

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLA
PRODUZIONE**



**DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE
STRUTTURE**

XXI CICLO (2005-2008)

**Modellazione del Trasporto di acqua in Strutture
Composite Sandwich per applicazione aeronautiche**

CORDINATORI:

CH.MO PROF. LUIGI NICOLAIS

CH.MO PROF. GIUSEPPE MENSITIERI

CANDIDATO:

Ing. DAVIDE DELLA VOLPE

Ringraziamenti

Si ringrazia in maniera particolare l'ing. Domenico Larobina per la disponibilità offerta durante la realizzazione di questo lavoro. Si sottolinea inoltre la preziosa consulenza scientifica e la professionalità che sono state un insostituibile supporto per la conduzione di quest'attività di ricerca.

Indice

Capitolo 1 Introduzione	5
1.1 Generalità sui materiali compositi fibro-rinforzati	5
1.2 Materiali Compositi Sandwich	8
1.2.1 Honeycomb	10
1.2.2 Il SynCore	12
1.3 Durabilità delle Strutture composite	17
1.4 Trasporto di acqua nelle resine epossidiche e Hygrothermal aging	20
1.5 Trasporto acqua nei compositi	35
Capitolo 2 Materiali e Metodologie Sperimentali	37
2.1 Metodologia di prova	39
2.2 Prove dinamico meccaniche	47
Capitolo 3 Modellazione del trasporto di materia nelle strutture composite sandwich	49
3.1 Trasporto dei laminati esterni trasporto diffusione Fickiana non ideale.....	50
3.2 Trasporto di materia nell'Adesivo e nel Syncore: Modello di diffusione con rilassamento .	52
3.3 Trasporto di materia nei sistemi tipo Honeycomb.....	53
3.4 Trasporto di massa in una struttura sandwich con cuore a nido d'ape:	56
Capitolo 4 Analisi dei risultati Sperimentali.....	61
4.1 Assorbimento di umidità negli skin	61
4.2 Assorbimento di umidità nei core: honeycