figura 5.27: Esempi di Buckling a) globale e b) locale

Per ogni infill density sono state realizzate e testate almeno 3 strutture isogrid per garantire la ripetibilità dei risultati. Prima di sottoporre le strutture al test di compressione è stato dapprima valutato il peso di ogni singola struttura, come indicatore della quantità di fibra utilizzata, fattore che incide anche sull'aspetto economico e sul relativo tempo di stampa.

Capitolo 6 Risultati e discussione

6.1 Risultati Epoxy/GO

Il primo studio è stato effettuato sul sistema epossidico SR 1660/SD 2630 nanocaricato con GO-A e GO-C. I principali risultati dei test di flessione, dell'analisi della durezza e dell'analisi al SEM sono riportati nei capitoli seguenti.

6.1.1 Test di flessione

Per valutare l'effetto del contenuto e della tipologia dell'ossido di grafene sulle proprietà meccaniche flessionali del sistema resina epossidica-indurente in cui è disperso, sono state effettuate delle prove di flessione a temperatura ambiente.

In particolare sono state valutate le proprietà di resistenza massima a flessione, allungamento massimo a rottura e modulo di elasticità.

Tali proprietà sono state analizzate tramite l'elaborazione dei dati ottenuti dalla fase di sperimentazione da cui si sono ricavate le curve tensione alla flessione-deformazione alla flessione. Pertanto, in questo capitolo, verranno riportati i confronti fra le diverse condizioni considerate.

Ciascun lotto considerato è costituito da più provini della stessa tipologia, quindi con la stessa tipologia di GO e con lo stesso contenuto di nanocarica. Sono state quindi effettuate più prove per la stessa tipologia di provino per garantire la ripetibilità dei risultati e per conferire oggettività al comportamento a flessione.

Per ogni lotto sono stati registrati i valori delle principali grandezze meccaniche ricavati dalle curve tensione-deformazione, con cui poi si è calcolata una media di:

- resistenza massima a flessione ($\sigma_{f,max}$);

- deformazione a rottura (ϵ_f);
- modulo di elasticità a flessione (E_f);

Nella Figura 6.1 sono riportate le caratteristiche curve sforzo flessionale-deformazione flessionale ottenute rielaborando i dati provenienti dalle prove di flessione effettuate sui provini con: resina pura, resina con ossido di grafene disperso di tipo A e di tipo C.

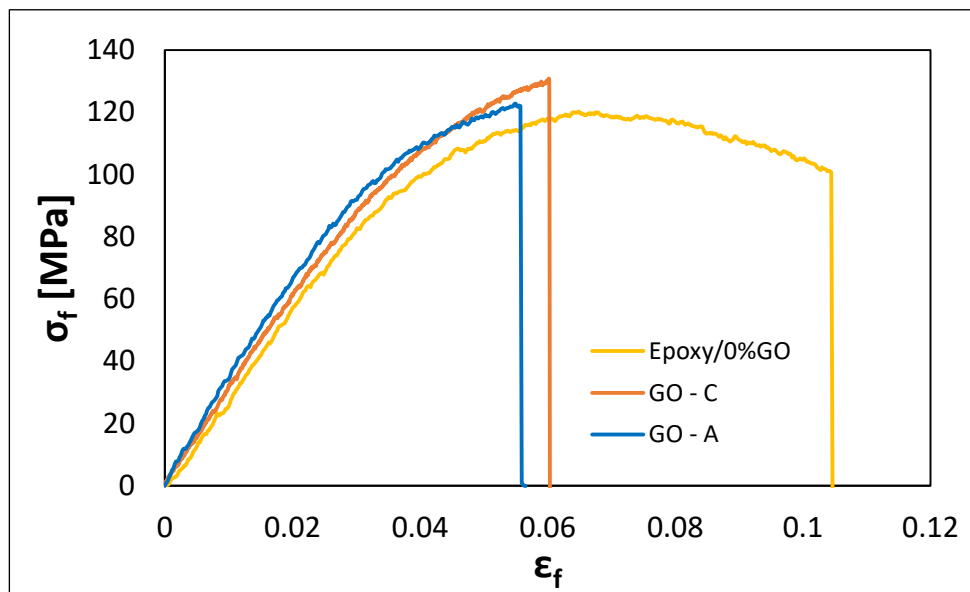


Figura 6.1: Andamento tipico delle curve tensione a flessione e deformazione a flessione di: resina pura, resina nanocaricata con ossido di grafene di tipo A e di tipo C

Si può osservare che, per quanto riguarda la condizione Epoxy/0%GO, essa è caratterizzata da un aumento della tensione flessionale con l'incremento della deformazione flessionale fino al raggiungimento di un valore massimo.

Successivamente, la resina pura mostra una leggera diminuzione della tensione a flessione con un ulteriore aumento della deformazione a flessione.

Per quanto riguarda l'andamento delle curve che caratterizzano i provini nanocaricati si può notare che, indipendentemente dal contenuto e dalla tipologia di GO disperso, le curve

σ_f - ϵ_f sono caratterizzate da un aumento della tensione con la deformazione fino al raggiungimento di un valore massimo in corrispondenza del quale avviene la rottura del campione. Inoltre, si può osservare che la presenza delle nanocariche riduce il valore della deformazione flessionale a rottura.

Di seguito sono riportate le figure rappresentanti i grafici che mostrano il confronto fra l'andamento delle proprietà meccaniche che caratterizzano le due tipologie di ossido di grafene al variare della percentuale in peso di nanocarica dispersa all'interno della resina. Vengono riportate anche le caratteristiche della resina pura per effettuare il confronto.

I punti riportati nei singoli grafici rappresentano la media dei valori delle proprietà meccaniche relative a ogni singola percentuale considerata. In particolare la Tabella 6.1 riassume i valori medi e la relativa deviazione standard della resistenza massima alla flessione (σ_{fmax-m}), della deformazione a rottura a flessione (ϵ_{fr-m}) e del modulo di elasticità a flessione (E_{f-m}) della resina epossidica pura e nanocaricata con l'ossido di grafene di tipo A e C a diverse percentuali.

Tabella 6.1: Valori medi e deviazione standard della massima tensione flessionale, massima deformazione a rottura flessionale e modulo di elasticità flessionale della resina epossidica pura e nanocaricata con ossido di grafene di tipo A e C a diverse percentuali di GO

Provino	σ_{fmax-m} [MPa]		ϵ_{fr-m}		E_{f-m} [MPa]	
	GO - A	GO - C	GO - A	GO - C	GO - A	GO - C
Epoxy/0%GO	118.71±5.2		0.142±0.02		2945±123.7	
Epoxy/0.2%GO	120.8±1.6	131.6±4.2	0.065±0.004	0.066±0.005	2950±112	3080±74.1
Epoxy/0.45%GO	121.6±4.6	125.8±3.4	0.058±0.005	0.063±0.005	3000±50	3022.4±41.1
Epoxy/0.7%GO	118.1±3.7	127.6±3.2	0.066±0.002	0.055±0.006	3050±36.7	3149.9±60.1
Epoxy/1.4%GO	109.3±4.5	120.3±1.8	0.057±0.003	0.049±0.003	2988±10.9	3118.6±33.7
Epoxy/2%GO	106±3.38	119.9±1.07	0.044±0.003	0.048±0.001	3097±110.56	3175.2±15.32
Epoxy/3%GO	103±2.44	107.1±4.52	0.036±0.001	0.038±0.001	3243±60.48	3175.5±34.88

Per quanto riguarda la massima resistenza a flessione è riportato in Figura 6.2 il grafico che mostra l'andamento della tensione massima media a flessione (σ_{fmax-m}) in funzione della %GO disperso all'interno della resina.

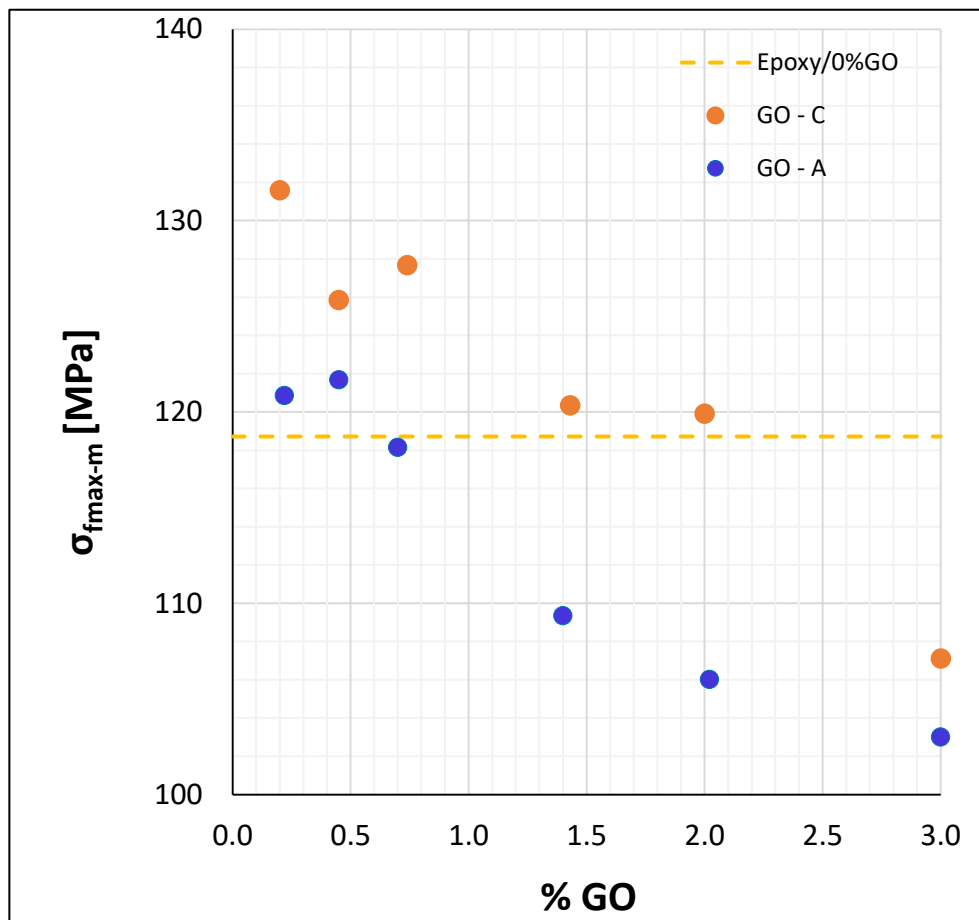


Figura 6.2: Andamento del valore medio della tensione massima a flessione in funzione del contenuto di GO disperso nella resina epossidica

Osservando le due curve si nota che la resina nanocaricata con GO-C mostra valori di tensione massima a flessione superiori rispetto a quelli di GO-A a parità di percentuale di ossido di grafene disperso.

Questa riduzione delle proprietà di Epoxy/GO – A rispetto a Epoxy/GO - C è attribuibile principalmente a due cause. La prima è riferibile al diverso numero di strati che costituiscono i fiocchi di grafene. Difatti, GO-A presenta un numero di strati maggiore rispetto a GO-C, ovvero in proporzione al peso, e quindi alla densità del materiale, GO-A presenta una minore superficie di contatto fra nanocarica e resina. Tale riduzione potrebbe essere responsabile della minore efficacia nel trasferimento di carico tra matrice e nanocarica. La seconda causa è rinvenibile nel maggiore grado di riduzione di GO-A rispetto a GO-C che, riducendo le dimensioni del fiocco di grafene, porta ad una perdita di prestazioni a causa di una minore superficie di contatto fra nanocarica e resina.

Analizzando i singoli andamenti della tensione massima a flessione in funzione della percentuale di ossido di grafene disperso per le due differenti tipologie di nanocarica, si osserva che, per quanto riguarda il composito Epoxy/GO-C, in corrispondenza della percentuale più bassa di ossido di grafene disperso (0.2%GO) si ha un aumento di circa l'11% di $\sigma_{\text{max-m}}$ rispetto a Epoxy/0%GO, che corrisponde al valore più elevato di tensione massima flessionale. Quando si supera il valore del 2% di GO-C $\sigma_{\text{max-m}}$ raggiunge livelli di tensione inferiori rispetto a quelli della resina pura. Aumentando ulteriormente il contenuto di GO-C si continua ad avere una diminuzione della tensione massima. In particolare, il contenuto di GO-C al 3% porta ad una riduzione della tensione massima rispetto alla resina pura di circa il 10%.

Il composito nanocaricato con grafene di tipo A presenta un andamento simile a quello mostrato dal composito rinforzato con ossido di grafene di tipo C; il valore massimo di $\sigma_{\text{max-m}}$, risulta superiore rispetto a quello della resina pura del 2.4% e viene raggiunto in corrispondenza del contenuto pari a 0.45%GO-A. Anche in questo caso, un ulteriore aumento della percentuale della nanocarica porta ad una diminuzione della $\sigma_{\text{max-m}}$ fino ad arrivare alla riduzione del 13%, rispetto alla resistenza della resina pura, in corrispondenza di un tenore di GO-A disperso pari al 3%.

Questo comportamento è riconducibile alla tendenza delle nanocariche ad agglomerarsi al crescere del quantitativo disperso all'interno della matrice. Questi agglomerati generano inclusioni da cui possono avere origine e propagarsi, durante l'applicazione del carico, microfessure che causando la riduzione della sezione utile del provino determinano la conseguente riduzione della resistenza meccanica del composito nanocaricato.

L'andamento dell'allungamento a rottura a flessione in funzione della percentuale di ossido di grafene disperso all'interno della resina è riportato in Figura 6.3

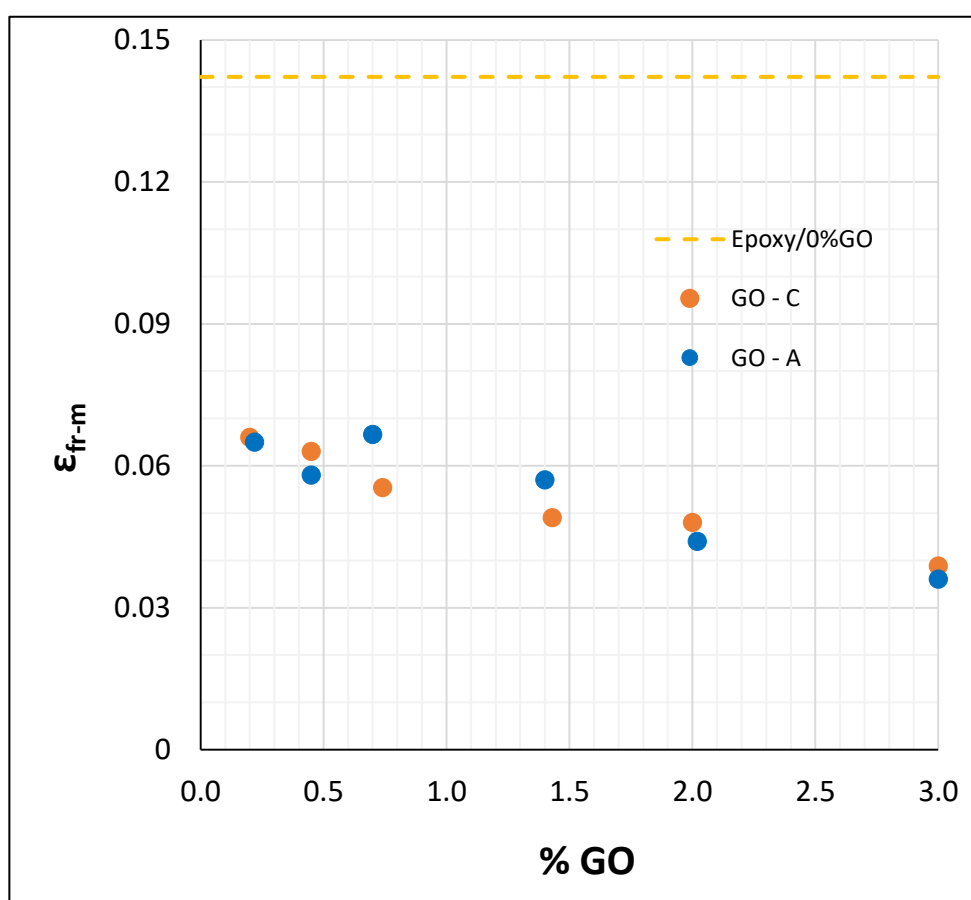


Figura 6.3: Andamento dell'allungamento medio a flessione in funzione del contenuto di GO disperso nella resina epossidica

Coerentemente con quanto osservato da Muñoz et al. (5), l'allungamento a rottura è sempre significativamente inferiore rispetto a quello della resina pura. Si osserva, inoltre, la riduzione dell'allungamento a rottura a flessione all'aumentare della percentuale di GO. Infine, la differenza fra le due tipologie di nanocarica non è apprezzabile. In conclusione, la resina epossidica rinforzata con GO presenta una minore propensione alla deformazione flessionale rispetto alla resina pura.

Il modulo di Young a flessione in funzione del contenuto di GO è riportato in Figura 6.4

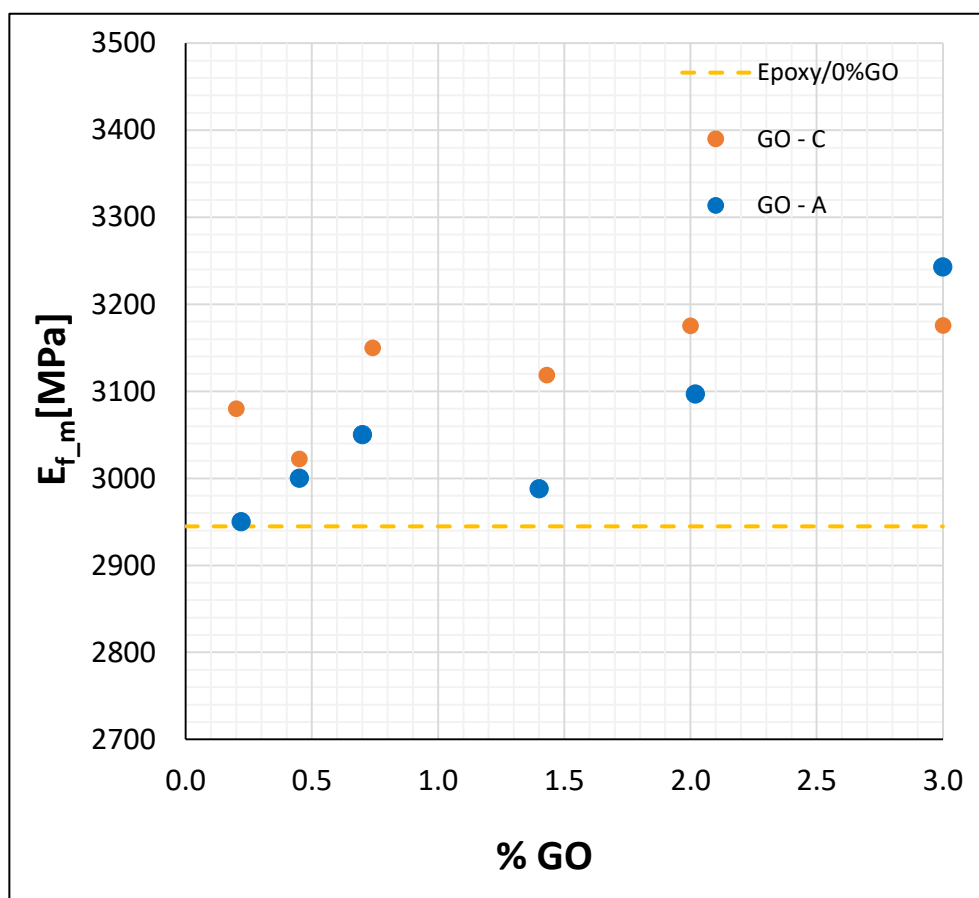


Figura 6.4: Andamento del modulo di elasticità medio a flessione in funzione del contenuto di GO disperso nella resina epossidica

In entrambi i casi si osserva come l'aumento del contenuto di GO causi un effetto di irrigidimento del nanocomposito poiché il modulo di Young cresce con la quantità di GO disperso nella matrice; in ogni condizione E_{f-m} risulta essere sempre maggiore rispetto a quello della resina pura. In particolare, il composito Epoxy/GO-C ha caratteristiche di rigidità flessionali maggiori rispetto al Epoxy/GO-A, anche se al 3%GO si nota un'inversione di tendenza. Il massimo incremento di E_{f-m} ottenuto per Epoxy/GO-A e Epoxy/GO-C risulta essere pari al 10% e al 7.8%, rispettivamente.

Questo aumento del modulo di Young con il contenuto di nanocariche può essere attribuito all'effetto di irrigidimento conferito dall'ossido di grafene; poiché E_f , essendo valutato a basse deformazioni, comporta che intorno agli agglomerati ci sia una bassa concentrazione dello stress, risultando nell'assenza o in una quantità limitata di formazione di microfessure (5).

Poiché GO-C presenta prestazioni meccaniche superiori rispetto a GO-A, lo studio si è focalizzato su tale tipologia di nanocarica mediante ulteriori analisi e valutazioni.

6.1.2 Risultati delle prove di durezza

I risultati delle prove di durezza effettuate sul composito Epoxy/GO-C hanno mostrato che, coerentemente con i risultati delle prove di flessione, la dispersione di GO comporta un aumento della durezza della matrice epossidica (Tabella 6.2) (50). In particolare, un aumento significativo del valore di durezza è stato registrato aggiungendo anche solo una bassa quantità di GO (0,2% in peso).

Si osserva inoltre come la durezza sia scarsamente influenzata dal tenore di GO; tale comportamento può essere attribuito alla presenza dei tipici agglomerati di GO, come verrà osservato anche nelle successive analisi al FESEM.

Tabella 6.2: Durezza Shore D del composito Epoxy/GO-C a diverse %GO

Campioni	Durezza
	<i>Shore Durometer Type D</i>
Epoxy	77±3
Epoxy/0.2% GO-C	83±1
Epoxy/0.5% GO-C	83±1
Epoxy/0.7% GO-C	83±1
Epoxy/1.4% GO-C	84±1
Epoxy/2% GO-C	83±1
Epoxy/3% GO-C	82±1

6.1.3 Analisi SEM

Per studiare la dispersione della nanocarica in funzione del contenuto di fiocchi di grafene presenti nei compositi Epoxy/GO-C è stata effettuata un'analisi al microscopio elettronico a scansione osservando le superfici di frattura.

La compattezza interfacciale della resina epossidica pura e della resina nanocaricata riveste un ruolo chiave nelle prestazioni complessive dei sistemi nanocompositi (109). L'analisi della microstruttura FESEM delle superfici fratturate ha permesso di confrontare la morfologia dell'epossidico puro con quella dei nanocompositi contenenti la più bassa (0.2%) e la più alta (3%) percentuale di GO disperso. La Figura 6.5 mostra le sezioni trasversali dei campioni analizzati

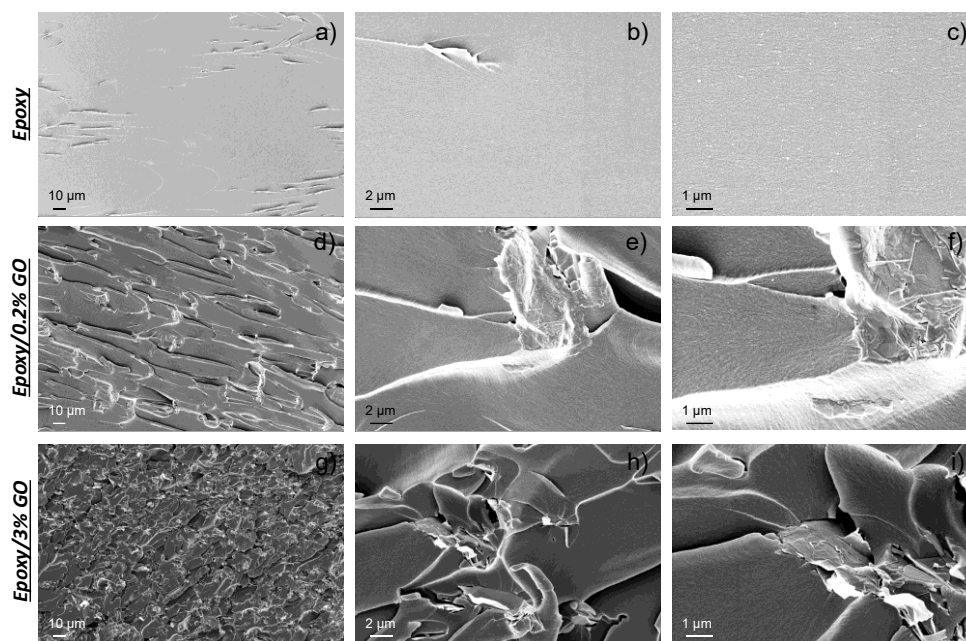


Figura 6.5: Immagini FESEM delle sezioni trasversali fratturate di campioni basati su Epossidico, Epossidico/0,2% GO-C ed Epossidico/3% GO-C

La resina epossidica (Figura 6.5.a) mostra una superficie di frattura uniforme e liscia senza difetti evidenti, indicando una frattura fragile e una bassa tenacità alla frattura (109–111). Tuttavia, l'aggiunta della nanocarica GO-C a diverse concentrazioni nella matrice epossidica influisce sulla morfologia della superficie di frattura (112), determinando un aspetto diverso rispetto a quello della resina epossidica pura. Si osservano, infatti, con l'aggiunta della nanocarica nella resina epossidica, superfici fratturate con presenza di zone rugose e cricche irregolari (Figura 6.5.d-i) (113). La presenza di fiocchi nanometrici di GO-C ha ostacolato la formazione di cricche lineari e la propagazione di esse, rendendo la superficie fratturata più rugosa (114).

I nanocompositi Epoxy/0,2%GO-C ed Epoxy/3%GO-C sono caratterizzati dai tipici agglomerati di GO, come si nota dalle immagini FESEM riportate in Figura 6.5.f e Figura 6.5.i. Questi agglomerati sono evidenti soprattutto ad elevate concentrazioni di nanocarica e si formano a causa delle forze di Van der Waals che si stabiliscono tra di essi portando i fiocchi nanometrici ad aderire l'uno all'altro (115,116). Di conseguenza, le microfessure

causate dalla concentrazione di stress intorno agli agglomerati di GO possono portare alla propagazione della frattura fino alla rottura del materiale con una riduzione della resistenza a flessione e della duttilità (Tabella 6.1).

Inoltre, dalle immagini si può osservare che l'adesione polimero-particella è bassa, sia per piccole che per grandi quantità di GO-C; conseguentemente, come evidenziato in Figura 6.6, possono essere presenti alcuni vuoti tra le particelle e la resina epossidica circostante.

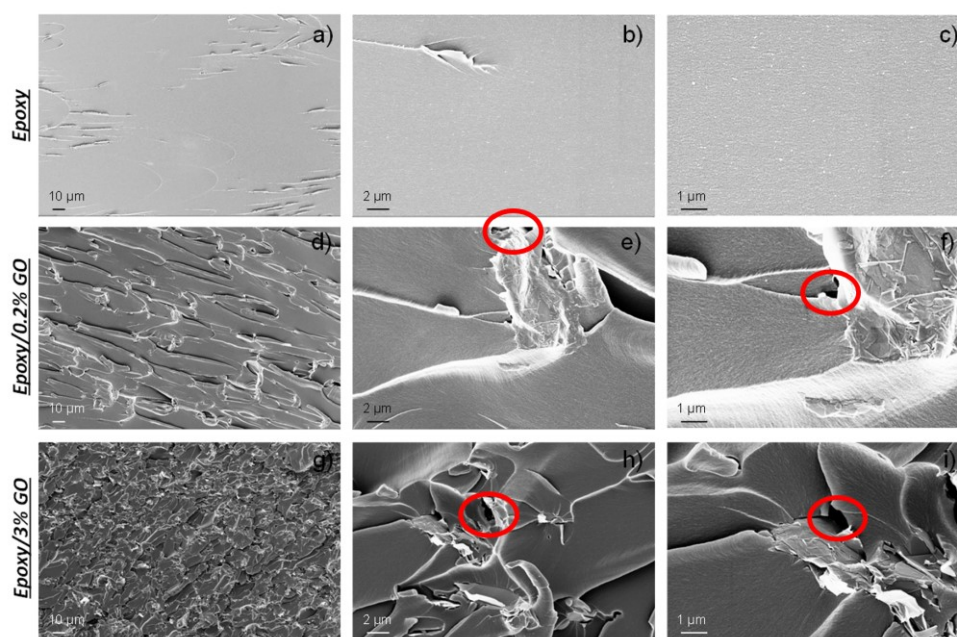


Figura 6.6: Immagini FESEM delle sezioni trasversali precedenti con evidenziati i vuoti presenti fra le particelle e la resina circostante

Questo comportamento rivela una scarsa compatibilità interfacciale tra tali nanoparticelle e la resina. Pertanto lo studio si è focalizzato sull'analisi dei processi di funzionalizzazione della nanocarica per incrementarne l'adesione, e quindi l'interazione, con la resina.

6.1.4 Prove di flessione su provini funzionalizzati

In questa analisi ci si è concentrati sulla percentuale di GO-C dello 0.2% che, come visto dalle analisi precedenti, permette di ottenere un composito con il miglior compromesso tra le caratteristiche di resistenza e quelle di rigidità. A tal fine, sono stati realizzati dei provini di flessione seguendo la stessa normativa dei test precedenti, con l'ossido di grafene funzionalizzato chimicamente mediante 3 differenti tipologie di funzionalizzazione covalente che, per motivi di riservatezza, verranno indicate con F1, F2 e F3:

- Epoxy/0.2%GO-C/F1
- Epoxy/0.2%GO-C/F2
- Epoxy/0.2%GO-C/F3

I provini sono stati sottoposti allo stesso test di flessione a cui erano stati sottoposti i provini non funzionalizzati e, anche in questo caso, per garantire la ripetibilità dei risultati sono stati testati almeno 5 provini per ogni tipologia di funzionalizzazione.

La Figura 6.7 riporta le tipiche curve tensione-deformazione nelle diverse condizioni.

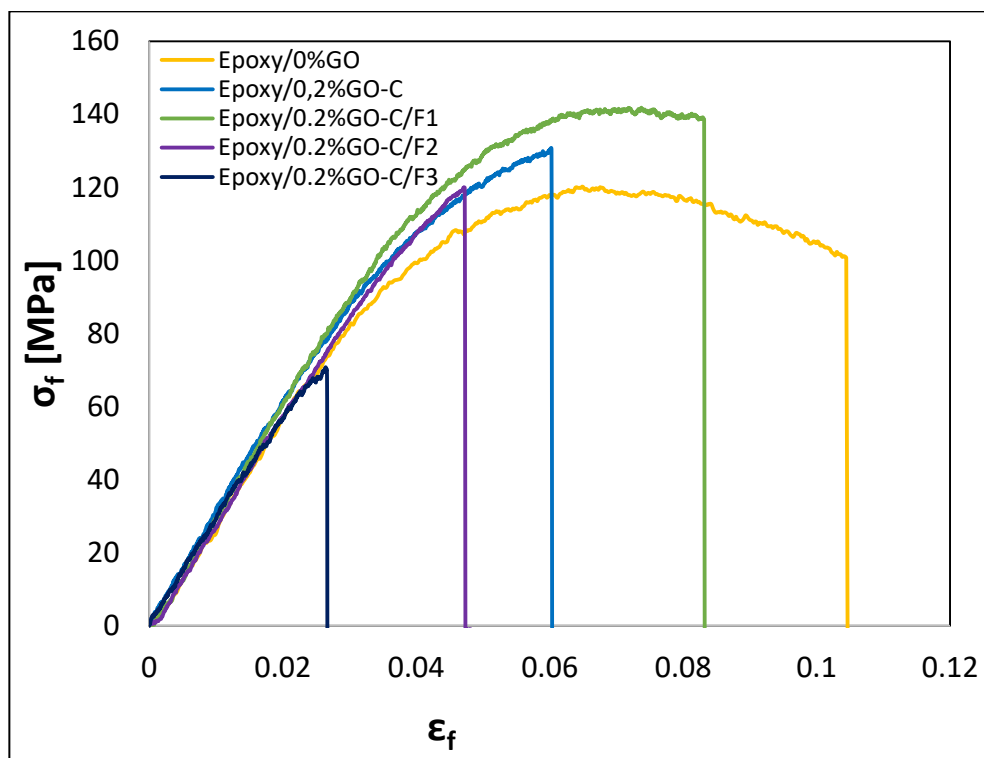


Figura 6.7: Andamento tipico delle curve tensione a flessione e deformazione a flessione di: resina pura, resina nanocaricata con GO- C non funzionalizzato e resina nanocaricata con GO-C funzionalizzato F1, F2 e F3

Analizzando gli andamenti di tali curve si osserva che la funzionalizzazione di tipo F1 permette di ottenere il migliore risultato rispetto alle altre in quanto la curva caratteristica raggiunge un valore massimo superiore rispetto a quello che caratterizza il composito non funzionalizzato sia in termini di tensione che di deformazione. Al contrario, le curve relative alle altre funzionalizzazioni (F2 e F3) sono caratterizzate da una rottura anticipata del provino anche rispetto al composito non funzionalizzato.

Le proprietà meccaniche ottenute dalle diverse funzionalizzazioni in termini di resistenza massima alla flessione (σ_{fmax-m}), deformazione a rottura a flessione (ϵ_{f-m}) e modulo di elasticità a flessione (E_{f-m}) sono riportate rispettivamente nelle figure Figura 6.8, Figura 6.9 e Figura 6.10. Come termine di confronto nelle figure sono mostrati anche le caratteristiche meccaniche della resina pura e la resina nanocaricata non funzionalizzata.

Tali risultati sono riportati numericamente nella Tabella 6.3

Tabella 6.3: Valori medi e deviazione standard della massima tensione flessionale, deformazione a rottura flessionale e modulo di elasticità flessionale della resina epossidica pura, nanocaricata allo 0.2%GO-C e funzionalizzata F1, F2 e F3

Campioni	σ_{fmax-m} [MPa]	ϵ_{fr-m}	E_{f-m} [MPa]
Epoxy/0% GO	118.7±5.2	0.142±0.02	2945±123.7
Epoxy/0.2% GO-C	131.6±4.2	0.066±0.005	3080±74.1
Epoxy/0.2% GO-C/F1	136.7±3.6	0.071±0.01	3169.7±21.7
Epoxy/0.2% GO-C/F2	116.6±6.8	0.045±0.008	3065.7±39.3
Epoxy/0.2% GO-C/F3	89.3±0.2	0.036±0.01	2954.4±51.4

Relativamente alla σ_{fmax-m} (Figura 6.8), si nota come la funzionalizzazione F1 apporti un miglioramento del 15% rispetto al composito nanocaricato non funzionalizzato (Epoxy/0.2%GO-C), mentre le funzionalizzazioni F2 e F3 conferiscono una resistenza minore rispetto al composito non funzionalizzato. In particolare, la funzionalizzazione F2 porta ad un valore di σ_{fmax-m} , rispetto al composito non funzionalizzato, inferiore del 11.3%, mentre la funzionalizzazione F3 fornisce una resistenza inferiore del 32.1% rispetto a Epoxy/0.2%GO-C. Tale resistenza risulta di gran lunga inferiore anche rispetto alla resina pura.

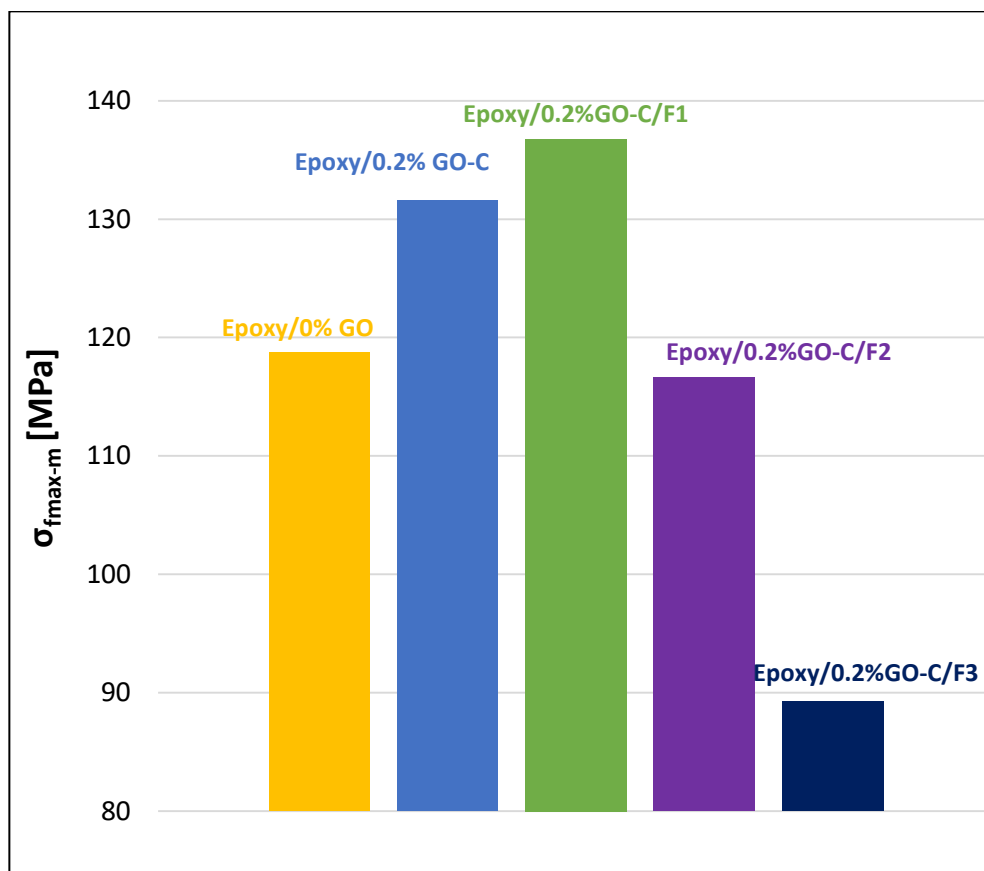


Figura 6.8: Confronto proprietà tensione massima a flessione Epoxy/0%GO, Epoxy/0.2%GO-C, Epoxy/0.2%GO-C/F1, Epoxy/0.2%GO-C/F2 e Epoxy/0.2%GO-C/F3

Dallo studio del massimo allungamento a rottura, riportato in Figura 6.9, si riscontra che per tutte le funzionalizzazioni i valori di ϵ_{fr-m} assumono valori al di sotto della resina non nanocaricata (più del 50%). La funzionalizzazione F1 porta ad un lieve incremento di ϵ_{fr-m} del 7.5% rispetto al composito non funzionalizzato. Le restanti funzionalizzazioni si attestano a valori inferiori rispetto all'Epoxy/0.2%GO-C, del 31.8% e del 45.4%, rispettivamente.

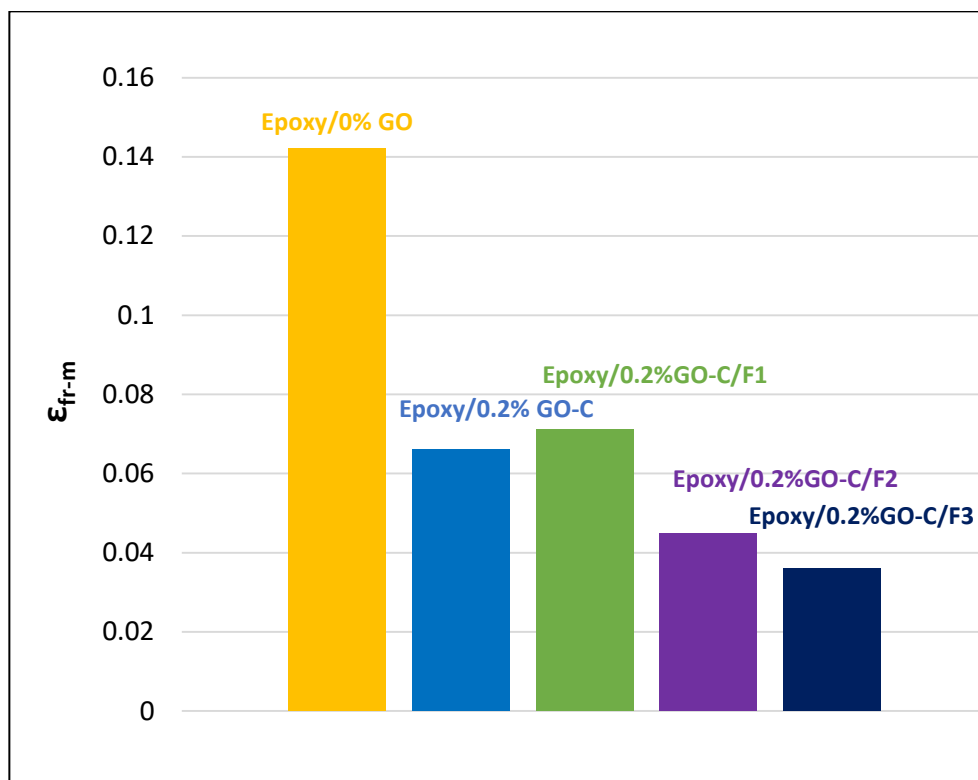


Figura 6.9: Confronto proprietà allungamento a rottura a flessione Epoxy/0%GO, Epoxy/0.2%GO-C, Epoxy/0.2%GO-C/F1, Epoxy/0.2%GO-C/F2 e Epoxy/0.2%GO-C/F3

Infine sono stati analizzati gli effetti delle funzionalizzazioni sul valore del modulo di elasticità flessionale (Figura 6.10). Da questo confronto si è dimostrato che la funzionalizzazione F1 porta ad un miglioramento di circa il 3% del valore di ϵ_{fr-m} rispetto a Epoxy/0.2%GO-C. Mentre le altre due funzionalizzazioni F2 e F3 raggiungono valori di ϵ_{fr-m} superiori alla resina pura (del 4% e dello 0.3%, rispettivamente) ma inferiori rispetto allo stesso composito nanocaricato non funzionalizzato, risultando quindi una diminuzione rispetto a quest'ultimo dello 0.4% e del 4%, rispettivamente.

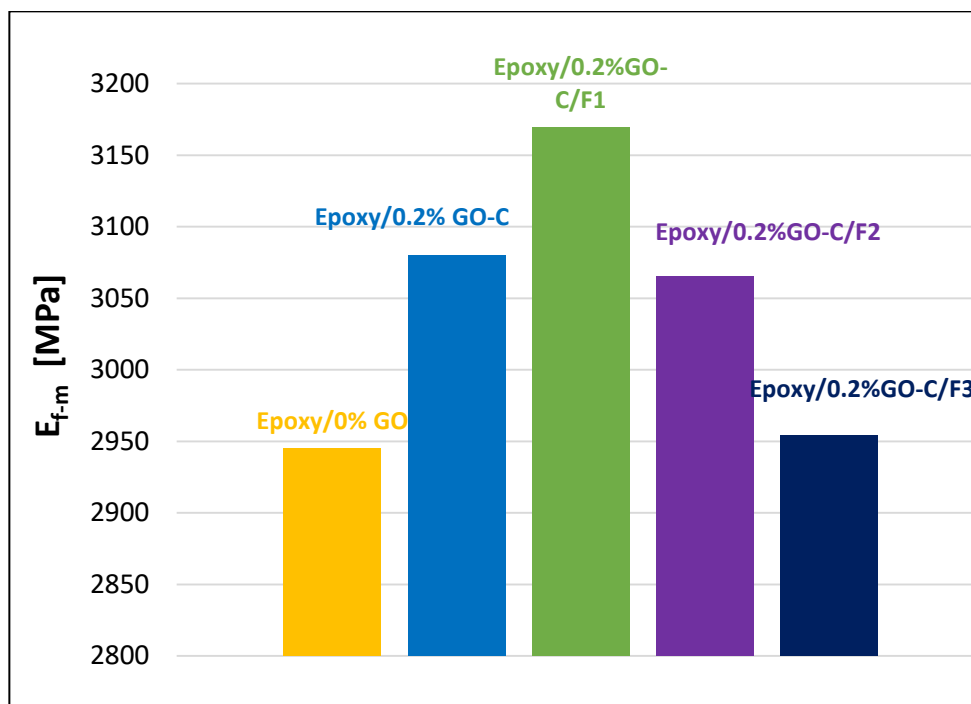


Figura 6.10: Confronto proprietà modulo di Young a flessione Epoxy/0%GO, Epoxy/0.2%GO-C, Epoxy/0.2%GO-C/F1, Epoxy/0.2%GO-C/F2 e Epoxy/0.2%GO-C/F3

Quindi risulta che la funzionalizzazione F1 permette di avere proprietà meccaniche di resistenza massima alla flessione, deformazione a rottura a flessione e del modulo di elasticità a flessione superiori rispetto al provino non funzionalizzato Epoxy/0.2%GO-C. Al contrario, le funzionalizzazioni F2 e F3, per tutte e tre le proprietà meccaniche analizzate, portano al raggiungimento di valori inferiori rispetto a Epoxy/0.2GO-C e, in alcuni casi, anche rispetto ai valori della resina pura. Questo comportamento può essere originato da diversi fattori, fra i quali il più importante è correlato alla non completa rimozione della sostanza funzionalizzante. Quest'ultima serve unicamente per modificare la struttura del grafene, creando dei legami aperti, predisponendo quindi la nanocarica a realizzare un legame covalente con la matrice ospitante. Quindi, se la sostanza funzionalizzante non viene completamente rimossa, nel nanocomposito sarà presente oltre alla matrice e al rinforzo anche la sostanza funzionalizzante utilizzata. La capacità della sostanza funzionalizzante nello stabilire legami chimici potrebbe portare i fiocchi di grafene presenti nel composito a

legarsi in una zona ristretta della matrice, causando quindi un'agglomerazione dei fiocchi di grafene in fiocchi di grafite. Tale fenomeno determina un incremento della disomogeneità della dispersione della nanocarica e impedendo di sfruttare le proprietà che caratterizzano il grafene.

Riassumendo, dalle analisi sperimentali effettuate sul composito Epoxy/GO-C si è riscontrato un aumento massimo in termini di tensione massima media a flessione del 11% ad una percentuale di GO dispersa del 0.2% rispetto alla resina non nanocaricata. Questo incremento è ulteriormente cresciuto fino al 15% a seguito della funzionalizzazione della nanocarica. Per quanto riguarda il modulo di elasticità a flessione, il massimo incremento è stato raggiunto al 3% di GO disperso con un aumento di circa l'8% rispetto alla resina non nanocaricata.

Questi incrementi di proprietà risultano pertanto essere confrontabili con quelli ottenibili disperdendo all'interno della resina epossidica nanotubi di carbonio a basse percentuali, come mostrano alcuni studi presenti in letteratura (117–120). In particolare, Tang et al.(121) hanno analizzato l'utilizzo di MWCNT funzionalizzati con l'ozono per modificare le proprietà della matrice e hanno riscontrato un incremento della tensione massima a flessione del 21% allo 0.5% di MWCNT dispersi nella resina. Hsieh et al.(122) hanno invece studiato l'effetto dei MWCNT sul modulo elastico della resina epossidica pura osservando un aumento del 12% con un contenuto pari allo 0.5% di MWCNT dispersi.

Un altro fattore importante da considerare è legato al costo: come noto, il GO presenta dei costi molto alti legati al suo processo di produzione, come accennato nei capitoli precedenti. A tal proposito, l'ossido di grafene industriale presenta un costo di 130\$/g, mentre i MWCNT hanno un costo di circa 10\$/g che, se funzionalizzati, può raggiungere 15\$/g (100). Pertanto i nanotubi di carbonio risultano molto più economici rispetto al GO. Dati i miglioramenti apportati dai MWCNT alla resina epossidica in termini di proprietà meccaniche e a costi inferiori, gli studi successivi saranno concentrati sull'utilizzo dei nanotubi di carbonio.

6.2 Risultati CFRP/MWCNT

La seconda parte dell'attività di ricerca si è focalizzata sullo studio del sistema epossidico EC157/W152 con un rinforzo in fibra di carbonio e un nanorinforzo di nanotubi al carbonio a parete multipla. I principali risultati dei test e delle analisi effettuate sono riportati nei capitoli seguenti.

6.2.1 Test di digestione

La presenza di vuoti nei laminati porta ad una significativa riduzione della resistenza del materiale, determinando il degrado delle proprietà fisiche e chimiche delle fibre a causa dell'assorbimento di umidità e della facilità di propagazione delle cricche. Pertanto è stato valutato il contenuto di vuoti facendo riferimento alla normativa ASTM D3171-Procedura B.

Innanzitutto è stata definita la densità del composito tramite la normativa ASTM D792, che permette di calcolare il volume del campione di composito analizzato mediante la tecnica della pesata idrostatica. La differenza di peso del campione pesato in aria e in acqua consente di determinare il suo volume. Conoscendo la densità della matrice e del rinforzo, rispettivamente, di 1.16 g/cm^3 e 1.78 g/cm^3 , conformi a quanto riportato nelle schede tecniche, è stato possibile calcolare la densità del composito.

Lo step successivo, seguendo la norma ASTM D3171-Procedura B, ha riguardato l'esecuzione del test di digestione della matrice, che consiste nella dissoluzione chimica in acido solforico e perossido di idrogeno del materiale. Ciò ha consentito di determinare il peso delle fibre, che non sono soggette alla dissoluzione, e il volume occupato dai vuoti.

Sono stati sottoposti a tale test i laminati compositi con le diverse percentuali di MWCNT dispersi nella matrice e i principali risultati sono riportati nella Tabella 6.4. I valori sono stati ottenuti come la media sui risultati relativi a cinque differenti campioni per ciascuna condizione, prelevati in diversi punti di ogni laminato.

Tabella 6.4: Risultati test di digestione

TEST	NORMA ASTM	UNITÀ	CAMPIONI								
			0% MWCNT	0.5% MWCNT	1% MWCNT	1.5% MWCNT	2% MWCNT	2.5% MWCNT	3% MWCNT	3.5% MWCNT	4% MWCNT
Densità composito	D792	g/cm ³	1,506	1,492	1,477	1,457	1,449	1,462	1,451	1,516	1,467
Contenuto fibra	D3171	% peso	62,11	61,85	59,75	58,68	55,07	59,93	58,69	63,19	58,01
Contenuto fibra	D3171	% volume	50,85	50,17	47,92	46,35	43,20	47,22	46,21	52,12	46,16
Contenuto matrice	D3171	% peso	37,89	38,15	40,25	41,32	44,93	40,07	41,31	36,81	41,99
Contenuto matrice	D3171	% volume	48,78	49,06	51,25	51,97	56,16	52,17	51,97	48,10	53,11
Contenuto vuoti	D3171	% volume	0,37	0,77	0,83	1,68	0,64	0,61	1,82	-0,22	0,73

Dai risultati ottenuti si può osservare che, indipendentemente dalla percentuale di MWCNT, il valore della frazione in volume di vuoti nei materiali compositi rinforzati con nanotubi di carbonio è sempre superiore rispetto a quella del composito non nanorinforzato.

Tale risultato può essere attribuito alla maggiore viscosità della matrice quando viene dispersa al suo interno la nanocarica che rende più difficile il processo di impregnazione. Con l'aumentare della viscosità, la resina tende a fluire meno agevolmente tra le fibre, causando l'inclusione d'aria e la formazione di vuoti nel composito indurito.

Inoltre, il processo di consolidamento in autoclave è meno efficace quando si utilizzano resine ad alta viscosità perché il loro flusso verso il breather e il bleeder è inferiore.

Tuttavia, è importante notare che tutti i valori misurati sono al di sotto del valore massimo accettabile (2%) per applicazioni ad alte prestazioni (96). Si nota, inoltre, che il contenuto di fibra varia significativamente tra il 43.20% e il 52.12% in volume. Tale variazione è tipica dei compositi in cui esiste una variabilità intrinseca nelle materie prime e nei processi produttivi. È interessante notare che il campione con il 3.5% di MWCNT mostra un valore di contenuto di vuoto negativo, un risultato privo di significato fisico, ma contemplato dalla norma, evidenziando la variabilità intrinseca della metodologia di prova.

Per mitigare queste incertezze, i risultati dei test meccanici sono stati normalizzati al valore standard di contenuto di fibre pari al 60% in volume.

6.2.2 *Analisi reologica*

Le curve di viscosità complessa, ottenute sottoponendo i laminati compositi con le diverse percentuali di MWCNT a test reometrici, sono mostrate in Figura 6.11. Tali curve sono contraddistinte da tre fasi:

- Pre-polimerizzazione: caratterizzata da una viscosità costante della resina liquida.
- Polimerizzazione: caratterizzata da una pendenza della curva che risulta tanto più marcata quanto più veloce è il processo di polimerizzazione.
- Post-polimerizzazione: caratterizzata da un plateau di viscosità della resina ormai in stato solido.

In fase di pre-polimerizzazione si nota un incremento della viscosità all'aumentare della quantità di nanotubi dispersi nella resina.

La fase di polimerizzazione è caratterizzata da due fattori:

- la temperatura a cui avviene l'inizio della polimerizzazione, definita T_{on_set} ,
- la pendenza della curva.

Ad eccezione dei campioni allo 0.5 e 1% di MWCNT, all'aumentare della concentrazione di nano-carica si osserva un abbassamento della T_{on_set} , ovvero la miscela tende ad anticipare l'inizio della fase di cura. Invece, in corrispondenza delle basse percentuali allo 0.5 e al 1% di MWCNT, come dimostrato anche nel lavoro di Forcellese et al. (123), la temperatura di transizione vetrosa risulta quasi indipendente dal contenuto in peso dei nanotubi. Infatti, le resine additivate con contenuti in peso di MWCNT pari a 0,5 e 1% sono caratterizzate da temperature di transizione vetrosa molto simili risultando sempre superiori alla T_g della resina pura.

Negli stessi campioni si verifica anche un'accelerazione della cura nella sua prima fase. Infatti, la pendenza delle curve è superiore nel primo tratto per poi assestarsi nella seconda parte ben oltre i 100°C.

Il plateau raggiunto al termine del processo di polimerizzazione è confrontabile per tutti i campioni poiché la resina ha assunto definitivamente una consistenza solida.

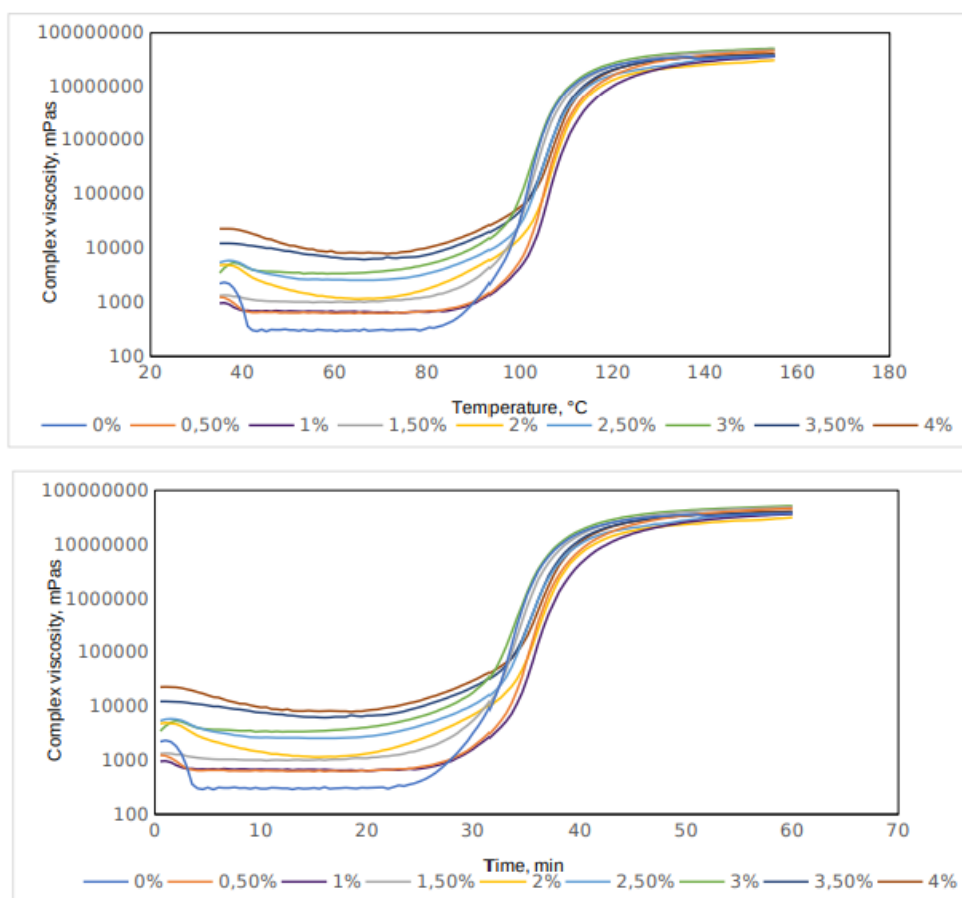


Figura 6.11: Sovrapposizione delle curve di viscosità in funzione della temperatura (sopra) e del tempo (sotto).

6.2.3 *Analisi termica DSC*

I risultati derivanti dall'analisi termica DSC dell'entalpia di reazione e della Tg di tutti i campioni analizzati sono riportati in Tabella 6.5.

Tabella 6.5: Entalpia di reazione e Tg dei campioni analizzati

Campione	Entalpia di reazione [J/g]	Tg [°C]
CFRP/0%MWCNT	443.21	71.2
CFRP/0.5%MWCNT	390.05	74.27
CFRP/1%MWCNT	408.5	72.75
CFRP/1.5%MWCNT	443.19	74.72
CFRP/2%MWCNT	474.04	78.3
CFRP/2.5%MWCNT	446.9	76.5
CFRP/3%MWCNT	449.25	69.4
CFRP/3.5%MWCNT	424.02	72.21
CFRP/4%MWCNT	451.46	79.97

Nel Figura 6.12 sono riportati i dati per valutare la variazione dell'entalpia di reazione e della Tg al variare della percentuale di nanotubi di carbonio dispersi nel composito.

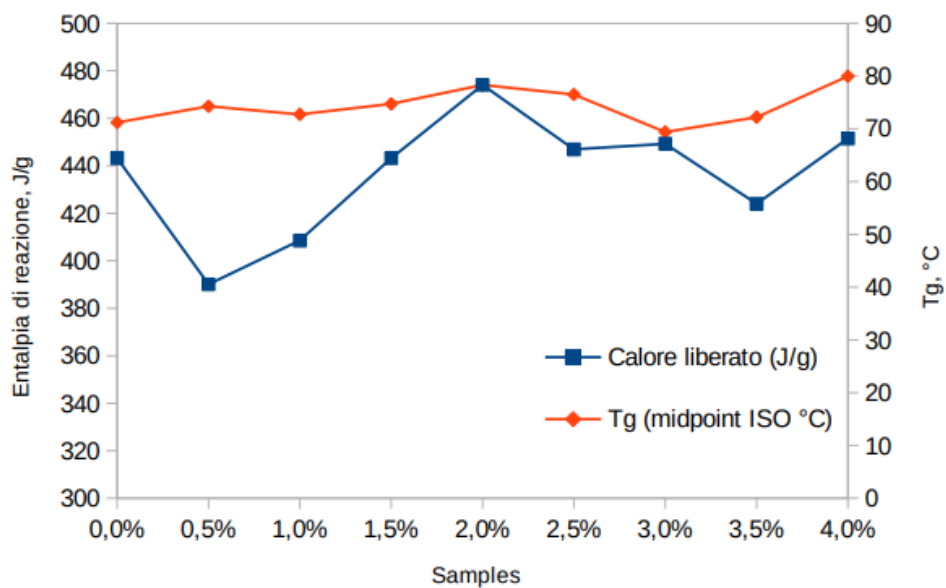


Figura 6.12: Andamento dell'entalpia di reazione e della Tg al variare della percentuale di nanotubi di carbonio dispersi nella miscela.

Dall'analisi termica si evince un limitato effetto della presenza dei nanotubi sulla temperatura di transizione vetrosa con un progressivo aumento di Tg fino al 2% di nanotubi, seguito da una riduzione in corrispondenza del 2.5 e 3% per poi aumentare nuovamente in corrispondenza del 4%.

6.2.4 Analisi DLS

Tramite l'analisi DLS è stata valutata la qualità della dispersione mediante la tecnica del Dynamic Light Scattering (DLS).

Questa tecnica permette di stimare la dimensione media delle nanoparticelle che compongono una sospensione attraverso la misura delle fluttuazioni di intensità della luce scatterata dalle stesse.

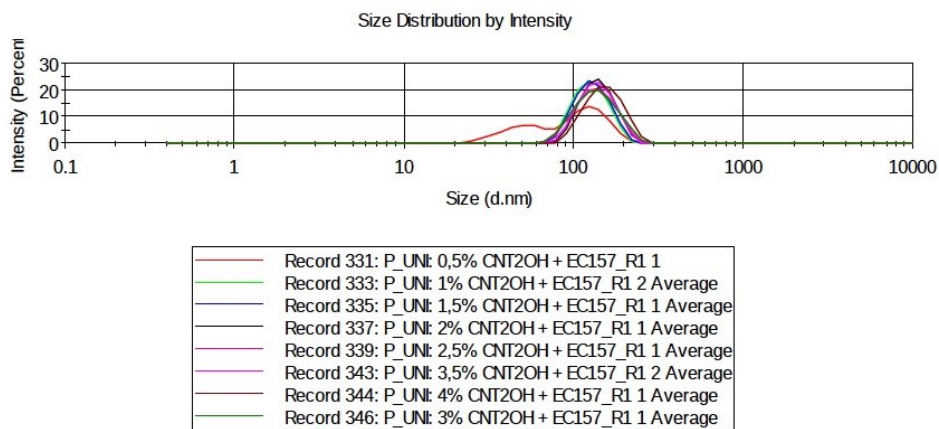


Figura 6.13: Curve DLS dei campioni analizzati

Come riportato nel Figura 6.13, anche in corrispondenza dei valori più alti di concentrazione di MWCNT, la dispersione risulta omogenea nonostante un generale aumento della dimensione dei nanoagglomerati dispersi nella resina con la quantità di MWCNT. Ciò va attribuito all'aumento progressivo della facilità con cui i nanotubi tendono ad aggregarsi tra loro al crescere della loro quantità. Questo comportamento è confermato anche dalla curva del campione che ha la più bassa percentuale di nanotubi dispersi (0.5%) che mostra un duplice picco imputabile ad una minore aggregazione dei nanotubi. L'aumento della dimensione dei micro-aggregati è però trascurabile, in quanto essa varia da 120 nm a 155 nm.

La percentuale del 4.0% risulta essere piuttosto elevata nel campo dei compositi nanocaricati. Infatti, tale valore, risulta essere tra le dispersioni massime utilizzate. Tuttavia, una buona tecnica di dispersione permette di evitare la formazione di agglomerati.

Tabella 6.6: Risultati dell'analisi DLS

Sample	Peak
0.5%	120.6
1.0%	129.2
1.5%	131.9
2.0%	141.6
2.5%	138.9
3.0%	147.4
3.5%	140.5
4.0%	155.4

6.2.5 *Analisi DMA*

Per valutare il comportamento visco-elastico dei materiali CFRP nanocaricati è stata effettuata un'analisi DMA dalla quale sono stati ricavati i valori dei parametri di E' , E'' e del loro rapporto $\tan \delta$ per ogni percentuale di nanocarica considerata. In particolare, i parametri di $\tan \delta$, E' e E'' sono stati mediati e graficati in funzione della temperatura come riportato nelle Figura 6.14, Figura 6.15 e Figura 6.16.

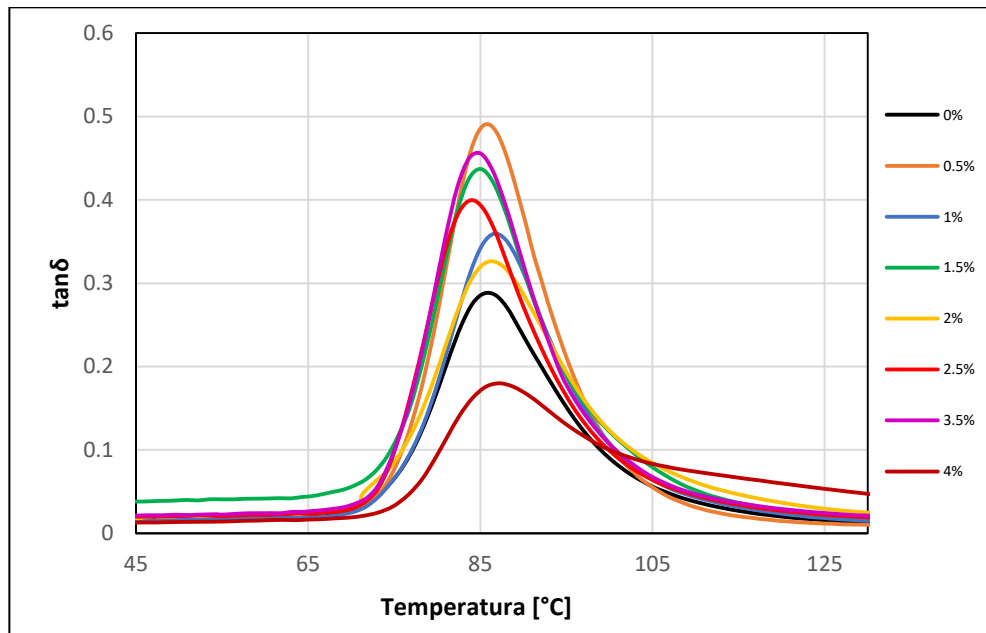


Figura 6.14: Andamento di $\tan \delta$ in funzione della temperatura

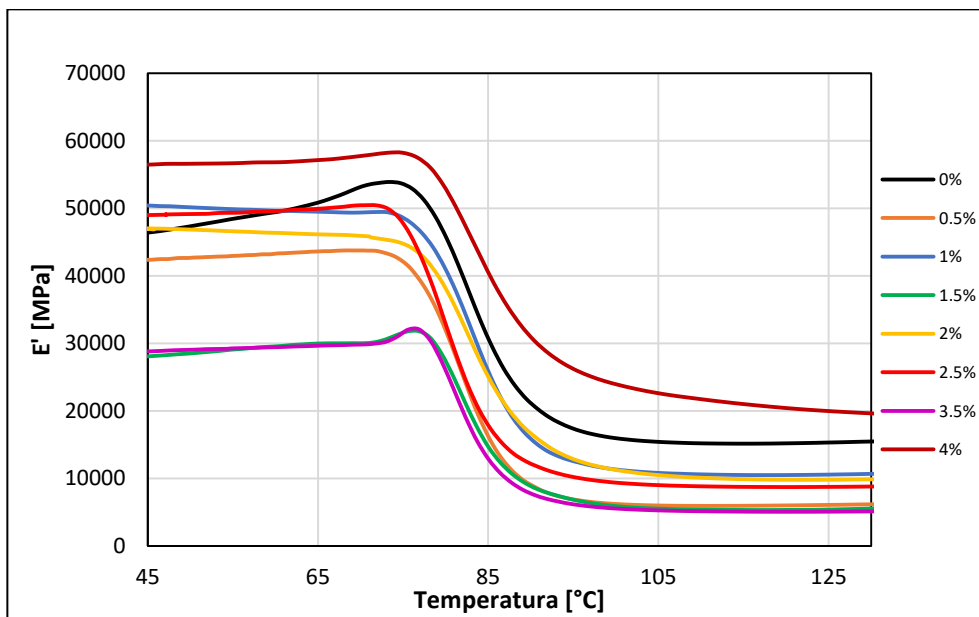


Figura 6.15: Andamento di E' in funzione della temperatura

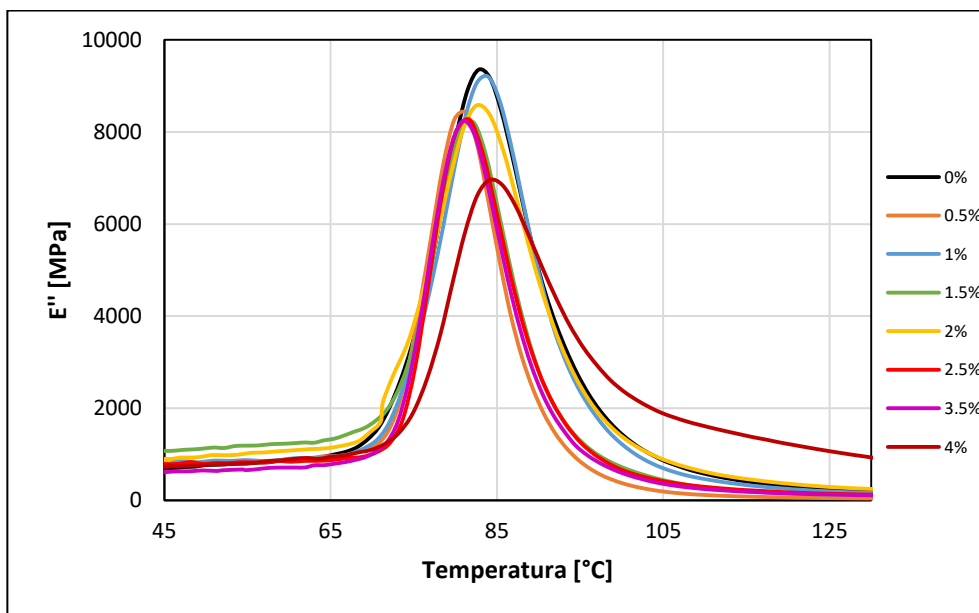


Figura 6.16: Andamento di E'' in funzione della temperatura

Il composito CFRP non nanocaricato presenta una curva **tanδ-temperatura** con un'ampiezza simile alle curve caratteristiche dei compositi con una dispersione di nanocarica fino al 3.5%, questo denota una buona dispersione della nanocarica; viceversa, la curva relativa al composito al 4%MWCNT presenta un'ampiezza maggiore rispetto alle altre indicando una dispersione meno omogenea. Questo contrasta con i risultati derivanti dalle analisi DLS, le quali analizzano la dispersione della nanocarica quando il materiale è allo stato liquido, mentre la DMA analizza la dispersione quando il materiale si trova allo stato solido. Tale cambiamento di dispersione denota dei problemi nel processo produttivo dei compositi in quanto in presenza di elevate %MWCNT tali nanocariche tendono ad agglomerarsi.

I compositi che presentano dispersioni di nanocarica comprese fra 0.5 e 3.5% mostrano valori di **tanδ** più elevati e questo indica che la componente viscosa, ovvero dissipativa, del materiale è significativa rispetto alla componente elastica. In altri termini, in queste condizioni il materiale è più efficace nel dissipare energia, sotto forma di calore, rispetto a immagazzinarla e restituirla (come farebbe un materiale elastico). Contrariamente a ciò che accade al 4%MWCNT in cui il valore di picco di **tanδ** risulta inferiore rispetto a quello corrispondente alle altre condizioni. Questo è causato sia dal basso valore della componente viscosa (E'') sia dall'alto valore della componente elastica (E').

Da queste curve è stato determinato il valore della temperatura di transizione vetrosa (T_g) calcolato come la media della T_g ricavata per ognuna delle due prove effettuate per ogni percentuale di MWCNT dispersa. I valori sono ripostati nella Tabella 6.7

Tabella 6.7: T_g media ottenuta attraverso le analisi DMA

% MWCNT	T_g (°C) E'	T_g (°C) E''	T_g (°C) $\tan \delta$
0	78.30±0.78	83.25±0.21	86.05±0.21
0.5	77.00±0.14	81.45±1.06	85.20±0.85
1	77.70±0.14	83.05±0.64	86.35±0.64
1.5	79.35±0.92	82.40±0.99	85.65±1.06
2	78.80±1.13	82.80±0.14	86.15±0.21
2.5	77.30±0.28	81.00±0.42	84.25±0.35
3.5	77.50±0.28	81.05±0.07	84.50±0.14
4	78.55±0.07	84.45±0.07	87.40±0.14

I valori di Tg ottenuti sono confrontabili tra loro e non si riscontrano importanti differenze tra i compositi epossidici con e senza nano filler. Le lievi variazioni nei valori sono attribuibili sia alla variabilità intrinseca del composito che all'incertezza analitica.

Come si può notare dai risultati delle analisi DSC (Tabella 6.5) i valori della Tg in questo caso risultano leggermente diversi. Queste differenze possono derivare da diversi fattori, ad esempio la sensibilità alla frequenza, infatti nell'analisi DMA si utilizza un carico oscillante a diverse frequenze, mentre l'analisi DSC misura il flusso di calore mantenendo una velocità di riscaldamento costante; per cui la Tg misurata mediante la DMA risulterà diversa a seconda della frequenza adottata, mentre l'analisi DSC fornisce un valore rappresentativo medio. Pertanto, in generale, la DMA è considerata una tecnica più sensibile per determinare la Tg, poiché valuta direttamente le proprietà meccaniche del materiale che sono influenzate dalla transizione vetrosa.

Un altro fattore che porta ad avere differenti risultati di Tg è collegato alle condizioni sperimentali, come la velocità di raffreddamento o il tasso di deformazione. Inoltre anche le differenti tecniche di preparazione dei campioni di diverse geometrie può influenzare tali risultati. (124)

Pertanto le due tecniche dal punto di vista del calcolo della Tg sono complementari e per ottenere una valutazione più completa e affidabile delle proprietà del materiale possono essere utilizzate insieme. Le differenze dovranno poi essere interpretate a seconda della specifica prova e a seconda delle caratteristiche del materiale stesso.

6.2.6 *Test meccanici*

Per valutare l'effetto del contenuto dei nanotubi al carbonio sulle proprietà meccaniche del composito CFRP in cui è stato disperso, sono state effettuate delle prove di trazione e flessione a temperatura ambiente.

In particolare sono state valutate le proprietà di resistenza massima e modulo di elasticità a trazione e a flessione dei compositi nanocaricati (CFRP/MWCNT) confrontando tali proprietà con quelle del composito non nanocaricato (CFRP/0%MWCNT).

Tali proprietà sono state analizzate tramite l'elaborazione dei dati ottenuti dalla fase di sperimentazione da cui si sono ricavate per entrambi i test meccanici le curve tensione-deformazione. Pertanto, in questo capitolo, verranno riportati i confronti fra le diverse condizioni considerate.

Per ogni lotto di provini caratterizzato dalla stessa percentuale di MWCNT dispersi, ne sono stati realizzati e testati almeno cinque per garantire la ripetibilità dei risultati e per conferire oggettività al comportamento a trazione e flessione.

Per ogni lotto sono stati registrati i valori delle principali grandezze meccaniche ricavati dalle curve tensione-deformazione, con cui poi si è calcolata una media di:

- resistenza massima a flessione ($\sigma_{f,max}$);
- modulo di elasticità a flessione (E_f);

Per quanto riguarda l'allungamento a rottura, essendo presenti le fibre nel composito queste conferiscono un effetto di infragilimento al materiale, che risulterà quindi più suscettibile a rotture improvvise senza una significativa manifestazione di deformazione plastica. Pertanto tale parametro non è stato considerato significativo in tale analisi.

6.2.6.1 Test di trazione

Nel Figura 6.17 sono riportate le curve tensione a trazione - deformazione a trazione caratteristiche dei provini CFRP/MWCNT ottenute rielaborando i dati provenienti dalle prove di trazione.

In particolare sono state riportate le curve di tre percentuali (0.5%, 2% e 4%) di MWCNT dispersi nella matrice dei CFRP che mostrano il tipico comportamento a trazione dei provini a basse, medie e ad alte percentuali, rapportate al CFRP non nanocaricato.

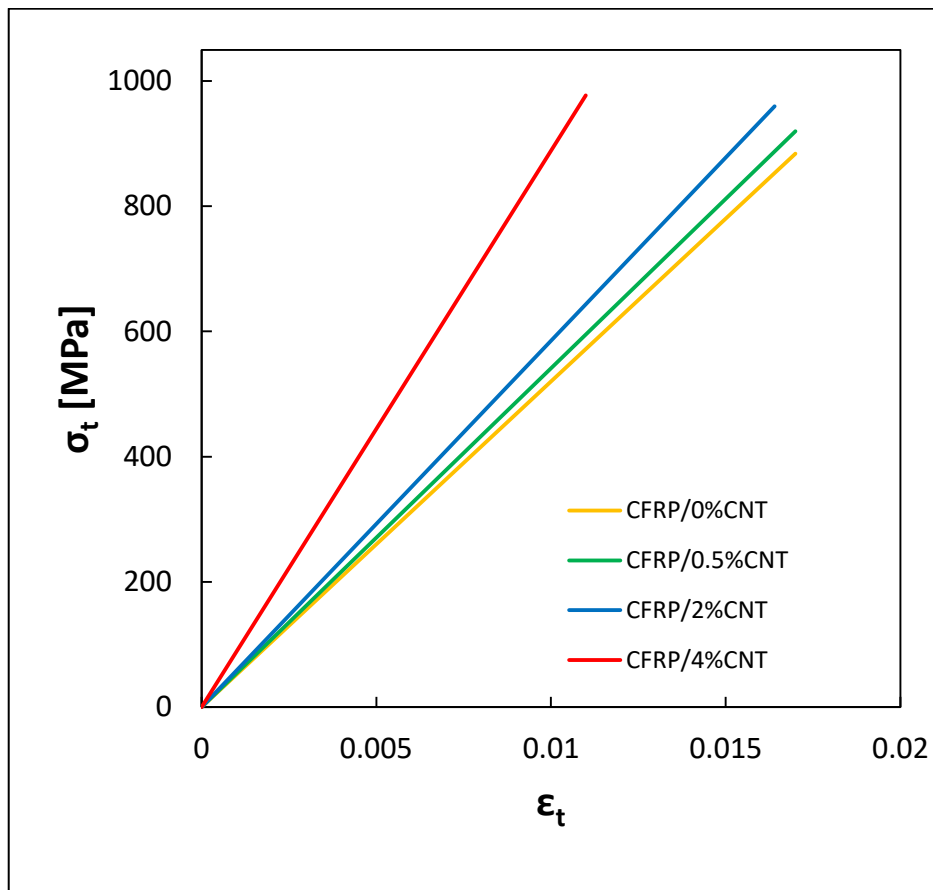


Figura 6.17: Tipiche curve tensione-deformazione a trazione per i CFRP/0%MWCNT, CFRP/0.5%MWCNT, CFRP/2%MWCNT e CFRP/4%MWCNT

Da queste curve caratteristiche si può notare che l'aumento del contenuto dei MWCNT porta ad un aumento sia della resistenza che della rigidità dei laminati. Questo effetto è più marcato quando la quantità di MWCNT è più elevata (4%), mentre a valori medio-bassi, del 2% e dello 0.5%, il miglioramento delle prestazioni meccaniche risulta limitato.

Tale aumento può essere attribuito all'effetto di rinforzo apportato dalla presenza dei nanotubi di carbonio sulla matrice; questi infatti consentono di creare un legame all'interfaccia fibra-matrice più forte che porta ad un meccanismo di trasferimento del carico più efficace e ad un effetto di irrigidimento della matrice stessa.

I grafici che mostrano il confronto fra l'andamento delle proprietà meccaniche di tensione massima a trazione e modulo di elasticità a trazione in funzione delle percentuali di nanotubi dispersi nella resina dei compositi CFRP sono riportati nella Figura 6.18 e nella

Figura 6.19. Vengono anche mostrate le caratteristiche del CFRP non nanocaricato per effettuare il confronto.

I punti riportati nei singoli grafici rappresentano la media dei valori delle proprietà meccaniche relative a ciascuna percentuale di MWCNT dispersa. La **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** Tabella 6.8 riassume i valori medi e la relativa deviazione standard della resistenza massima a trazione (σ_{t-max}), e del modulo di elasticità a trazione (E_{t-m}) del composito CFRP non caricato e caricato con i MWCNT a diverse percentuali.

Tabella 6.8: Valori medi e deviazione standard della massima tensione a trazione, deformazione a trazione e modulo di elasticità a trazione del composito non nanocaricato e nanocaricato con diverse percentuali di MWCNT

Provino	σ_{tmax-m} [MPa]	E_{t-m} [GPa]
CFRP/0%GO	851.31±49.94	68.47±1.97
CFRP/0.5%MWCNT	887.45± 74.77	69.52±8.10
CFRP/1%MWCNT	922.17±45.08	71.01±5.23
CFRP/1.5%MWCNT	927.49±7.09	73.92±1.29
CFRP/2%MWCNT	945.13±38.67	76.14±2.21
CFRP/2.5%MWCNT	957.99±8.48	77.48±3.14
CFRP/3%MWCNT	977.34±89.73	75.01±2.78
CFRP/3.5%MWCNT	975±74.41	77.03±5.14
CFRP/4%MWCNT	994.56±5.61	78.23±0.90

La massima tensione a trazione in funzione della dispersione delle nanocariche è riportata in Figura 6.18.

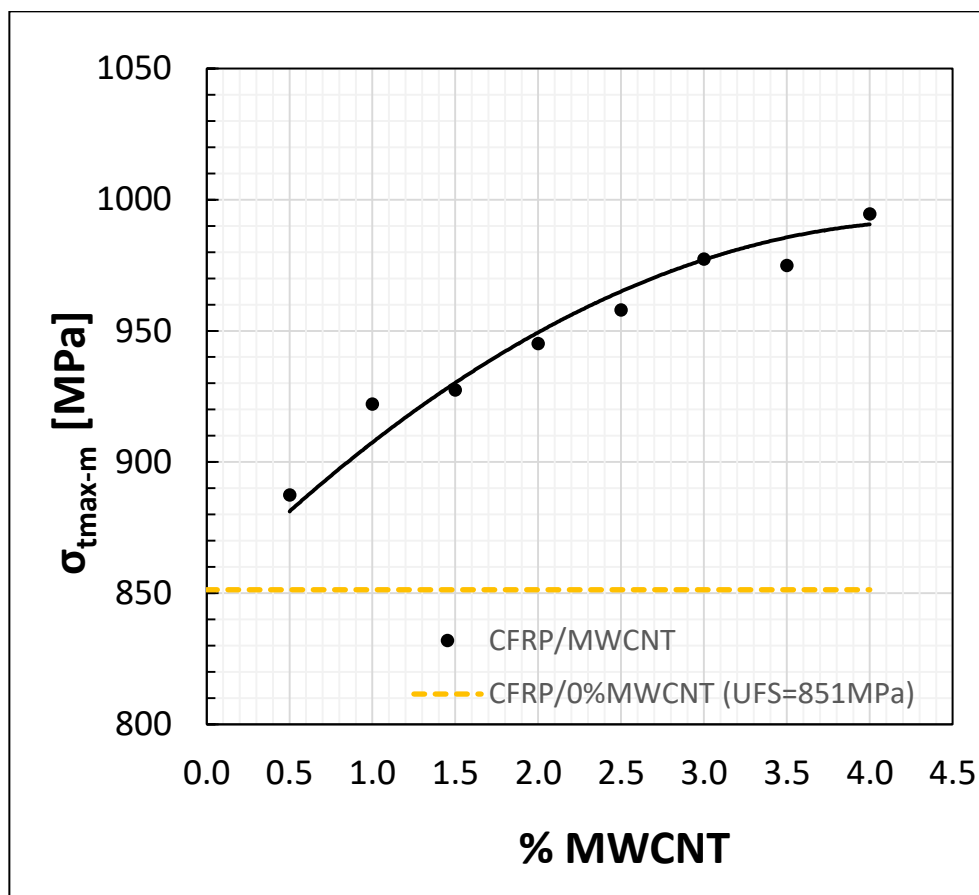


Figura 6.18: Andamento del valore medio della tensione massima a trazione in funzione del contenuto di MWCNT dispersi nella resina epossidica dei compositi CFRP

Considerando la linea di tendenza si osserva una generale diminuzione della pendenza al crescere della %MWCNT, con una crescita più marcata di σ_{fmax-m} in corrispondenza dei bassi contenuti di MWCNT, e via via è sempre meno accentuata. Questo effetto può essere correlato alla formazione di agglomerati: infatti, all'aumentare del contenuto dei MWCNT, l'effetto rinforzante viene mitigato dall'effetto di indebolimento causato dalla formazione degli agglomerati.

Lo stesso comportamento si riscontra dal grafico che riporta l'andamento di E_{t-m} in funzione della %MWCNT (

Figura 6.19).

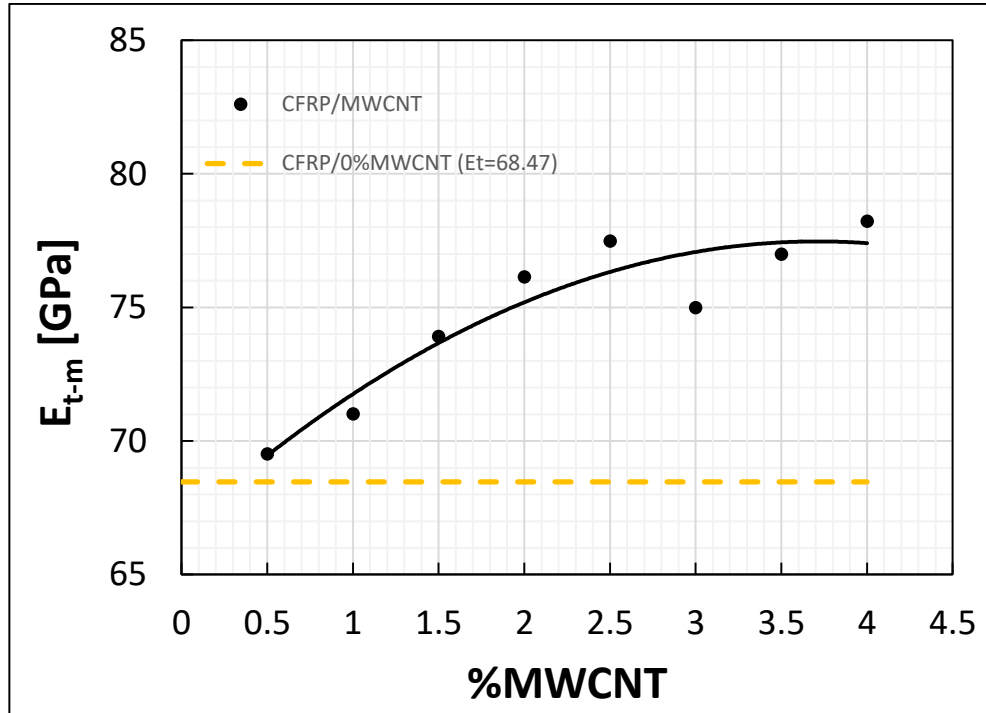


Figura 6.19: Andamento del modulo di elasticità medio a trazione in funzione del contenuto dei MWCNT dispersi nella resina epossidica dei compositi CFRP

Anche in questo caso si ha una velocità di crescita di E_{t-m} più marcata a bassi contenuti di MWCNT che tende a diminuire con l'aumentare della %MWCNT dispersi. Tale cambiamento di pendenza è causato, come nel caso della σ_{tmax-m} , dall'effetto di mitigazione delle proprietà meccaniche dovuto alla presenza di agglomerati.

6.2.6.2 Test di flessione

Nella Figura 6.20 sono riportate le caratteristiche curve sforzo flessionale - deformazione flessionale ottenute rielaborando i dati provenienti dalle prove di flessione effettuate sui provini con CFRP non nanocaricati e caricati con basse (0.5%), medie (2%) e alte (4%) percentuali di MWCNT dispersi nella resina.

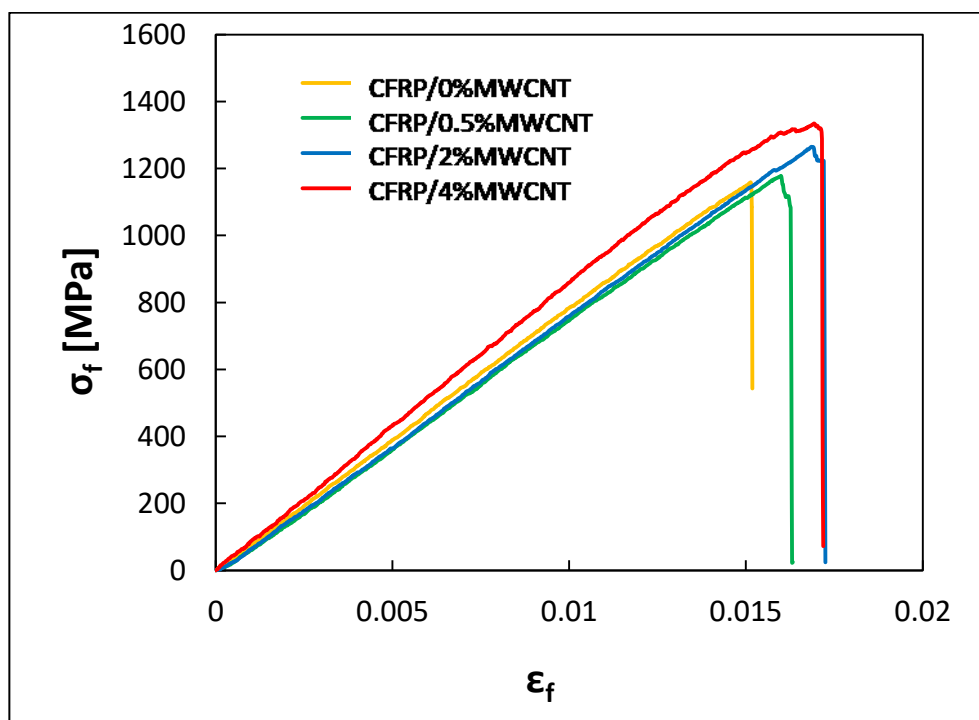


Figura 6.20: Tipiche curve tensione-deformazione a flessione per i CFRP/0%MWCNT, CFRP/0.5%MWCNT, CFRP/2%MWCNT e CFRP/4%MWCNT

In particolare si può osservare che, come nel caso delle prove di trazione, all'aumentare del contenuto dei MWCNT dispersi nella matrice cresce la tensione massima rispetto al CFRP non nanocaricato.

i grafici che mostrano il confronto fra l'andamento delle proprietà meccaniche di tensione massima a flessione e modulo di elasticità a flessione in funzione delle percentuali di nanotubi dispersi nella resina dei compositi CFRP sono riportati nella Figura 6.21 e nella Figura 6.22. Vengono anche in questo caso riportate le caratteristiche del CFRP non nanocaricato per effettuare il confronto.

I punti riportati nei singoli grafici rappresentano la media dei valori delle proprietà meccaniche relative a ogni singola percentuale di MWCNT dispersa considerata.

In particolare la **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata**. Tabella 6.9 riassume i valori medi e la relativa deviazione standard della resistenza massima alla flessione (σ_{fmax-m}) e del modulo di elasticità a flessione (E_{f-m}) del composito CFRP/0%MWCNT e caricato con i MWCNT a diverse percentuali.

Tabella 6.9: Valori medi e deviazione standard della massima tensione flessionale, deformazione flessionale e modulo di elasticità flessionale del composito non nanocaricato e nanocaricato con diverse percentuali di MWCNT

Provino	σ_{fmax-m} [MPa]	E_{f-m} [GPa]
CFRP/0%GO	1158.5±38.37	71.86±3.68
CFRP/0.5%MWCNT	1178.2± 48.73	73.03±5.17
CFRP/1%MWCNT	1206.9±40.73	73.08±1.86
CFRP/1.5%MWCNT	1210.5±58.20	75.04±4.13
CFRP/2%MWCNT	1246.6±86.78	77.01±3.82
CFRP/2.5%MWCNT	1213.1±61.50	78.05±3.03
CFRP/3%MWCNT	1252±72.51	80.5±4.31
CFRP/3.5%MWCNT	1225±82.10	81.02±4.72
CFRP/4%MWCNT	1265±52.68	81.09±2.61

Per quanto riguarda la tensione massima flessionale media (Figura 6.21), si osserva una tendenza simile a quella mostrata dalla tensione massima a trazione. Infatti, i valori di σ_{fmax-m} del composito in cui sono presenti le nanocariche si attestano sempre al di sopra rispetto al valore di σ_{fmax-m} del CFRP non nanocaricato. σ_{fmax-m} nei CFRP/MWCNT tende a crescere mano a mano che aumenta la percentuale di nanocarica; inoltre, la curva σ_{fmax-m} vs. %MWCNT mostra una diminuzione della pendenza con l'aumentare del contenuto di MWCNT.

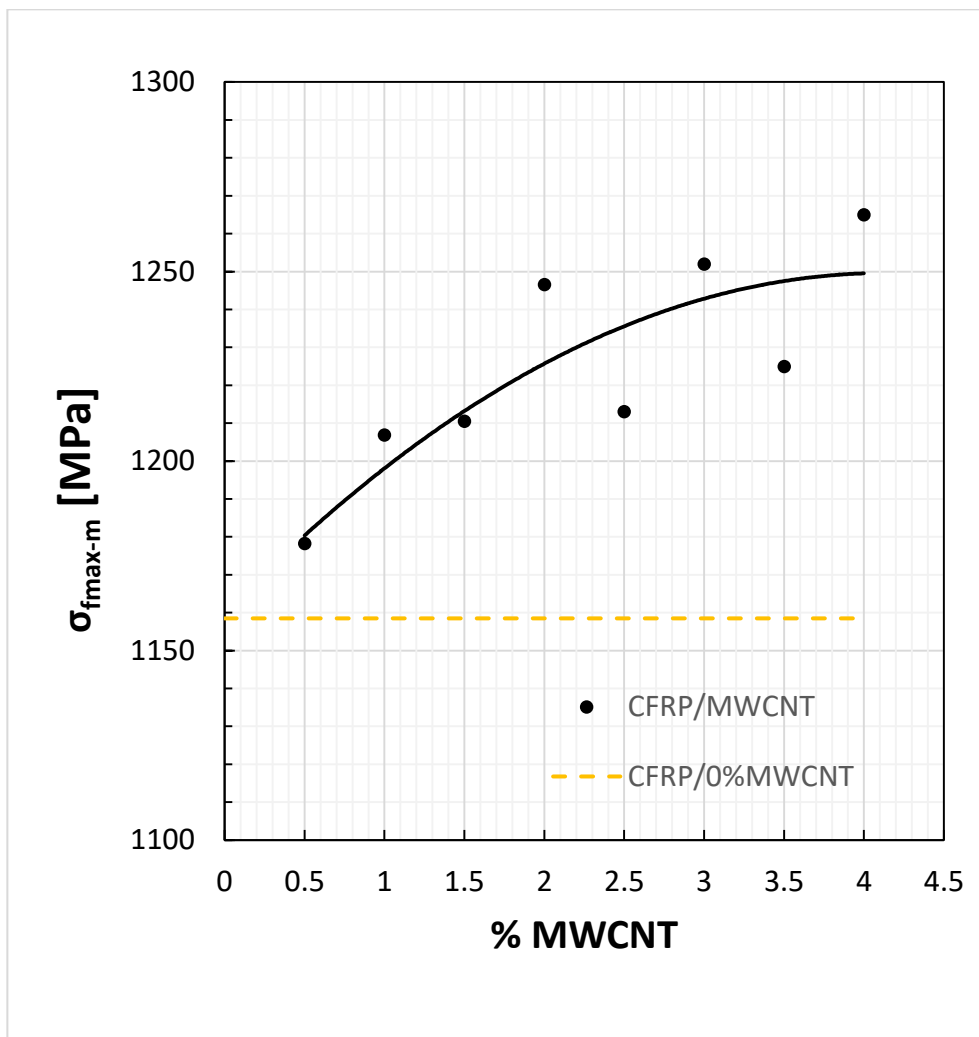


Figura 6.21: Andamento del valore medio della tensione massima a flessione in funzione del contenuto di MWCNT dispersi nella resina epossidica dei compositi CFRP

In particolare allo 0.5% di MWCNT dispersi si ha un aumento della σ_{fmax-m} del 1.7%, fino a raggiungere un incremento massimo del 9.2% in corrispondenza della percentuale maggiore di MWCNT dispersi (4%) rispetto al composito CFRP non nanocaricato.

Anche in questo caso, come per il comportamento a trazione, tale effetto può essere correlato alla formazione di agglomerati: infatti, con l'aumentare della quantità di MWCNT,

la capacità di rinforzo risulta attenuata a causa della formazione di agglomerati, che comporta un effetto di indebolimento.

Per quanto riguarda l'andamento E_{f-m} in funzione del contenuto dei MWCNT, osservando la Figura 6.22 si nota che, anche in questo caso, i CFRP/MWCNT hanno valori di E_{f-m} sempre superiori rispetto a quelli del composito CFRP/0%MWCNT con un andamento sempre crescente.

Anche in questo caso, a causa della formazione degli agglomerati, la pendenza di tale curva diminuisce con l'aumentare dei MWCNT dispersi. Coerentemente con i risultati trovati finora.

In particolare, a basse percentuali, in corrispondenza del più basso valore di MWCNT si ha un lieve incremento di E_{f-m} del 1.5% rispetto al CFRP/0%MWCNT; raggiungendo un massimo di incremento al 4%MWCNT del 12.8%.

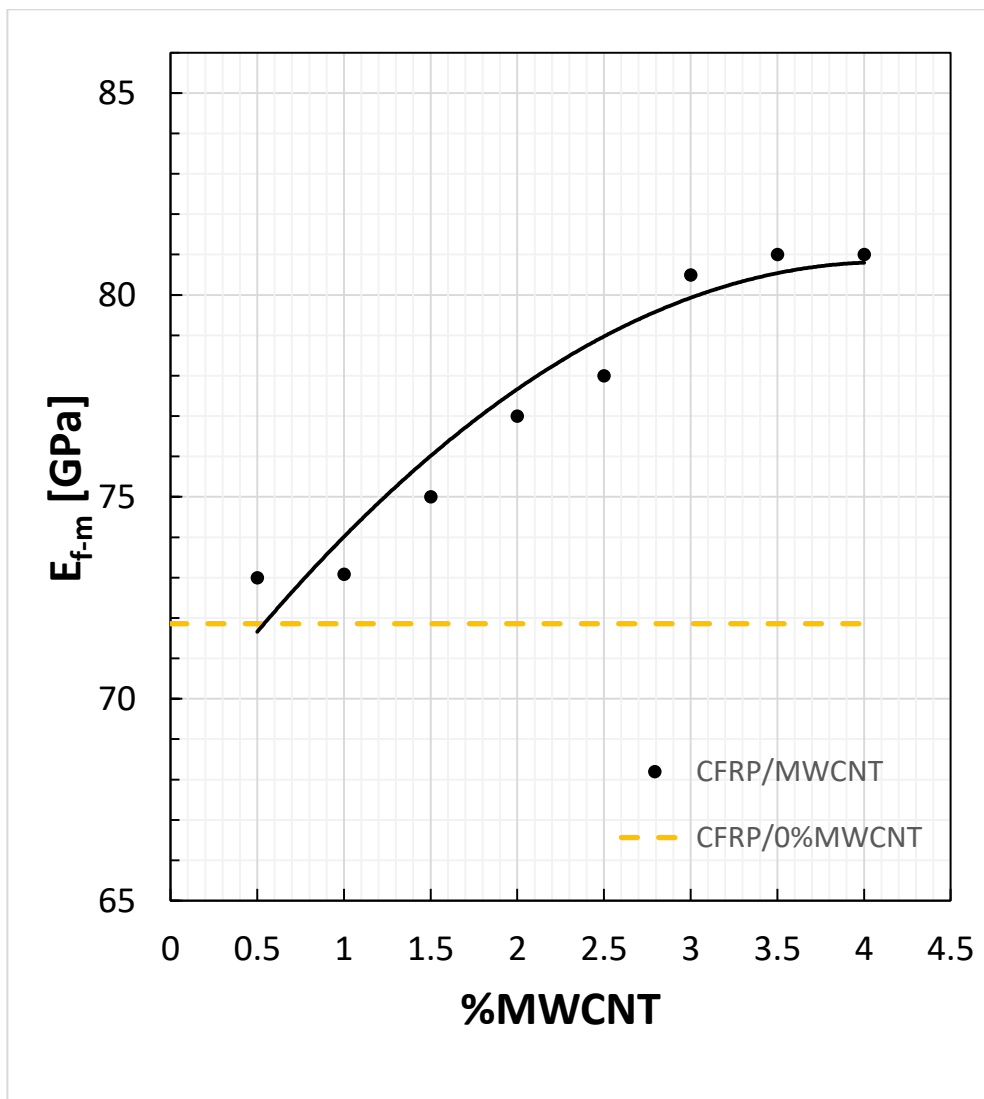


Figura 6.22: Andamento del modulo di elasticità medio a flessione in funzione del contenuto dei MWCNT dispersi nella resina epossidica dei compositi CFRP

6.2.6.3 Test di ILSS

L'ultimo test meccanico che è stato svolto è la prova di Interlaminar Shear Strength (ILSS). Tale caratterizzazione è stata effettuata secondo la norma ASTM D2344, secondo la quale sono stati realizzati provini i dimensioni di 40 mm x 12 mm x 6 mm, con una la velocità di prova impostata pari a 1 mm/min.

Il test ILSS risulta molto simile al test di flessione, con la differenza che il provino risulta essere più corto e con un maggior spessore; ciò comporta la nascita di tensioni a taglio le quali, in confronto alle sollecitazioni normali generate dal momento di flessione, sono molto più grandi.

Nella Figura 6.23 sono riportate le tipiche curve short beam strenght-deformazione ottenute rielaborando i dati provenienti dalle prove.

Gli andamenti denotano un aumento della resistenza a taglio interlaminare (FSBS, Short beam strength) con l'aumentare della %MWCNT dispersa. Questo miglioramento è lieve a basse percentuali e tende a risultare più marcato in corrispondenza di alti contenuti di MWCNT.

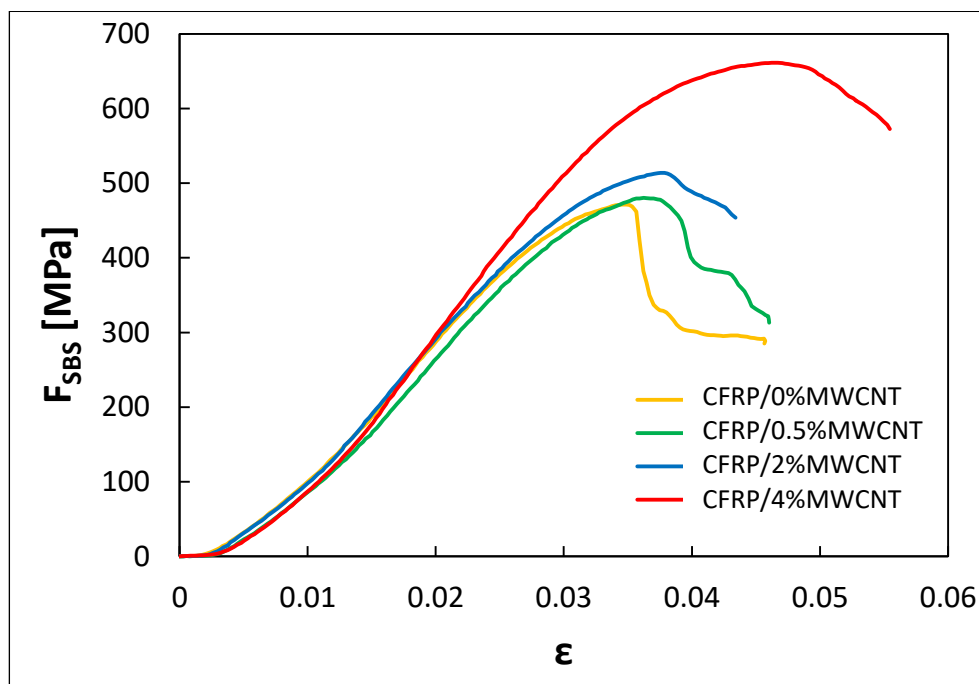


Figura 6.23: Curve tipiche della F_{SBS} in funzione della deformazione dei compositi CFRP nanocaricati al 0.5%, 2% e 4% MWCNT e CFRP non nanocaricato

In Figura 6.24 è rappresentato l'andamento della F_{BSB_media} calcolata per ogni lotto in funzione della %MWCNT dispersi nella resina del composito, mentre in Tabella 6.10 sono riportati i valori numerici della F_{SBS_m} . Come si può notare, la presenza di MWCNT dispersi nella matrice termoidurente del materiale composito porta ad un sensibile miglioramento della F_{SBS_m} . Infatti, l'aggiunta dello 0,5% di MWCNT porta ad un aumento pressoché trascurabile rispetto al composito non caricato (3.6%), ma già raggiungendo una dispersione dell'1% di MWCNT la F_{SBS_m} aumenta del 23%. Tale grandezza tende ad aumentare fino al 34% al 3%-3.5%, dopodiché tende ad attestarsi ad valore mediamente costante.

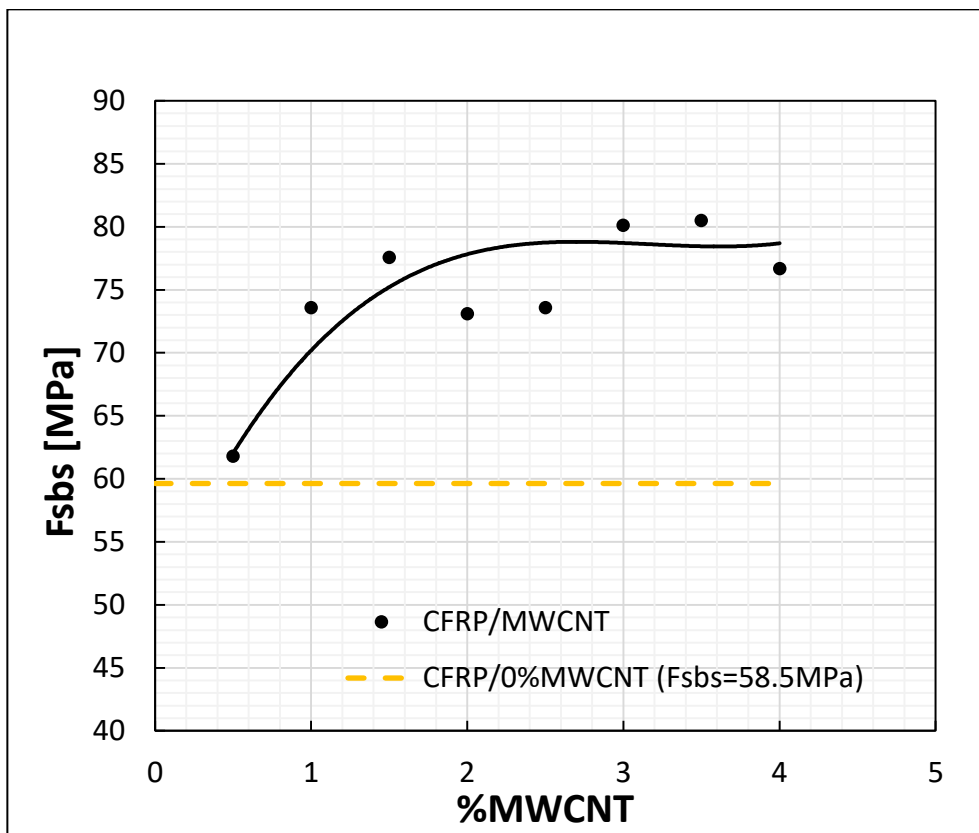


Figura 6.24: Andamento della F_{BSB_media} in funzione della %MWCNT dispersi nella resina del CFRP

Tabella 6.10: Valori e deviazioni standard di F_{sbs_m} per ogni %MWCNT dispersa nei CFRP

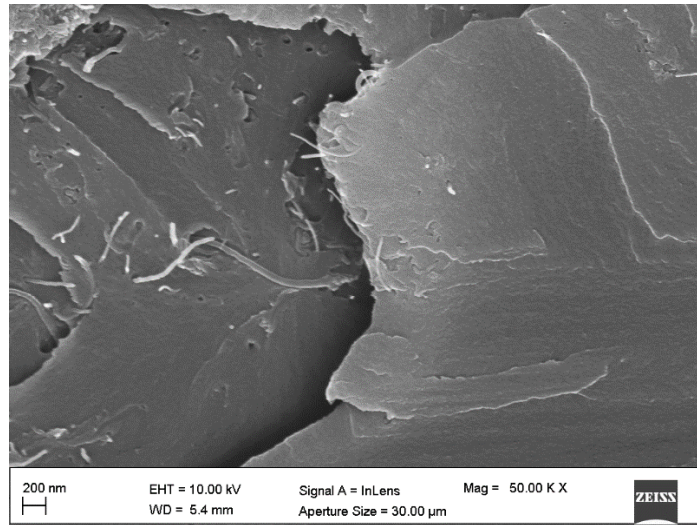
	F_{sbs_m} [MPa]
CFRP/0%MWCNT	59.63±0.35
CFRP/0.5%MWCNT	61.79±1.03
CFRP/1%MWCNT	73.58±0.89
CFRP/1.5%MWCNT	77.57±0.85
CFRP/2%MWCNT	73.10±0.90
CFRP/2.5%MWCNT	73.59±1.16

CFRP/3%MWCNT	80.10±0.60
CFRP/3.5%MWCNT	80.50±1.05
CFRP/4%MWCNT	76.70±0.39

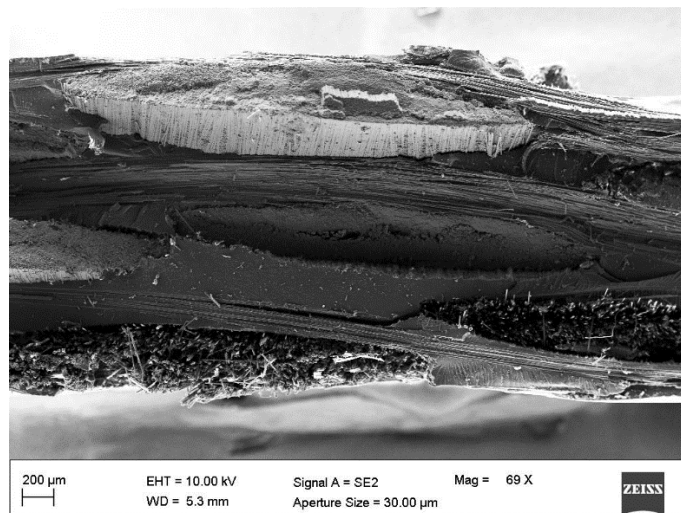
Questo andamento può essere correlato alla capacità di rinforzo dei MWCNT i quali, con l'aumentare del loro contenuto nei CFRP, tendono ad agglomerarsi causando un indebolimento delle proprietà.

6.2.7 *Analisi SEM*

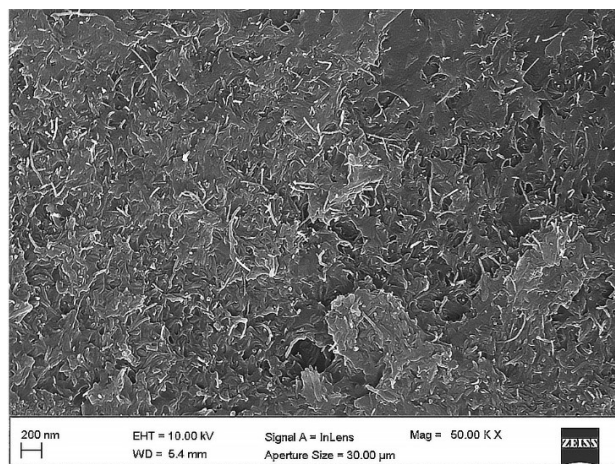
Le immagini seguenti mostrano le microscopie ottenute dall'analisi al SEM della superficie di frattura dei laminati nanocaricati con diversi contenuti di MWCNT: CFRP/0.5%MWCNT, CFRP/2%MWCNT e CFRP/4%MWCNT (Figura 6.25)



a)



b)



c)

Figura 6.25: Immagini SEM dell' superficie di frattura dei provini caratterizzati da un contenuto di MWCNT del a) 0.5%, b) 2% e c) 4%

Si osserva che i MWCNT tendono a formare agglomerati con l'aumentare del loro contenuto (Figura 6.25.b e Figura 6.25.c).

Tali agglomerati portano a delle concentrazioni di tensione e ad una ridotta adesione interfacciale MWCNT-matrice, con conseguente diminuzione delle proprietà meccaniche del laminato CFRP nanocaricato.

6.3 Risultati analisi LCA e LCC

Per valutare l'impatto ambientale ed economico conseguente dall'aggiunta di nanocariche di GO-C e MWCNT su materiali in resina epossidica e CFRP, rispettivamente, sono state effettuate analisi di Life Cycle Assessment e Life Cycle Costing considerando due casi di studio differenti a seconda della nanocarica dispersa.

Per quanto riguarda il primo caso di studio costituito da materiale composito CFRP, successivamente caricato con percentuali crescenti di MWCNT, la Figura 6.26 riporta i risultati dell'analisi LCA in termini di Global Warming Potential (GWP) in funzione della percentuale in peso di nanocarica MWCNT dispersa:

Tabella 6.11: Contributi GWP totali e correlati alla sola nanocarica MWCNT

%MWCNT	GWP (kg CO2 eq) - MWCNT	GWP (kg CO2 eq) - TOT
0	0	69.961
0.5	0.045	69.470
1	0.090	68.733
1.5	0.131	67.339
2	0.171	66.357
2.5	0.208	65.806
3	0.260	66.963
3.5	0.283	66.089
4	0.329	65.611

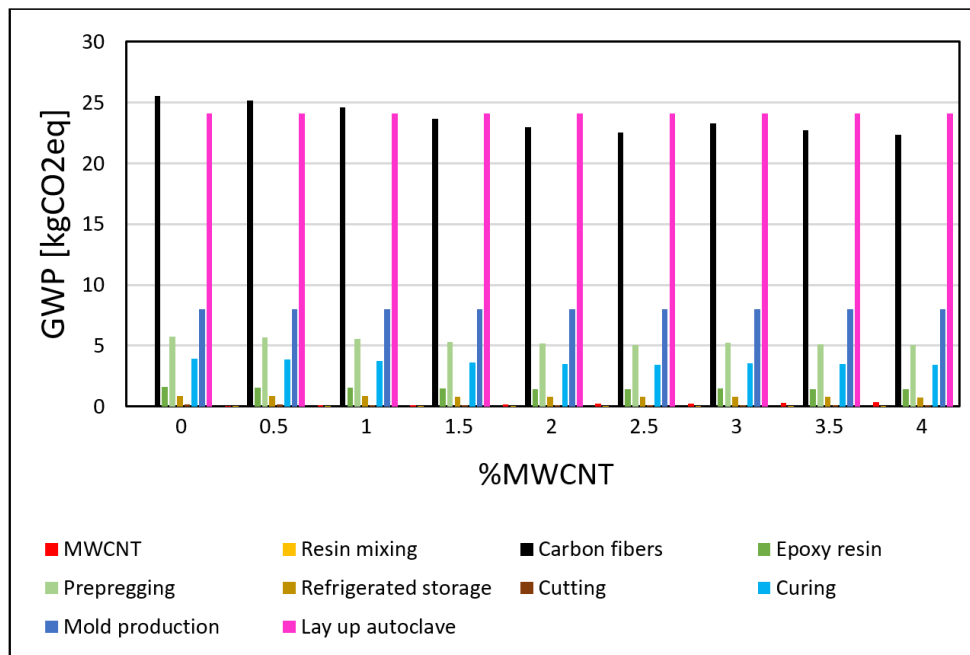


Figura 6.26: Grafico GWP del materiale composito CFRP in funzione della % di MWCNT

Analizzando il grafico si nota che con l'aumentare del contenuto di nanocarica l'impatto della stessa aumenta e l'impatto dovuto alla fibra di carbonio tende a diminuire fino ad arrivare ad una riduzione di circa il 12.5% passando dallo 0%MWCNT al 4%MWCNT.

Questo avviene poiché con l'aumento del contenuto di MWCNT, il materiale risulterà più resistente, pertanto si ridurrà la presenza del rinforzo continuo nel materiale a parità di performance meccaniche, che porterà ad una riduzione degli impatti globali di tale materiale di circa il 6% in corrispondenza del massimo quantitativo disperso rispetto al CFRP non nanocaricato, come si nota dal grafico in Figura 6.27. Invece, per quanto riguarda le altre fasi considerate in questo primo caso di studio, queste subiscono delle diminuzioni complessive che risultano trascurabili.

Quindi, per quanto le nanocariche contribuiscano ad un aumento degli impatti ambientali associati alla loro produzione e dispersione, complessivamente garantiscono una riduzione degli impatti ambientali complessivi. L'aumento di performance meccaniche

infatti permette una riduzione di peso della parte, con conseguente riduzione degli impatti associati a materiali e fasi di produzione. Questi vantaggi possono aumentare ulteriormente nel caso in cui si consideri la vita utile dei componenti. Ad esempio, nel caso di parti realizzate per il settore automotive o aerospace, un'ottimizzazione delle proprietà meccaniche dei componenti e una riduzione del peso può portare ad un aumento dell'efficienza dei veicoli, una riduzione dei consumi di combustibile, ed un'ulteriore riduzione delle emissioni di CO₂ associata ai componenti in composito.

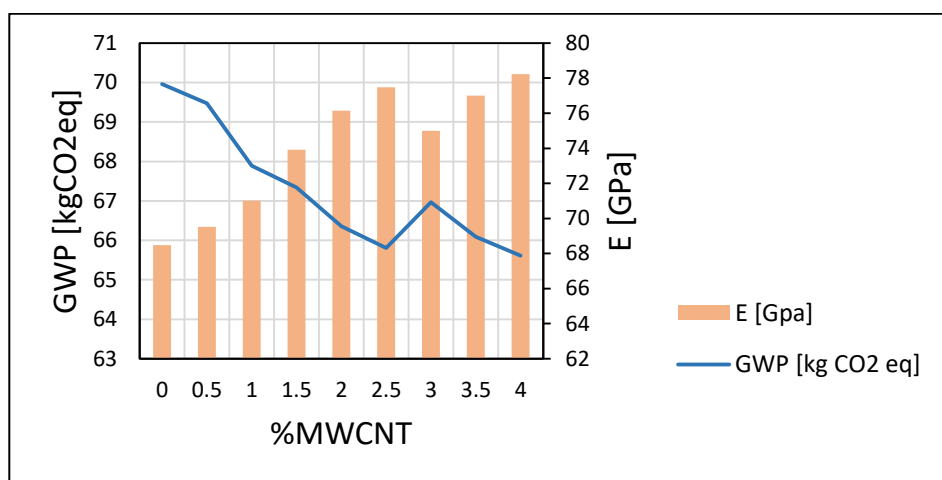


Figura 6.27: Grafico della variazione di GWP e del modulo di elasticità a flessione (E) al variare del contenuto di MWCNT nei CFRP

Per quanto riguarda l'analisi LCC sono stati realizzati dei grafici in cui si nota come i costi aumentano con l'aumentare nella nanocarica dispersa (Figura 6.28), in quanto il contributo dovuto al processo di produzione dei MWCNT e alla loro funzionalizzazione è molto elevato. Quest'ultimo aspetto è evidente confrontando le due condizioni allo 0%MWCNT e al 4%MWCNT (Figura 6.29), infatti in corrispondenza del composito con il massimo valore di nanocarica aggiunta si nota che il contributo economico dei MWCNT è di circa il 60% rispetto ai costi totali.

In sviluppi futuri, le nanocariche potrebbero avere una maggiore diffusione sul mercato e quindi dei costi più competitivi. Questo potrebbe portare ad una riduzione dei costi

complessivi dei componenti nanocaricati e andamenti in termini di costi simili a quelli discussi per la valutazione degli impatti ambientali.

Tabella 6.12: Contributi costi totali e correlati alla sola nanocarica MWCNT

%MWCNT	Costi (€) - MWCNT	Costi (€) - TOT
0	0	601.24
0.5	106.28	698.45
1	210.21	789.95
1.5	307.06	863.98
2	399.67	940.36
2.5	486.58	1017.92
3	607.78	1156.69
3.5	661.05	1195.70
4	768.54	1294.85

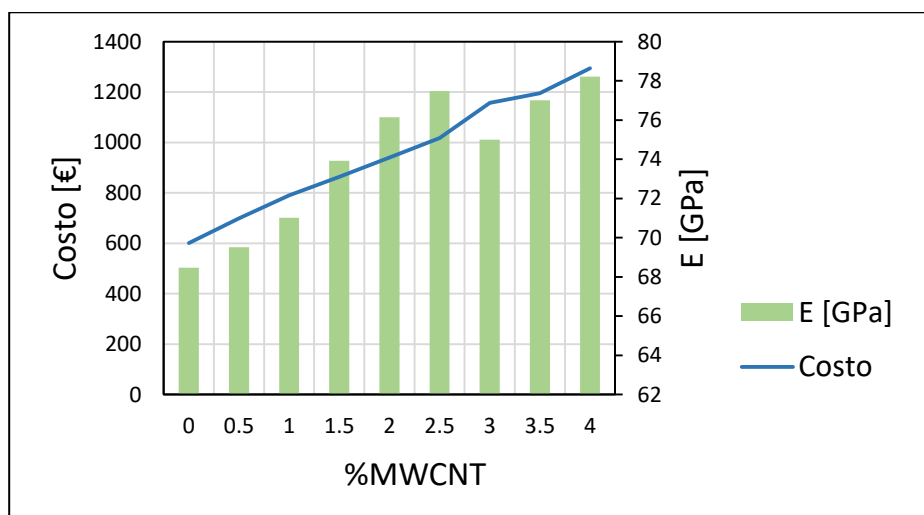
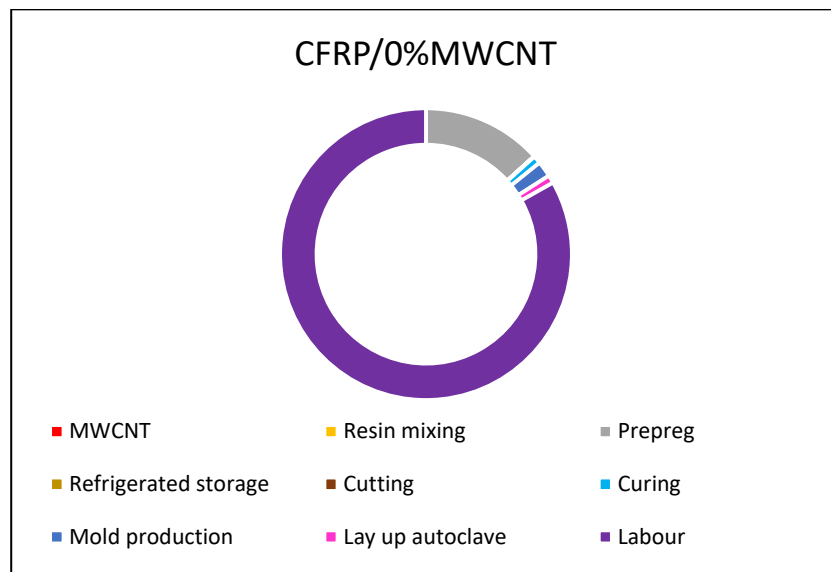
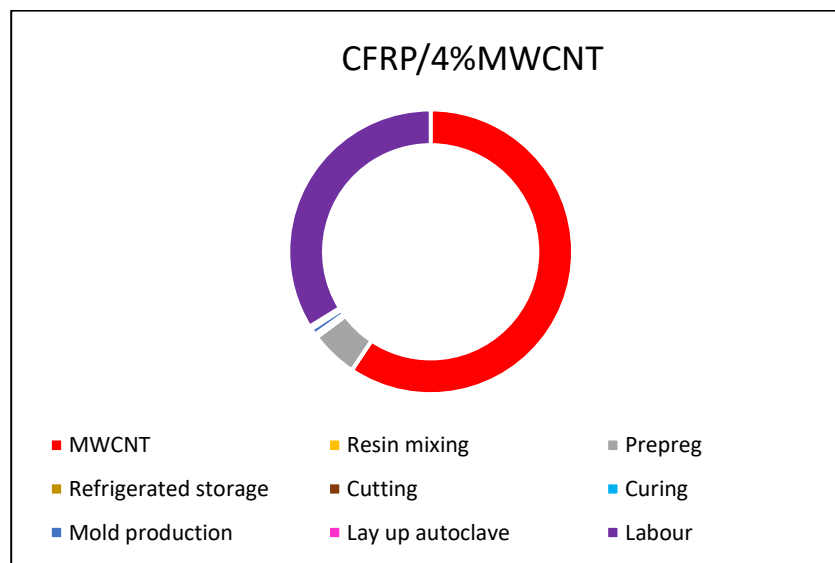


Figura 6.28: Grafico della variazione del costo e del modulo di elasticità a flessione (E) al variare del contenuto dei MWCNT nei CFRP



a)



b)

Figura 6.29: Grafico che rappresenta il costo totale del pezzo ripartito nei singoli contributi dei compositi a) CFRP/0%MWCNT e b) CFRP/4%MWCNT

Per quanto riguarda il secondo caso di studio costituito da resina epossidica, successivamente caricata con percentuali crescenti di GO-C, la Figura 6.30 riporta i risultati dell'analisi LCA in termini di Global Warming Potential (GWP) in funzione della percentuale di nanocarica GO-C dispersa.

Tabella 6.13: Contributi GWP totali e correlati alla sola nanocarica GO-C

%GO-C	GWP (kg CO2 eq) - GO-C	GWP (kg CO2 eq) - TOT
0	0	16.3805375
0.2	8.7967532	29.66437519
0.45	20.172568	41.19367702
0.7	30.1054	50.79555449
1.4	60.815109	81.58374698
2	85.330058	105.9579045
3	127.98299	148.6101085

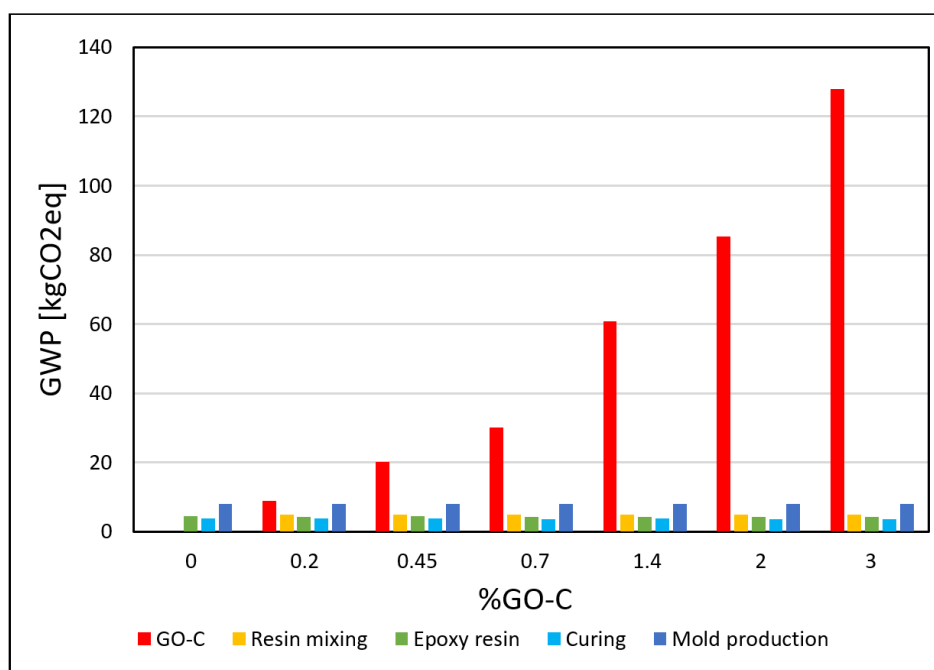


Figura 6.30: Grafico GWP del materiale in resina epossidica in funzione della % di GO

Analizzando il grafico si nota che la nanocarica raggiunge valori di impatti molto elevati rispetto alle altre fasi considerate che invece subiscono delle variazioni che risultano trascurabili.

Dal grafico in Figura 6.31 si nota inoltre che con l'aumentare del contenuto di nanocarica aumenta l'impatto ambientale complessivo della parte raggiungendo un aumento massimo dell'8% circa in corrispondenza della resina epossidica nanocaricata con il 3%GO-C rispetto alla resina pura.

Si ottiene un trend opposto rispetto a quello osservato per i nanotubi essenzialmente per due motivi:

- Il GO-C è caratterizzato da impatti unitari notevolmente più alti rispetto a quelli dei nanotubi. Quindi il suo utilizzo anche in basse percentuali risulta associato ad elevate emissioni. Sviluppi futuri e sistemi di produzione di nanocariche con consumi di energia inferiori potrebbero portare ad una riduzione degli impatti unitari e rinforzi più sostenibili.
- Nel caso dei nanotubi, si osservavano importanti riduzioni degli impatti a seguito dell'alleggerimento dei componenti e della riduzione dei consumi di fibre di carbonio (che sono caratterizzate a loro volta da impatti unitari elevati). Per il GO è stata considerata una resina senza fibre di carbonio, quindi con l'aumentare del contenuto di nanocarica non si osserva una riduzione rilevante degli impatti complessivi delle altre fasi. Studi futuri potrebbero concentrarsi sull'utilizzo di GO anche per compositi fibrorinforzati per valutare i vantaggi ambientali associati alla riduzione di consumi di fibre di carbonio

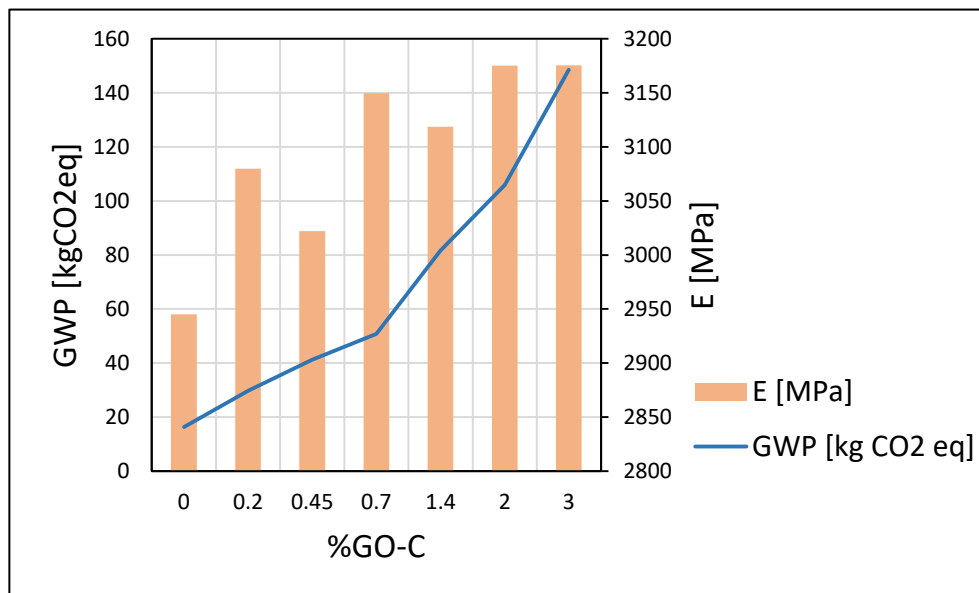


Figura 6.31: Grafico della variazione di GWP e del modulo di elasticità a flessione (E) al variare del contenuto del GO-C nella resina epossidica

Anche il costo complessivo della parte aumenta con l'aumentare del contenuto di GO-C disperso, come mostra il grafico in Figura 6.32, fino ad arrivare ad un incremento massimo del 6.4% del costo totale rispetto alla resina non nanocaricata.

Questo aumento significativo del costo è dovuto al fatto che con l'aumentare del contenuto di nanocarica presente gli impatti totali dipendono con un contributo sempre maggiore dalla nanocarica. Si nota infatti che al 3%GO-C disperso il contributo della nanocarica è di circa l'87.5% del costo totale (Figura 6.33), mentre le altre fasi contribuiscono meno.

Tabella 6.14: Contributi costi totali e correlati alla sola nanocarica GO-C

%GO-C	Costi (€) - GO-C	Costi (€) - TOT
0	0	515.6666667
0.2	230.6279221	725.044316
0.45	528.8721046	1032.75168
0.7	789.2850567	1272.75977
1.4	1594.413519	2082.727083
2	2237.131519	2716.764677
3	3355.380255	3834.968228

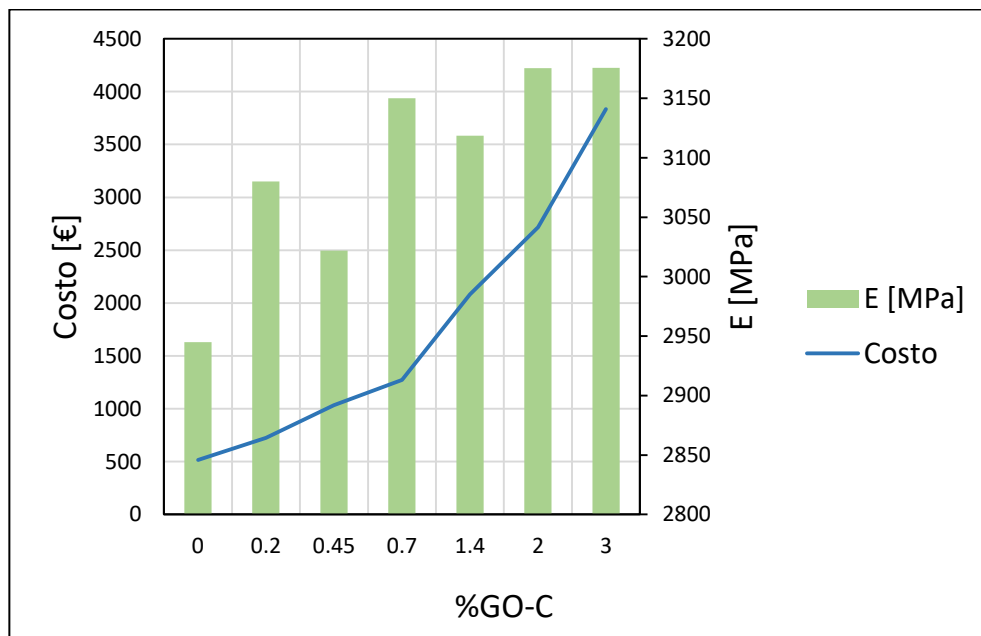
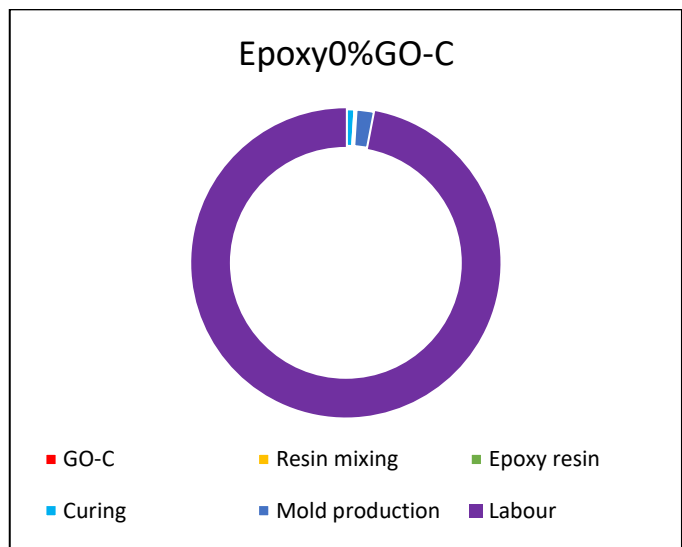
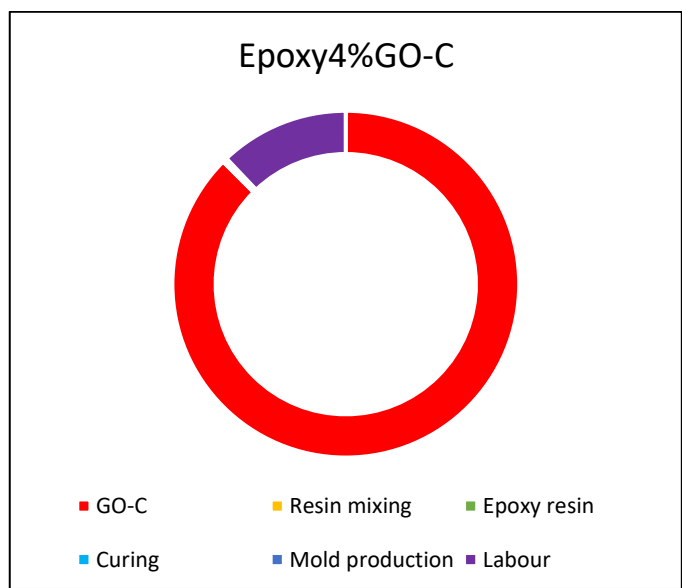


Figura 6.32 Grafico della variazione del costo e del modulo di elasticità a flessione (E) al variare del contenuto del GO nella resina epossidica



a)



b)

Figura 6.33: Grafico che rappresenta il costo totale del pezzo ripartito nei singoli contributi dei compositi a) Epoxy/0%GO-C e b) Epoxy/3%GO-C

Da queste analisi si è quindi riscontrato che l'ossido di grafene presenta un impatto unitario superiore (del 600%) e un costo molto più elevato (del 750%) rispetto ai nanotubi al carbonio a parete multipla, pertanto il suo utilizzo non è giustificato dal punto di vista ambientale ed economico. Pertanto, in un'ottica di produzione sostenibile i nanotubi sono preferibili rispetto all'ossido di grafene.

6.4 Risultati strutture isogrid

La parte finale dello studio ha riguardato l'analisi delle strutture reticolari di tipo isogrid in materiale CFC-PA/CCF stampate con la tecnica della co-estrusione mediante la stampante Anisoprint A3. Tali strutture sono state stampate a otto diverse percentuali di riempimento (infill density, ID) e, per ognuna di esse, sono state realizzate e testate almeno tre strutture per garantire la ripetibilità dei risultati. I test effettuati hanno permesso di ricavare le curve forza (F) - corsa (Δh) per ogni condizione di ID. In Figura 6.34 sono riportati alcuni grafici rappresentativi delle curve $F - \Delta h$ a basse (10%-20%), medie (50%) e alte (60%) percentuali di ID:

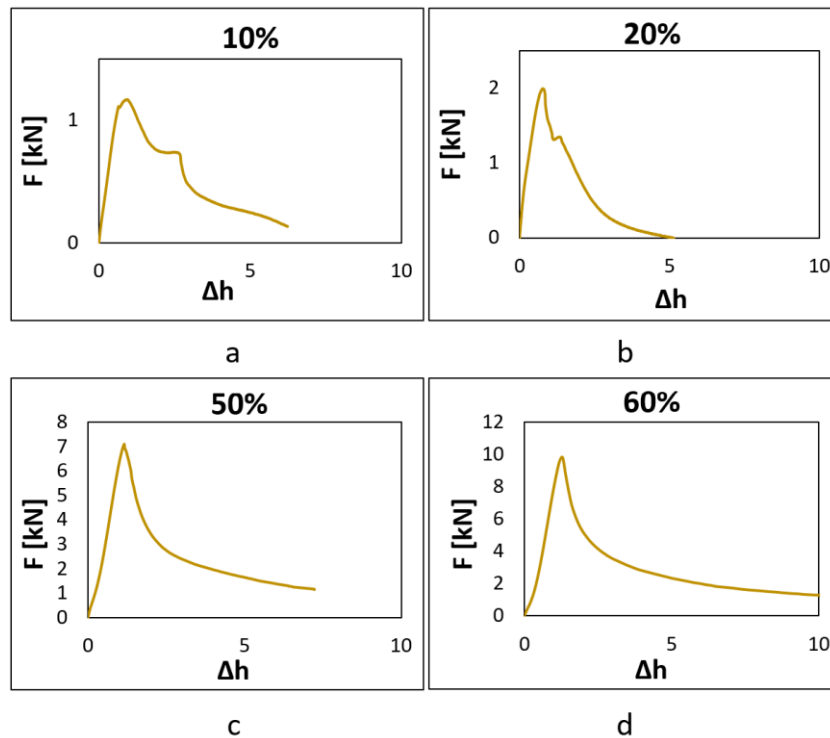


Figura 6.34: Curve forza-corsa delle strutture isogrid ricavate dalle prove di compressione a a) 10%, b) 20%, c) 50% e d) 60% di infill density

Si è notato che, a basse percentuali di ID, si riscontra dapprima un comportamento di buckling locale in corrispondenza delle costole interne alla struttura, in cui si verifica un pull-out delle fibre in direzione z, per poi passare ad una instabilità che coinvolge l'intera struttura (buckling globale) (Figura 6.35).

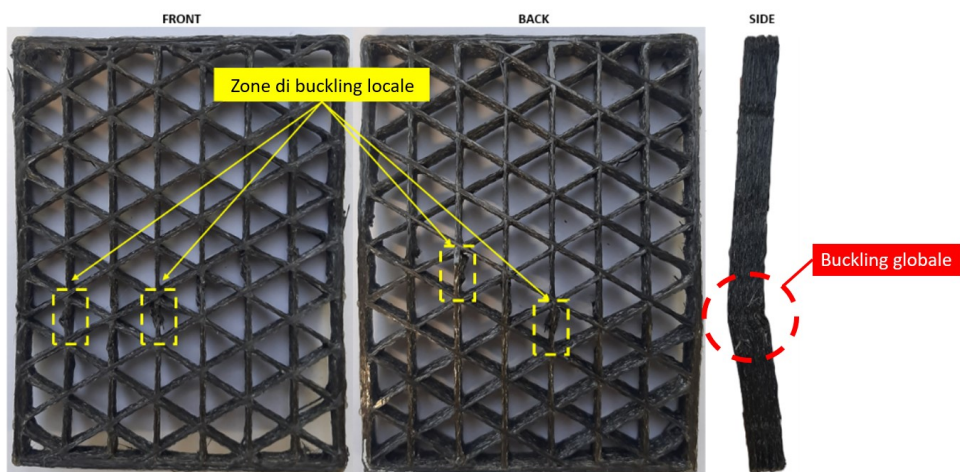


Figura 6.35: Esempio di buckling locale e globale della struttura isogrid al 20% ID

Per quanto riguarda le alte percentuali di ID, l'instabilità si verifica fin da subito sull'intera struttura, quindi è prevalente il buckling globale (Figura 6.36).



Figura 6.36: Esempio di buckling globale della struttura isogrid al 42% ID

Osservando le curve forza-corsa caratteristiche riportate in Figura 6.34, si nota che al 10 e al 20% si ha una discontinuità nel tratto di curva successivo al raggiungimento del picco della forza (F_{\max}); tale comportamento non si verifica ad elevate percentuali. Questa discontinuità denota il cambiamento di modalità di rottura, da instabilità locale a globale. (Figura 5.27)

In Figura 6.37 sono riportate le curve tipiche forza-corsa per ogni percentuale di infill density considerata, da cui sono stati ricavati i valori di F_{\max} riportati in Tabella 6.15 che riassume i valori medi (F_{\max_m}) e le rispettive deviazioni standard. Si osserva un trend crescente all'aumentare della infill density.

Tabella 6.15: Valori medi e deviazione standard della Forza massima calcolata per ogni condizione di ID

ID	F_{\max_m} [kN]
10%	1.16±0.12
20%	1.99±0.23
35%	3.69±0.35
42%	6.20±0.32
50%	7.45±0.15
60%	9.80±0.24
70%	10.93±0.17
80%	14.94±0.20

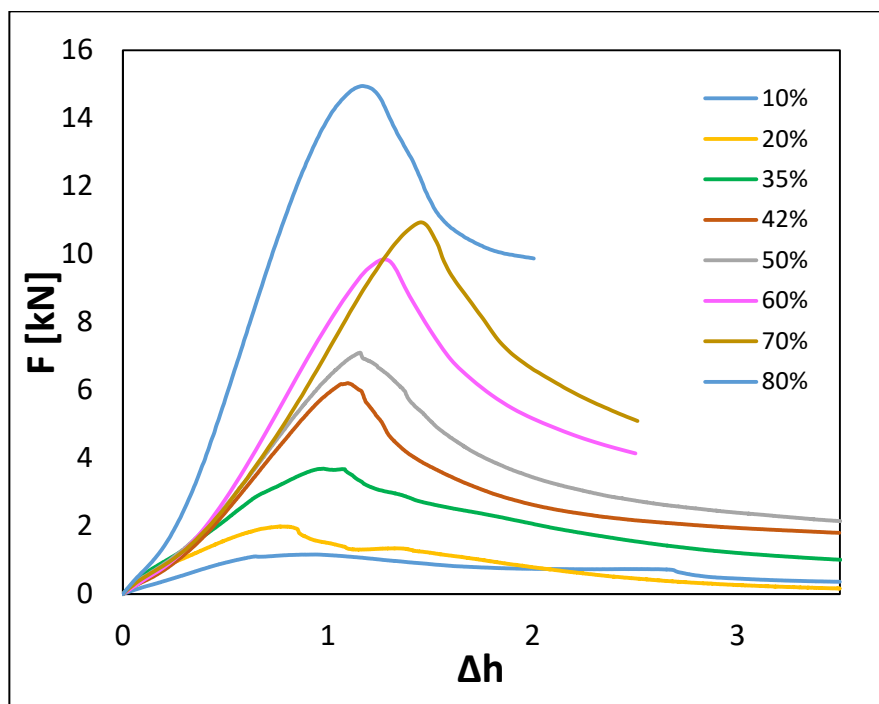


Figura 6.37: Curve tipiche $F - \Delta h$ per ogni percentuale di infill density considerata

Le strutture reticolari stampate, prima di essere testate, sono state pesate. Per ogni infill density è stato considerato un valore medio del peso, riportato in Tabella 6.16.

Tabella 6.16: Peso medio (w_m) e deviazioni standard delle strutture isogrid

ID	w_m [g]
10%	12,72±0.51
20%	19,73±1.23
35%	30,32±0.64
42%	34,74±0.82
50%	39,04±1.35
60%	46,12±0.77
70%	52,19±0.43
80%	58,23±0.62

Considerando i valori della F_{\max} precedentemente ricavati e il peso delle strutture, sono stati ricavati, per ogni ID, i valori medi del rapporto tra la forza massima e il peso (F_{\max_m}/W_m).

In Figura 6.38 sono riportate le curve tipiche forza/peso-corsa per ogni percentuale di infill density considerata, da cui sono stati ricavati i valori di F_{\max}/W riportati in Tabella 6.17 che riassume i valori medi (F_{\max_m}/W_m) e le rispettive deviazioni standard. Anche in questo caso, si osserva un trend crescente con la percentuale di riempimento.

Tabella 6.17: Valori medi e deviazioni standard della Forza massima media rapportata al peso medio per ogni condizione di ID

ID	F_{\max_m}/W_m [kN/g]
10%	0.091±0.24
20%	0.100±0.19
35%	0.121±0.58
42%	0.178±0.40
50%	0.190±0.11
60%	0.212±0.34
70%	0.209±0.42
80%	0.256±0.33

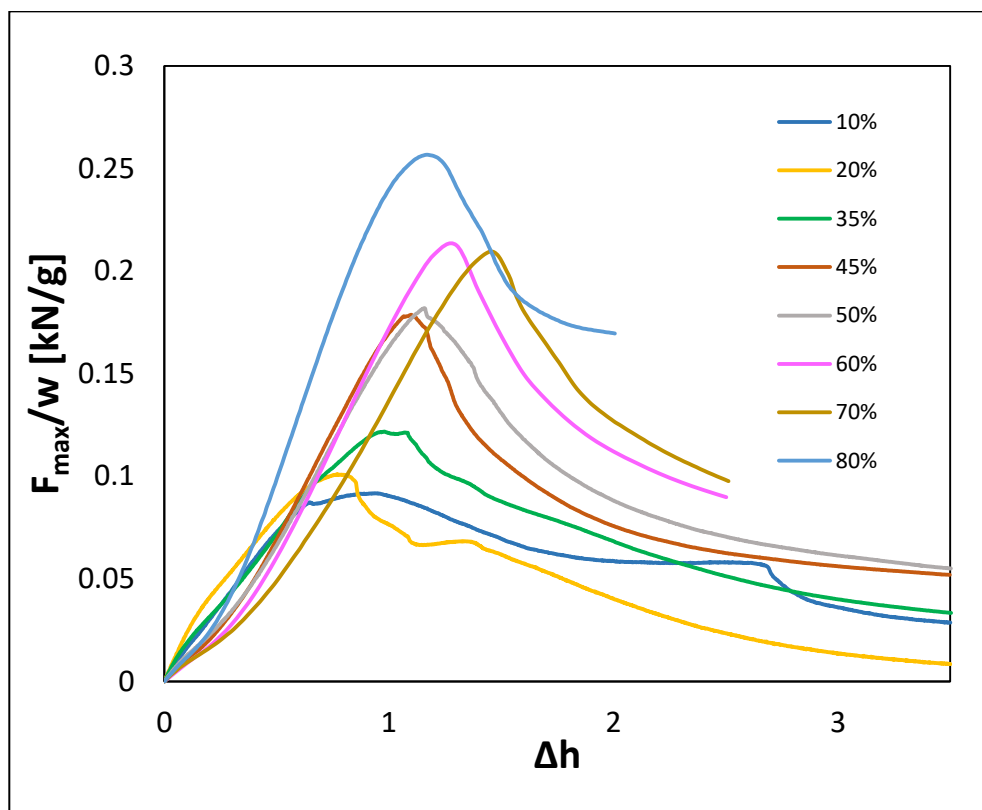


Figura 6.38: Curve tipiche $F/w - \Delta h$ per ogni percentuale di infill density considerata

Per comprendere i meccanismi di instabilità delle strutture isogrid sottoposte a compressione, i valori della F_{max_m} in funzione della percentuale di infill density sono stati rappresentati in scala logaritmica (Figura 6.39).

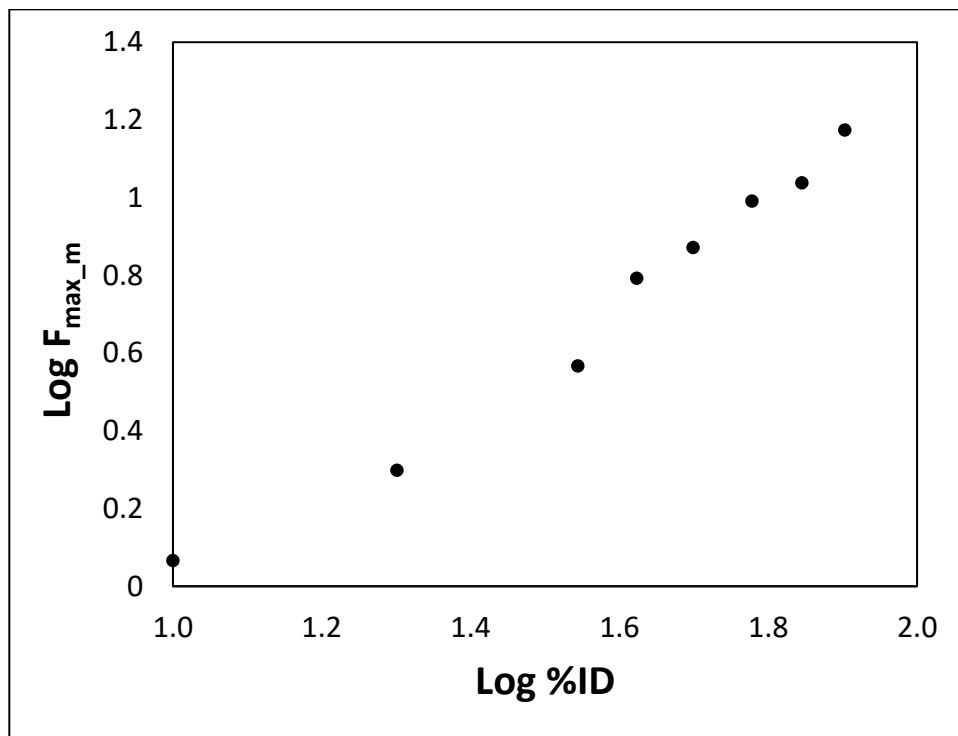


Figura 6.39: Andamento del F_{max_m} in funzione dell'ID su scala bilogarithmica

Si nota un cambio di comportamento quando il grado di infill passa dal 35% al 42%, con una crescita significativa della forza massima. Al di sotto del 35%ID il $\log(F_{max})$ vs. $\log(\%ID)$ è rappresentato da una retta con pendenza pari a 0.91 e intercetta di 0.86, mentre dal 42% il $\log(F_{max})$ vs. $\log(\%ID)$ è rappresentato da una retta con pendenza pari a 1.31 e intercetta di 1.34. Tali comportamenti sono mostrati in Figura 6.40. Il comportamento relativo al primo tratto è legato all'insorgenza del buckling locale, mentre quello relativo al secondo tratto è riconducibile a un buckling globale.

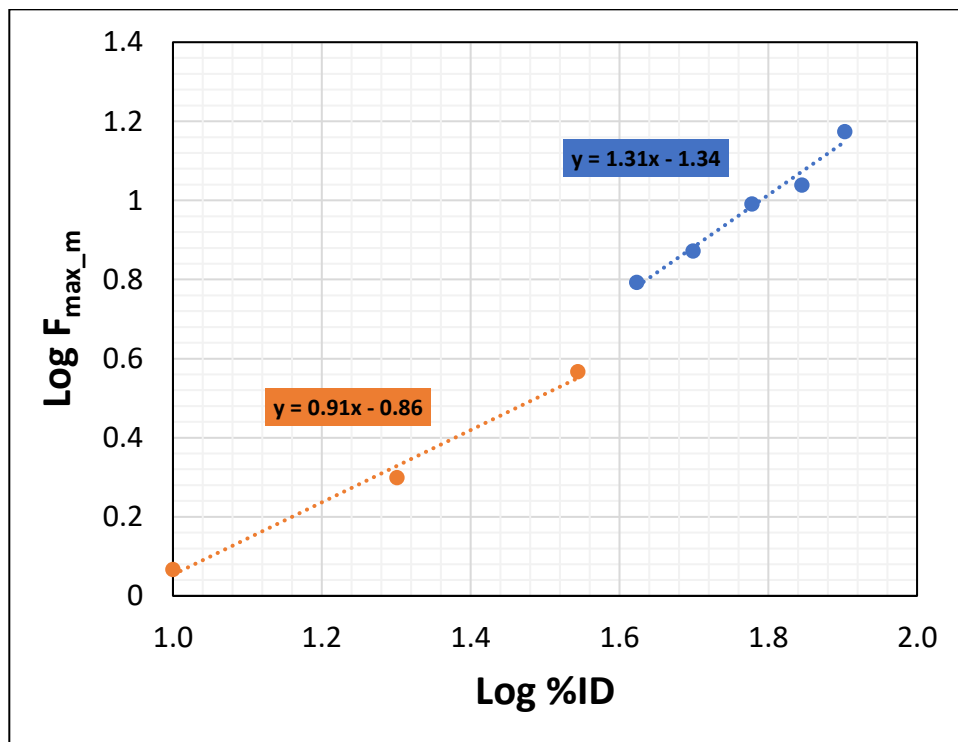


Figura 6.40: Linee di tendenza degli andamenti della F_{max_m} in funzione della ID su base bilogarithmica

La stessa analisi è stata effettuata considerando la forza massima per unità di peso (Figura 6.41).

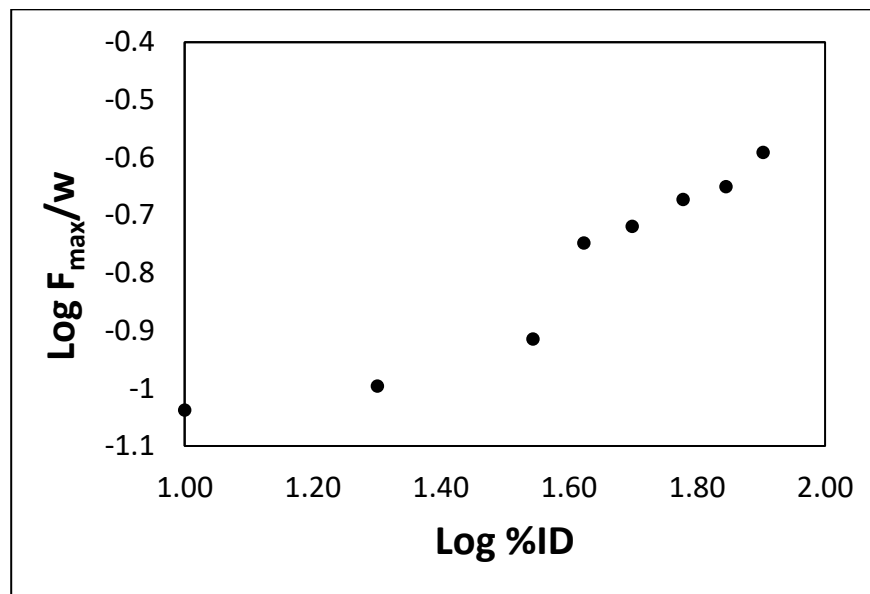


Figura 6.41: Andamento del F_{max}/w in funzione dell'ID su scala bilogarithmica

Si nota che, come nel caso della forza, la crescita della forza sul peso è caratterizzata da 2 andamenti diversi a seconda della percentuale di ID considerata. In corrispondenza di percentuali di ID maggiori dello 0.42% si ha una crescita più marcata della F_{max}/w all'aumentare della ID rispetto all'andamento che caratterizza le percentuali di ID minori del 35%.

Si nota, come nel caso precedente, un cambio di comportamento quando il grado di infill passa dal 35% al 42%, con una crescita significativa della forza massima. Al di sotto del 35%ID il $\log(F_{max}/w)$ vs. $\log(\%ID)$ è rappresentato da una retta con pendenza pari a 0.22 e intercetta di 1.27, mentre dal 42% il $\log(F_{max}/w)$ vs. $\log(\%ID)$ è rappresentato da una retta con pendenza pari a 0.54 e intercetta di 1.63. Tali comportamenti sono mostrati in Figura 6.42. Il comportamento relativo al primo tratto è legato all'insorgenza del buckling locale, mentre quello relativo al secondo tratto è riconducibile a un buckling globale.

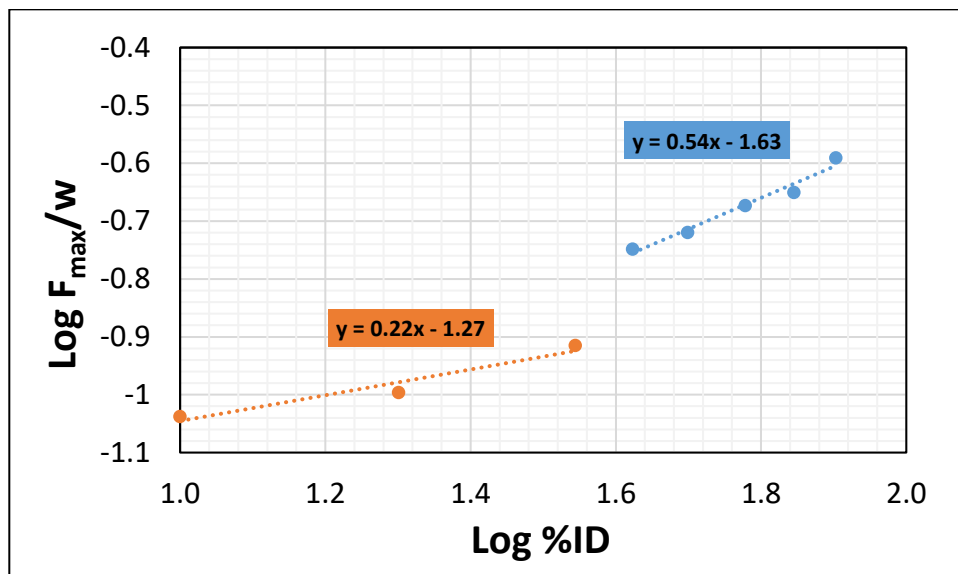


Figura 6.42: Linee di tendenza degli andamenti della F_{\max}/w in funzione della ID su base bilogarithmica

Applicazioni industriali

In campo industriale, l'impiego nei materiali compositi ha assunto un'importanza sempre più rilevante poiché essi consentono di realizzare strutture leggere resistenti ed efficienti dal punto di vista energetico e pertanto possono essere largamente utilizzate in molteplici applicazioni.

In particolare essi vengono impiegati quando sono richieste caratteristiche come il contenimento delle masse per una struttura, o per realizzare parti di piccole dimensioni, o parti complesse non ottenibili con altre tecnologie esistenti.

Queste svariate applicazioni sono date dai loro numerosi benefici in termini di (125):

- resistenza meccanica;
- resistenza chimica;
- stabilità dimensionale;
- leggerezza;
- versatilità nella realizzazione di geometrie;
- elasticità;
- durata nel tempo.

Per tale motivo che il loro utilizzo sta crescendo in sempre più applicazioni.

I settori interessati all'utilizzo di tali materiali sono molti e vengono impiegati per fronteggiare le esigenze delle industrie che sono sempre più spinte, per rimanere competitivi sul mercato.

I settori di riferimento e all'avanguardia per quanto riguarda l'impiego dei compositi sono soprattutto l'Automotive con l'interesse di impiegarli non solo nei settori di nicchia ma anche nella produzione di massa e Aerospace.

Sono utilizzati principalmente nell'industria automobilistica per aumentare l'efficienza energetica perché grazie alla loro leggerezza poiché i consumi vengono ridotti durante la vita utile del veicolo. Si riportano nella Figura 7.1 due esempi:



a)

b)

Figura 7.1: Supercar a) e satellite b) in fibra di Carbonio

Un altro campo di applicazione sono le energie rinnovabili (pale delle turbine eoliche), in campo sportivo agonistico (pinne, racchette da tennis, biciclette, etc..), campi in cui i materiali compositi hanno quasi interamente sostituito quelli tradizionali come riportato in Figura 7.2.



Figura 7.2: Applicazioni dei compositi in fibra di carbonio in campo energetico (pala eolica) e sportivo (bici, pinne, racchetta)

Sono utilizzati in molti altri settori come:

- aviazione;
- aeronautico;
- biomeccanico;
- edilizia
- difesa.

Per ottenere prestazioni elevate vengono utilizzati materiali compositi avanzati caratterizzati dall'uso di sistemi di matrici ad alte prestazioni (ad esempio resine epossidiche) e rinforzi di fibra ad alta resistenza e rigidità (ad esempio fibre di carbonio) (126) che vedremo nel dettaglio nei prossimi capitoli.

Conclusioni

La presente tesi ha riguardato lo studio di soluzioni finalizzate al miglioramento delle prestazioni di manufatti in materiale composito. Tale obiettivo è stato perseguito utilizzando differenti approcci. Da un lato, il miglioramento delle performance è stato ricercato attraverso la dispersione di nanocariche a base di grafene nella matrice polimerica. Dall'altro, sono state investigate strutture reticolari alto-performanti in materiale composito fibro-rinforzato realizzate mediante processi di fabbricazione additiva.

Nella prima fase, lo studio sui compositi nanocaricati si è concentrato sull'analisi dell'effetto della tipologia (GO-A e GO-C), del contenuto e del tipo di funzionalizzazione dell'ossido di grafene sulle proprietà meccaniche del sistema epossidico nel quale è stato disperso. A tal fine, sono state eseguite prove di flessione a tre punti, su provini con diverse percentuali di nanocarica dispersa. Le prove hanno permesso di ricavare i valori di tensione, rigidità e deformazione a frattura dei provini nanocaricati che sono stati successivamente confrontati con le rispettive proprietà della resina pura. Inoltre, è stato valutato l'effetto della nanocarica sulla durezza del materiale. Successivamente, la dispersione della nanocarica è stata valutata mediante l'analisi delle superfici di frattura dei provini utilizzando il SEM. Infine, la nanocarica è stata funzionalizzata e dispersa all'interno del sistema epossidico ed è stata determinata la tipologia di funzionalizzazione in grado di apportare le migliori prestazioni meccaniche al composito.

I principali risultati possono essere riassunti come segue:

- l'ossido di grafene di tipo C disperso nella resina epossidica ha portato al raggiungimento di valori di resistenza massima a flessione (σ_{fmax}) superiori rispetto a quelli prodotti dall'aggiunta della tipologia A. In particolare, la resina epossidica nanocaricata con lo 0.2% di GO-C presenta un incremento massimo di σ_{fmax} pari all'11% rispetto alla resina pura. Tale effetto di rafforzamento tende a diminuire all'aumentare del contenuto di nanocarica dispersa, fino a risultare in un indebolimento con una riduzione, rispetto alla resina pura, del 10% della σ_{fmax} con un tenore di GO-C pari al 3%. Relativamente al composito Epoxy/GO-A, questi presenta un massimo incremento di σ_{fmax} del 2.4% con un

tenore di nanocarica pari allo 0.45% di nanocarica dispersa; anche in questo caso tale proprietà, all'aumentare della %GO-A, tenderà a diminuire raggiungendo una diminuzione del 13% in corrispondenza del 3%GO-A.

- i valori di ϵ_{fr-m} , per entrambe le tipologie di nanocarica, è significativamente inferiore rispetto a quello della resina pura e la differenza fra GO-C e GO-A non è apprezzabile. Inoltre, ϵ_{fr-m} ha un andamento decrescente all'aumentare del contenuto di GO disperso.
- per entrambe le tipologie di GO si nota un effetto di irrigidimento. A tal proposito, i valori di E_{f-m} risultano essere sempre maggiori rispetto a quello della resina pura. Inoltre, E_{f-m} tende a crescere con il contenuto di GO disperso. Epoxy/GO-C ha caratteristiche di rigidità flessionali maggiori rispetto a Epoxy/GO-A, anche se si nota un'inversione di tendenza in corrispondenza di un tenore di GO del 3%. Il massimo incremento di E_{f-m} ottenuto per Epoxy/GO-A e Epoxy/GO-C risulta essere pari al 10% e al 7.8%, rispettivamente.
- il composito Epoxy/GO-C ha mostrato un aumento della durezza Shore rispetto alla resina pura con una bassa quantità di GO (0.2% in peso). La durezza rimane pressoché costante all'aumentare del contenuto di GO a causa della presenza di agglomerati causati dalla scarsa compatibilità tra il nanofiller e la matrice;
- dalle osservazioni al SEM si è notato che l'ossido di grafene di tipo C causa la presenza di superfici di frattura rugose dovute agli agglomerati di ossido di grafene. Tale rugosità aumenta con il contenuto in peso di GO. Al contrario, la resina pura presenta una superficie di frattura uniforme e liscia che suggerisce una frattura fragile e una bassa tenacità a frattura.
- le diverse funzionalizzazioni effettuate su GO-C successivamente disperso allo 0.2% nella resina epossidica hanno mostrato effetti differenti. In particolare, la funzionalizzazione F1 consente di ottenere prestazioni meccaniche superiori in termini di σ_{fmax-m} , ϵ_{fr-m} e E_{f-m} rispetto al campione non funzionalizzato Epoxy/0.2%GO-C pari al 15%, 7.5% e 3%, rispettivamente. Al contrario, le

funzionalizzazioni F2 e F3, per tutte e tre le proprietà meccaniche esaminate, determinano valori inferiori rispetto a Epoxy/0.2GO-C e, in alcuni casi, addirittura inferiori rispetto ai valori della resina pura.

Poichè le proprietà meccaniche del composito con ossido di grafene risultano essere confrontabili con quelle ottenibili disperdendo al suo interno nanotubi di carbonio (CNT) e presentando questi ultimi costi significativamente inferiori rispetto al GO, lo studio successivo si è concentrato sull'analisi dell'effetto del contenuto di nanotubi di carbonio sulle proprietà meccaniche dei compositi rinforzati con fibre di carbonio. In particolare, sono stati dispersi all'interno di una resina epossidica nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) in diversi quantitativi. I compositi sono stati realizzati impregnando con la resina nanocaricata le fibre utilizzando il processo di infusione seguita dalla cura in autoclave. I campioni sono stati testati per valutare il contenuto dei vuoti e il comportamento meccanico. Inoltre, tali provini sono stati sottoposti ad analisi reologiche, termiche (Differential Scanning Calorimetry, DSC), di calorimetria (Dynamic Light Scattering) e visco-elastiche (Dynamic Mechanical Analysis). Anche in questo studio sono state analizzate le superfici di frattura mediante SEM per studiare l'effetto del contenuto di MWCNT sui meccanismi di rottura e per valutarne la dispersione.

I principali risultati possono essere riassunti come segue:

- l'aumento del contenuto dei MWCNT all'interno del composito porta ad una crescita della quantità di vuoti a causa dell'aumento della viscosità della resina che non consente un'impregnazione ottimale delle fibre con la matrice;
- all'aumentare del quantitativo di nano-carica presente la temperatura di transizione vetrosa diminuisce, ovvero la miscela tende ad anticipare l'inizio della fase di cura.
- la temperatura di transizione vetrosa mostra un incremento graduale fino al 2% di MWCNT, seguito da una diminuzione a 2,5% e 3%, per poi aumentare nuovamente al 4%.
- in corrispondenza dei valori più alti di concentrazione di MWCNT, si ha una buona dispersione con un aumento trascurabile della dimensione dei micro-aggregati.

- per %MWCNT comprese fra 0.5% e 3.5%, si ha una maggiore dissipazione di energia da parte del materiale sottoforma di calore, inoltre la dispersione della nanocarica risulta buona. Al contrario, al 4% di MWCNT si ha una dispersione non ottimale della nanocarica e un valore più basso di quantità di energia dissipata rispetto a quella immagazzinata durante il ciclo di carico e scarico rispetto agli altri compositi. Da queste analisi sono stati ricavati i valori di Tg per i compositi contenenti diverse percentuali di MWCNT, che risultano confrontabili fra loro.
- la dispersione dei MWCNTs nei laminati compositi porta ad un miglioramento delle proprietà a trazione, flessione e taglio interlaminare rispetto al composito non nanorinforzato;
- i valori di resistenza massima a trazione e a flessione aumentano all'aumentare dei MWCNT dispersi. Si hanno incrementi più marcati a basse percentuali di MWCNT per poi aumentare più gradualmente oltre il 2% di MWCNT. In particolare, i migliori risultati si ottengono con un tenore di MWCNT del 4%; l'incremento di resistenza rispetto al CFRP non nanocaricato è pari circa al 9% sia nel caso della trazione che della flessione.
- il valore del modulo di elasticità sia a trazione che a flessione hanno un comportamento al variare della %MWCNT dispersi simile a quello mostrato dalla resistenza. In particolare, i migliori risultati si ottengono con un tenore di MWCNT del 4%; l'incremento di rigidezza rispetto al CFRP non nanocaricato è pari circa il 14% sia nel caso della trazione che della flessione.
- i valori di resistenza al taglio interlaminare al variare della %MWCNT dispersi, tendono ad aumentare rispetto al valore rispettivo del CFRP non nanocaricato, fino a raggiungere un incremento massimo del 34% al 3%-3.5%, dopodiché tendono ad assumere valori mediamente costanti.
- le immagini al SEM hanno mostrato che un alto contenuto di MWCNT dispersi ha portato alla formazione di agglomerati con conseguente concentrazione di tensioni e indebolimento dell'adesione interfacciale tra i MWCNT e la matrice.

Sono state effettuate delle analisi di Life Cycle Assessment e Life Cycle Costing per valutare l'impatto ambientale e economico dell'aggiunta delle nanocariche di GO-C all'interno del sistema resina-indurente e dei MWCNT nei CFRP. Essendo i sistemi con e senza rinforzi fibrosi caratterizzati da proprietà meccaniche molto differenti, il confronto è stato effettuato per le diverse percentuali di nanocariche disperse all'interno del singolo sistema. I principali risultati hanno dimostrato che:

- l'ossido di grafene è caratterizzato da impatti unitari ambientali ed economici notevolmente più alti rispetto a quelli dei nanotubi (del 600% e 750%, rispettivamente). Quindi il suo utilizzo, anche in basse percentuali, risulta associato ad elevate emissioni e ad elevati costi. Inoltre, essendo il materiale privo di fibre di carbonio, con l'aumentare del contenuto di nanocarica non si osserva una riduzione rilevante degli impatti complessivi delle altre fasi.
- i MWCNT dispersi nei compositi CFRP contribuiscono ad un aumento degli impatti ambientali ed economici associati alla loro produzione e dispersione, ma garantiscono una riduzione degli impatti ambientali ed economici complessivi. Questo è dovuto al fatto che l'aumento di performance meccaniche permette una riduzione di peso della parte e un minor consumo di fibre di carbonio (che sono caratterizzate a loro volta da impatti unitari elevati) di conseguenza si ridurranno gli impatti associati ai materiali e alle fasi di produzione.

Pertanto, i nanotubi di carbonio sono una soluzione sostenibile a livello ambientale ed economico da utilizzare come nanoriempitivo in compositi fibrorinforzati finalizzati all'utilizzo in applicazioni strutturali.

L'ultimo aspetto investigato nella ricerca ha riguardato lo studio di strutture reticolari alto-prestazionali ottenute mediante la tecnica del fused filament fabrication (FFF) utilizzando un filamento continuo in fibra di carbonio binderizzato con resina epossidica e una matrice termoplastica in resina a base di PA. Sono state stampate strutture isogrid con diverse percentuali di riempimento, sottoposte a prove di compressione allo scopo di valutare il loro comportamento al buckling.

I principali risultati ottenuti sono elencati di seguito:

- a basse percentuali di riempimento (fino al 35%) le strutture presentano dapprima un fenomeno di instabilità locale in corrispondenza delle costole interne alla struttura, per poi passare ad una instabilità che coinvolge l'intera struttura. All'aumentare della percentuale di riempimento si nota un cambio di modalità di rottura per cui l'instabilità si verifica fin da subito sull'intera struttura, con prevalenza di buckling globale.
- sia il valore della forza massima a compressione che la forza massima specifica tendono ad aumentare con il grado di riempimento.

Quest'ultimo è uno studio preliminare sulla tecnologia di stampa 3D, in quanto le stampanti presenti attualmente in commercio permettono di stampare compositi fibro-rinforzati mediante l'utilizzo di resine termoplastiche; in futuro l'obiettivo sarà quello di stampare compositi in fibra di carbonio con resine termoindurenti, in cui verranno opportunamente disperse nanocariche per sfruttare i vantaggi di tali nanorinforzi.

Bibliografia e sitografia

1. Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition - P.K. Mallick - Libro in lingua inglese - Taylor & Francis Inc - Mechanical Engineering| IBS [Internet]. [cited 2024 Jan 28]. Available from: <https://www.ibs.it/fiber-reinforced-composites-materials-manufacturing-libro-inglese-pk-mallick/e/9780849342059>
2. Dhar Badgayan N, Kumar Sahu S, Samanta S, Rama Sreekanth PS. An insight into mechanical properties of polymer nanocomposites reinforced with multidimensional filler system: A state of art review. Mater Today Proc. 2020 Jan 1;24:422–31.
3. Forcellese Archimede, «Slides del corso di “Tecnologie di fabbricazione di manufatti in composito”, A.A. 2020/2021» - Cerca con Google [Internet]. [cited 2024 Jan 31]. Available from: https://www.google.com/search?q=Forcellese+Archimede%2C+«Slides+del+corso+di+«Tecnologie+di+fabbricazione+di+manufatti+in+composito»%2C+A.A.+2020%2F2021»&rlz=1C1PRFI_enIT735IT755&oq=Forcellese+Archimede%2C+«Slide+s+del+corso+di+«Tecnologie+di+fabbricazione+di+manufatti+in+composito»%2C+A.A.+2020%2F2021»&gs_lcrp=EgZjaHJvbWUqBggAEEUYOzIGCAAQRrg70gEHMzc4ajBqNKgCALACAA&sourceid=chrome&ie=UTF-8
4. Mallick PK. FIBER- COMPOSITES REINFORCED Materials, Manufacturing, and Design. Express Polym Lett [Internet]. 2007 [cited 2024 Jan 28];1(12):616. Available from: <https://www.hoepli.it/libro/fiber-reinforced-composites/9780849342059.html>
5. Muñoz SH, del Carmen Serna Moreno M, González-Domínguez JM, Morales-Rodríguez PA, Vázquez E. Experimental, Numerical, and Analytical Study on The Effect of Graphene Oxide in The Mechanical Properties of a Solvent-Free Reinforced Epoxy Resin. Polym 2019, Vol 11, Page 2115 [Internet]. 2019 Dec 16 [cited 2024 Jan 30];11(12):2115. Available from: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/12/2115/htm>
6. Carbon Fiber Growth in the Automotive Market [Internet]. [cited 2024 Jan 31].

Available from: <https://www.reinforcer.com/en/category/detail/Carbon-Fiber-Growth-in-the-Automotive-Market/57/323/0>

7. Hornyak GL, Tibbals HF, Dutta J, Moore JJ. Introduction to Nanoscience and Nanotechnology. 2008 Dec 22 [cited 2024 Jan 28]; Available from: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781420047806>
8. Roebben G, Emons H, Reiners G, Decker JE, Steele AG. Nanotechnology Standards. Nanotechnology [Internet]. 2011 [cited 2024 Jan 28];53–75. Available from: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-1-4419-7853-0>
9. Le potenzialità di impiego del grafene in ambito industriale.
10. Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. Nat Mater 2007 63 [Internet]. 2007 Mar 7 [cited 2024 Jan 28];6(3):183–91. Available from: <https://www.nature.com/articles/nmat1849>
11. Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. Science (80-). 2008 Jul 18;321(5887):385–8.
12. Tema: Carbonio e natura del legame chimico - PDF Download gratuito [Internet]. [cited 2024 Jan 27]. Available from: <https://docplayer.it/47858407-Tema-carbonio-e-natura-del-legame-chimico.html>
13. Papageorgiou DG, Kinloch IA, Young RJ. Graphene/elastomer nanocomposites. Carbon N Y. 2015 Dec 1;95:460–84.
14. Viculis LH, Mack JJ, Kaner RB. A chemical route to carbon nanoscrolls. Science (80-) [Internet]. 2003 Feb 28 [cited 2024 Jan 27];299(5611):1361. Available from: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1078842>
15. Lee XJ, Hiew BYZ, Lai KC, Lee LY, Gan S, Thangalazhy-Gopakumar S, et al. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. J Taiwan Inst Chem Eng. 2019 May 1;98:163–80.
16. Parvin N, Kumar V, Joo SW, Park SS, Mandal TK. Recent Advances in the Characterized Identification of Mono-to-Multi-Layer Graphene and Its Biomedical Applications: A Review. Electron [Internet]. 2022 Oct 1 [cited 2024 Jan 28];11(20). Available from: <https://encyclopedia.pub/entry/30895>
17. Li Y, Wang S, Wang Q, Xing M. A comparison study on mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene sheet. Compos

Part B Eng. 2018 Jan 15;133:35–41.

18. Chen D, Feng H, Li J. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chem Rev* [Internet]. 2012 Nov 14 [cited 2024 Jan 28];112(11):6027–53. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr300115g>
19. Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc*. 1958 Mar 1;80(6):1339.
20. Rashi. Exploring the methods of synthesis, functionalization, and characterization of graphene and graphene oxide for supercapacitor applications. *Ceram Int*. 2023 Jan 1;49(1):40–7.
21. Zaman I, Kuan HC, Dai J, Kawashima N, Michelmore A, Sovi A, et al. From carbon nanotubes and silicate layers to graphene platelets for polymer nanocomposites. *Nanoscale* [Internet]. 2012 Jul 12 [cited 2024 Jan 28];4(15):4578–86. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/nr/c2nr30837a>
22. Compton OC, Nguyen ST. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*. 2010 Mar 22;6(6):711–23.
23. Jeong HY, Kim JY, Kim JW, Hwang JO, Kim JE, Lee JY, et al. Graphene oxide thin films for flexible nonvolatile memory applications. *Nano Lett* [Internet]. 2010 Nov 10 [cited 2024 Jan 28];10(11):4381–6. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20919689/>
24. Gómez-Navarro C, Burghard M, Kern K. Elastic properties of chemically derived single graphene sheets. *Nano Lett* [Internet]. 2008 Jul [cited 2024 Jan 28];8(7):2045–9. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl801384y>
25. Bari P, Khan S, Njuguna J, Mishra S. Elaboration of properties of graphene oxide reinforced epoxy nanocomposites. *Int J Plast Technol*. 2017 Jun 1;21(1):194–208.
26. Adak NC, Chhetri S, Kim NH, Murmu NC, Samanta P, Kuila T. Static and Dynamic Mechanical Properties of Graphene Oxide-Incorporated Woven Carbon Fiber/Epoxy Composite. *J Mater Eng Perform* [Internet]. 2018 Mar 1 [cited 2024 Jan 27];27(3):1138–47. Available from: <https://www.scinapse.io/papers/2785912159>
27. Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al.

- Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N Y*. 2007 Jun 1;45(7):1558–65.
28. Hung P yan, Lau K tak, Fox B, Hameed N, Jia B, Lee JH. Effect of graphene oxide concentration on the flexural properties of CFRP at low temperature. *Carbon N Y*. 2019 Nov 1;152:556–64.
 29. Liu J, Chen S, Liu Y, Zhao B. Progress in preparation, characterization, surface functional modification of graphene oxide: A review. *J Saudi Chem Soc*. 2022 Nov 1;26(6):101560.
 30. Gong X, Liu G, Li Y, Yu DYW, Teoh WY. Functionalized-graphene composites: Fabrication and applications in sustainable energy and environment. *Chem Mater*. 2016 Nov 22;28(22):8082–118.
 31. Ji X, Xu Y, Zhang W, Cui L, Liu J. Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2016 Aug 1;87:29–45.
 32. Ropalekar AA, Ghadge RR, Anekar N. A review on functionalization methods of graphene oxide for enhancement in mechanical properties of epoxy composites. *Mater Today Proc*. 2023 Sep 29;
 33. Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos AB, Chandra V, Kim N, Kemp KC, et al. Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chem Rev* [Internet]. 2012 Nov 14 [cited 2024 Jan 29];112(11):6156–214. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr3000412>
 34. Georgitsopoulou S, Stola N, ... AB-S and, 2021 undefined. Advancing the boundaries of the covalent functionalization of graphene oxide. Elsevier [Internet]. [cited 2024 Jan 29]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468023021003977>
 35. Kulkarni HB, Tambe P, M. Joshi G. Influence of covalent and non-covalent modification of graphene on the mechanical, thermal and electrical properties of epoxy/graphene nanocomposites: a review. *Compos Interfaces* [Internet]. 2018 Jul 3 [cited 2024 Jan 29];25(5–7):381–414. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09276440.2017.1361711>

36. Amin I, Batyrev E, de Vooy A, van der Weijde H, Shiju NR. Covalent polymer functionalization of graphene/graphene oxide and its application as anticorrosion materials. *2D Mater* [Internet]. 2022 Jun 10 [cited 2024 Jan 29];9(3):032002. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/ac54ee>
37. Husamelden E, Fan H. Fluorinated functionalization of graphene oxide and its role as a reinforcement in epoxy composites. *J Polym Res* [Internet]. 2019 Feb 1 [cited 2024 Jan 29];26(2):1–12. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-018-1687-z>
38. Fan J, Yang J, Wang L, Li H, Tian J, Ye J, et al. Enhanced mechanical properties of epoxy nanocomposites with mildly surface-functionalized graphene oxide by tuned amine species. *Appl Surf Sci*. 2021 Aug 30;558:149964.
39. Yu JW, Jung J, Choi YM, Choi JH, Yu J, Lee JK, et al. Enhancement of the crosslink density, glass transition temperature, and strength of epoxy resin by using functionalized graphene oxide co-curing agents. *Polym Chem* [Internet]. 2015 Dec 15 [cited 2024 Jan 29];7(1):36–43. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/py/c5py01483b>
40. Zhang X, Sun T, Lei Y, Liang M, Zou H. Synergistically optimizing interlaminar behavior of CFRP composites by simultaneously applying amino-rich graphene oxide to carbon fiber and epoxy matrix. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2021 Jun 1;145:106372.
41. Jamshaid F, Khan RU, Islam A. Performance tuning of glass fiber/epoxy composites through interfacial modification upon integrating with dendrimer functionalized graphene oxide. *J Appl Polym Sci* [Internet]. 2021 Sep 15 [cited 2024 Jan 29];138(35):50876. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/app.50876>
42. Ma L, Zhu Y, Feng P, Song G, Huang Y, Liu H, et al. Reinforcing carbon fiber epoxy composites with triazine derivatives functionalized graphene oxide modified sizing agent. *Compos Part B Eng*. 2019 Nov 1;176:107078.
43. Bao T, Wang Z, Zhao Y, Wang Y, Yi X. Improving tribological performance of epoxy composite by reinforcing with polyetheramine-functionalized graphene oxide. *J Mater Res Technol*. 2021 Jan 1;12:1516–29.

44. Gao H, Fan Y, Zeng S, Chen P, Xu Y, Nie W, et al. Enhanced interfacial adhesion in glass fiber fabric/epoxy composites employing fiber surface treatment with aminosilane-functionalized graphene oxide. <https://doi.org/10.1177/0040517520960749> [Internet]. 2020 Sep 25 [cited 2024 Jan 29];91(7–8):790–801. Available from: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0040517520960749>
45. Adak NC, Chhetri S, Murmu NC, Samanta P, Kuila T, Lee JH. Experimental and numerical investigation on the mechanical characteristics of polyethylenimine functionalized graphene oxide incorporated woven carbon fibre/epoxy composites. *Compos Part B Eng*. 2019 Jan 1;156:240–51.
46. Guo S, Nishina Y, Bianco A, Ménard-Moyon C. A Flexible Method for Covalent Double Functionalization of Graphene Oxide. *Angew Chemie Int Ed* [Internet]. 2020 Jan 20 [cited 2024 Jan 29];59(4):1542–7. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201913461>
47. Georgakilas V, Tiwari JN, Kemp KC, Perman JA, Bourlinos AB, Kim KS, et al. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chem Rev* [Internet]. 2016 May 11 [cited 2024 Jan 29];116(9):5464–519. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemrev.5b00620>
48. Wan YJ, Tang LC, Yan D, Zhao L, Li YB, Wu L Bin, et al. Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process. *Compos Sci Technol*. 2013 Jun 18;82:60–8.
49. Javidparvar AA, Naderi R, Ramezanzadeh B. Non-covalently surface modification of graphene oxide nanosheets and its role in the enhancement of the epoxy-based coatings` physical properties. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2020 Oct 5;602:125061.
50. Tian J, Xu T, Tan Y, Zhang Z, Tang B, Sun Z. Effects of Non-Covalent Functionalized Graphene Oxide with Hyperbranched Polyesters on Mechanical Properties and Mechanism of Epoxy Composites. *Mater* 2019, Vol 12, Page 3103 [Internet]. 2019 Sep 23 [cited 2024 Jan 29];12(19):3103. Available from: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/19/3103/htm>

51. Mittal G, Dhand V, Rhee KY, Park SJ, Lee WR. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *J Ind Eng Chem*. 2015 Jan 25;21:11–25.
52. Holban AM, Grumezescu AM, Andronesu E. Inorganic nanoarchitectonics designed for drug delivery and anti-infective surfaces. *Surf Chem Nanobiomaterials Appl Nanobiomaterials*. 2016 Jan 1;301–27.
53. (10) (PDF) Physicochemical Properties of Carbon Nanotubes (CNT's) Synthesized at Low Temperature using Simple Hydrothermal Method [Internet]. [cited 2024 Jan 29]. Available from: https://www.researchgate.net/publication/308323713_Physicochemical_Properties_of_Carbon_Nanotubes_CNT%27s_Synthesized_at_Low_Temperature_using_Simple_Hydrothermal_Method/figures?lo=1
54. Lourie O, Wagner HD. Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy. *J Mater Res*. 1998;13(9):2418–22.
55. Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science* (80-). 2000 Jan 28;287(5453):637–40.
56. Camargo PHC, Satyanarayana KG, Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mater Res* [Internet]. 2009 [cited 2024 Jan 29];12(1):1–39. Available from: <https://www.scielo.br/j/mr/a/53qXWM7k3BwVR74PZ8YGS9t/?lang=en>
57. Sánchez M, Campo M, Jiménez-Suárez A, Ureña A. Effect of the carbon nanotube functionalization on flexural properties of multiscale carbon fiber/epoxy composites manufactured by VARIM. *Compos Part B Eng*. 2013 Feb 1;45(1):1613–9.
58. Bekyarova E, Thostenson ET, Yu A, Kim H, Gao J, Tang J, et al. Multiscale carbon nanotube-carbon fiber reinforcement for advanced epoxy composites. *Langmuir*. 2007 Mar 27;23(7):3970–4.
59. Jain V, Jaiswal | Satish, Kinshuk Dasgupta |, Lahiri D. Influence of carbon nanotube on interfacial and mechanical behavior of carbon fiber reinforced epoxy laminated composites. 2022 [cited 2024 Jan 29]; Available from: <https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.26943>

60. Tang L cheng, Zhang H, Han J hua, Wu X ping, Zhang Z. Fracture mechanisms of epoxy filled with ozone functionalized multi-wall carbon nanotubes. *Compos Sci Technol.* 2011 Dec 6;72(1):7–13.
61. Kaleemullah M, Khan SU, Kim JK. Effect of surfactant treatment on thermal stability and mechanical properties of CNT/polybenzoxazine nanocomposites. *Compos Sci Technol.* 2012 Nov 16;72(16):1968–76.
62. Zheng Y, Wang R, Dong X, Wu L, Zhang X. High Strength Conductive Polyamide 6 Nanocomposites Reinforced by Prebuilt Three-Dimensional Carbon Nanotube Networks. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2018 Aug 22;10(33):28103–11.
63. Zhu J, Kim JD, Peng H, Margrave JL, Khabashesku VN, Barrera E V. Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. *Nano Lett.* 2003 Aug 1;3(8):1107–13.
64. Abdullahi AA, Choudhury IA, Hossain A, Azuddin M. Design and Analysis of Feedstock Mixing Mechanism For Micro Metal Injection Moulding. *Procedia Eng.* 2015 Jan 1;105:798–807.
65. Gebhardt A. Prototipazione rapida: Werkzeuge für die schnelle Produktentwicklung. 1996 [cited 2024 Feb 8]; Available from: <https://opus.bibliothek.fh-aachen.de/opus4/frontdoor/index/index/docId/36>
66. Gibson I, Rosen D, Stucker B, Khorasani M, Rosen D. Additive manufacturing technologies. 2021 [cited 2024 Feb 8]; Available from: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-030-56127-7.pdf>
67. Kai C, Fai L, Chu-Sing L. Rapid prototyping: principles and applications in manufacturing. 2003 [cited 2024 Feb 8]; Available from: <https://dl.acm.org/doi/abs/10.5555/940506>
68. Upcraft S, Fletcher R. The rapid prototyping technologies. *Assem Autom.* 2003;23(4):318–30.
69. Mansour S, Hague R. Impact of rapid manufacturing on design for manufacture for injection moulding. *Proc Inst Mech Eng Part B J Eng Manuf.* 2003;217(4):453–61.
70. Hague R, Dickens P, Hopkinson N. Rapid manufacturing: an industrial revolution for the digital age. 2006 [cited 2024 Feb 8]; Available from: <https://books.google.com/books?hl=it&lr=&id=JTEZPidytVsC&oi=fnd&pg=PR5&>

ots=u_Qs78MBdi&sig=AqoVrzbKFK8S4e4CcH08MziQJSk

71. Bernard U, Fischer un. Nuove tendenze nello sviluppo rapido del prodotto. *Ann CIRP* [Internet]. 2002 [cited 2024 Feb 8]; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0007850607617041>
72. Gebhardt: Comprendere la produzione additiva: rapida... - Google Scholar [Internet]. [cited 2024 Feb 8]. Available from: [https://scholar.google.com/scholar_lookup?&title=Understanding additive manufacturing&doi=10.3139%2F9783446431621.fm&publication_year=2012&author=Gebhardt%2CA](https://scholar.google.com/scholar_lookup?&title=Understanding+additive+manufacturing&doi=10.3139%2F9783446431621.fm&publication_year=2012&author=Gebhardt%2CA)
73. I materiali per le stampanti FDM/FFF - Tecno Brixia Lab [Internet]. [cited 2024 Feb 8]. Available from: <https://tecnobrixialab.com/materiali-stampanti-fdm-fff/>
74. Brenken B, Barocio E, Favaloro A, Kunc V, Pipes RB. Fused filament fabrication of fiber-reinforced polymers: A review. *Addit Manuf*. 2018 May 1;21(C):1–16.
75. Wickramasinghe S, Do T, Tran P. FDM-Based 3D Printing of Polymer and Associated Composite: A Review on Mechanical Properties, Defects and Treatments. *Polym* 2020, Vol 12, Page 1529 [Internet]. 2020 Jul 10 [cited 2024 Feb 8];12(7):1529. Available from: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/7/1529/htm>
76. Zhao H, Liu X, Zhao W, Wang G, Liu B. An Overview of Research on FDM 3D Printing Process of Continuous Fiber Reinforced Composites. *J Phys Conf Ser* [Internet]. 2019 Jun 1 [cited 2024 Feb 8];1213(5):052037. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1213/5/052037>
77. Zhang H, Huang T, Jiang Q, He L, Bismarck A, Hu Q. Recent progress of 3D printed continuous fiber reinforced polymer composites based on fused deposition modeling: a review. *J Mater Sci*. 2021 Aug 1;56(23):12999–3022.
78. Dul S, Fambri L, Pegoretti A. High-Performance Polyamide/Carbon Fiber Composites for Fused Filament Fabrication: Mechanical and Functional Performances. *J Mater Eng Perform* [Internet]. 2021 Jul 1 [cited 2024 Feb 8];30(7):5066–85. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11665-021-05635-1>
79. Isobe T, Tanaka T, Nomura T, Yuasa R. Comparison of strength of 3D printing objects using short fiber and continuous long fiber.

80. Tian X, Todoroki A, Liu T, Wu L, Hou Z, Ueda M, et al. 3D Printing of Continuous Fiber Reinforced Polymer Composites: Development, Application, and Prospective. *Chinese J Mech Eng Addit Manuf Front*. 2022 Mar 1;1(1):100016.
81. Prüß H, Vietor T. Design for Fiber-Reinforced Additive Manufacturing. *J Mech Des*. 2015 Nov 1;137(11).
82. Kabir SMF, Mathur K, Seyam AFM. A critical review on 3D printed continuous fiber-reinforced composites: History, mechanism, materials and properties. *Compos Struct*. 2020 Jan 15;232:111476.
83. Cheng P, Peng Y, Li S, Rao Y, Le Duigou A, Wang K, et al. 3D printed continuous fiber reinforced composite lightweight structures: A review and outlook. *Compos Part B Eng*. 2023 Feb 1;250:110450.
84. Mashayekhi F, Bardon J, Berthé V, Perrin H, Westermann S, Addiego F. Fused Filament Fabrication of Polymers and Continuous Fiber-Reinforced Polymer Composites: Advances in Structure Optimization and Health Monitoring. *Polymers (Basel)* [Internet]. 2021 Mar 1 [cited 2024 Feb 8];13(5):1–29. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33806621/>
85. 3D printing with continuous fiber: A landscape | *CompositesWorld* [Internet]. [cited 2024 Feb 8]. Available from: <https://www.compositesworld.com/articles/3d-printing-with-continuous-fiber-a-landscape>
86. Piattaforma di produzione additiva industriale | *Markforged* [Internet]. [cited 2024 Feb 8]. Available from: <https://markforged.com/it>
87. Li N, Li Y, Liu S. Rapid prototyping of continuous carbon fiber reinforced polylactic acid composites by 3D printing. *J Mater Process Technol*. 2016 Dec 1;238:218–25.
88. Azarov A V., Antonov FK, Vasil'ev V V., Golubev M V., Krasovskii DS, Razin AF, et al. Development of a two-matrix composite material fabricated by 3D printing. *Polym Sci - Ser D*. 2017 Jan 1;10(1):87–90.
89. Adumitroaie A, Antonov F, Khaziev A, Azarov A, Golubev M, Vasiliev V V. Novel Continuous Fiber Bi-Matrix Composite 3-D Printing Technology. *Mater* 2019, Vol 12, Page 3011 [Internet]. 2019 Sep 17 [cited 2024 Feb 8];12(18):3011. Available from: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/18/3011/htm>
90. Liu F, Ferraris E, Ivens J. Mechanical investigation and microstructure performance

of a two-matrix continuous carbon fibre composite fabricated by 3D printing. *J Manuf Process*. 2022 Jul 1;79:383–93.

91. Wang D, Abdalla MM. Global and local buckling analysis of grid-stiffened composite panels. *Compos Struct*. 2015 Jan 1;119:767–76.
92. EC157 Epoxy Infusion Resin Technical Data Sheet.
93. Forcellese A, Simoncini M, Vita A, Giovannelli A, Leonardi L. Performance analysis of MWCNT/Epoxy composites produced by CRTM. *J Mater Process Technol*. 2020 Dec 1;286:116839.
94. Forcellese A, Simoncini M, Vita A, Giovannelli A, Leonardi L. Performance analysis of MWCNT/Epoxy composites produced by CRTM. 2020 [cited 2024 Feb 2]; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116839>
95. Olivier P, Cottu JP, Ferret B. Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates. *Composites*. 1995 Jul 1;26(7):509–15.
96. Naresh K, Khan KA, Umer R, Cantwell WJ. The use of X-ray computed tomography for design and process modeling of aerospace composites: A review. *Mater Des*. 2020 May 1;190:108553.
97. Thermal Analysis System DSC 3 - Panoramica - METTLER TOLEDO [Internet]. [cited 2024 Feb 14]. Available from: https://www.mt.com/ch/it/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/ta-instruments/thermal-analysis-system-DSC-3.html
98. DEPARTMENT OF DEFENSE HANDBOOK COMPOSITE MATERIALS HANDBOOK VOLUME 1. POLYMER MATRIX COMPOSITES GUIDELINES FOR CHARACTERIZATION OF STRUCTURAL MATERIALS AMSC N/A AREA CMPS DISTRIBUTION STATEMENT A. Approved for public release; distribution unlimited. 2002;1.
99. Bianchi I, Forcellese A, Gentili S, Greco L, Simoncini M. Comparison between the mechanical properties and environmental impacts of 3D printed synthetic and bio-based composites. *Procedia CIRP*. 2022 Jan 1;105:380–5.
100. NanoAmor, Amorphous Products | Nanoscale Products | Nanopowder | Nanoparticles - Products [Internet]. [cited 2024 Feb 6]. Available from: 199

<https://www.nanoamor.com/products>

101. Forcellese A, Marconi M, Simoncini M, Vita A. Life cycle impact assessment of different manufacturing technologies for automotive CFRP components. *J Clean Prod.* 2020 Oct 20;271:122677.
102. Bianchi I, Forcellese A, Marconi M, Simoncini M, Vita A, Castorani V. Environmental impact assessment of zero waste approach for carbon fiber prepreg scraps. *Sustain Mater Technol.* 2021 Sep 1;29:e00308.
103. Temizel-Sekeryan S, Wu F, Hicks AL. Global scale life cycle environmental impacts of single- and multi-walled carbon nanotube synthesis processes. *Int J Life Cycle Assess* [Internet]. 2021 Apr 1 [cited 2024 May 14];26(4):656–72. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11367-020-01862-1>
104. Jang SH, Kawashima S, Yin H. Influence of Carbon Nanotube Clustering on Mechanical and Electrical Properties of Cement Pastes. *Mater* 2016, Vol 9, Page 220 [Internet]. 2016 Mar 23 [cited 2024 May 14];9(4):220. Available from: <https://www.mdpi.com/1996-1944/9/4/220/htm>
105. Lab Chilled Alloy Hydraulic Three Roller Mill with Stainless Steel Hydraulic Oil Pipe [Internet]. [cited 2024 May 13]. Available from: https://www.inthelaboratory.com/lab-chilled-alloy-hydraulic-three-roller-mill-with-stainless-steel-hydraulic-oil-pipe_p700.html
106. De Melo DL, Kendall A, Dejong JT, Säynäjoki A, Heinonen J, Junnila S, et al. A review on sustainable production of graphene and related life cycle assessment. *2D Mater* [Internet]. 2021 Dec 28 [cited 2024 May 15];9(1):012002. Available from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/ac3f23>
107. AM 40-D Pro ARGOLab Agitore meccanico digitale 40lt. [Internet]. [cited 2024 May 14]. Available from: <https://www.giorgiobormac.com/catalogo/modelli/22005043/am-40-d-pro-argolab-agitore-meccanico-digitale-40lt.htm>
108. Ciccarelli D, Forcellese A, Greco L, Mancina T, Pieralisi M, Simoncini M, et al. Buckling behavior of 3D printed composite isogrid structures. *Procedia CIRP.* 2021 Jan 1;99:375–80.
109. Wu H, Cheng L, Liu C, Lan X, Zhao H. Engineering the interface in graphene

oxide/epoxy composites using bio-based epoxy-graphene oxide nanomaterial to achieve superior anticorrosion performance. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2021 Apr 1 [cited 2023 Mar 15];587:755–66. Available from: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33220958/>

110. Joseph CH, Luzi F, Azman SNA, Forcellese P, Pavoni E, Fabi G, et al. Nanoscale Characterization of Graphene Oxide-Based Epoxy Nanocomposite Using Inverted Scanning Microwave Microscopy. *Sensors* 2022, Vol 22, Page 9608 [Internet]. 2022 Dec 8 [cited 2023 Mar 15];22(24):9608. Available from: <https://www.mdpi.com/1424-8220/22/24/9608/htm>
111. Naebe M, Wang J, Amini A, Khayyam H, Hameed N, Li LH, et al. Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/Epoxy Nanocomposites. *Sci Rep*. 2014 Apr 1;4.
112. Ma Y, Zhao Y, Li F, Xu Y, Wei X, Chen Y, et al. Influence of graphene oxide content on the morphology and properties of carbon fiber/epoxy composites. *Polym Compos* [Internet]. 2021 Oct 1 [cited 2023 Mar 15];42(10):5574–85. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pc.26248>
113. Ribeiro H, Da Silva WM, Neves JC, Calado HDR, Paniago R, Seara LM, et al. Multifunctional nanocomposites based on tetraethylenepentamine-modified graphene oxide/epoxy. *Polym Test*. 2015 May 1;43:182–92.
114. Lotfi M, Yari H, Sari MG, Azizi A. Fabrication of a highly hard yet tough epoxy nanocomposite coating by incorporating graphene oxide nanosheets dually modified with amino silane coupling agent and hyperbranched polyester-amide. *Prog Org Coatings*. 2022 Jan 1;162.
115. Tang LC, Wan YJ, Yan D, Pei YB, Zhao L, Li YB, et al. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon N Y* [Internet]. 2013 Aug [cited 2022 Jan 11];60:16–27. Available from: <https://augusta.pure.elsevier.com/en/publications/the-effect-of-graphene-dispersion-on-the-mechanical-properties-of>
116. Hassan M, Walter M, Moseler M. Interactions of polymers with reduced graphene oxide: van der Waals binding energies of benzene on graphene with defects. *Phys Chem Chem Phys* [Internet]. 2013 Nov 28 [cited 2023 Apr 3];16(1):33–7. Available

from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/cp/c3cp53922a>

117. Mohan VB, Lau K tak, Hui D, Bhattacharyya D. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Compos Part B Eng.* 2018 Jun 1;142:200–20.
118. Ammar A, Al-Enizi AM, AlMaadeed MAA, Karim A. Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes. *Arab J Chem.* 2016 Mar 1;9(2):274–86.
119. Hung P yan, Lau K tak, Fox B, Hameed N, Lee JH, Hui D. Surface modification of carbon fibre using graphene-related materials for multifunctional composites. *Compos Part B Eng.* 2018 Jan 15;133:240–57.
120. Kim MG, Hong JS, Kang SG, Kim CG. Enhancement of the crack growth resistance of a carbon/epoxy composite by adding multi-walled carbon nanotubes at a cryogenic temperature. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2008 Apr 1;39(4):647–54.
121. Tang L cheng, Zhang H, Han J hua, Wu X ping, Zhang Z. Fracture mechanisms of epoxy filled with ozone functionalized multi-wall carbon nanotubes. *Compos Sci Technol.* 2011 Dec 6;72(1):7–13.
122. Hsieh TH, Kinloch AJ, Taylor AC, Kinloch IA. The effect of carbon nanotubes on the fracture toughness and fatigue performance of a thermosetting epoxy polym. *J Mater Sci* [Internet]. 2011 Dec 29 [cited 2024 Feb 6];46(23):7525–35. Available from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-011-5724-0>
123. Forcellese A, Simoncini M, Vita A, Giovannelli A, Leonardi L. Performance analysis of MWCNT/Epoxy composites produced by CRTM. 2020 [cited 2024 May 11]; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116839>
124. Alves NM, Mano JF, Go JL, Ribelles Â. Molecular mobility in polymers studied with thermally stimulated recovery. II. Study of the glass transition of a semicrystalline PET and comparison with DSC and DMA results. [cited 2024 Feb 23]; Available from: www.elsevier.com/locate/polymer
125. EPI MATERIALI COMPOSITI. BENEFICI ED INNOVAZIONI - EPI srl [Internet]. [cited 2024 Jan 28]. Available from: <https://www.epigroup.eu/materiali-compositi/>
126. Pilato L (Louis), Michno MJ. *Advanced composite materials.* 1994;208.

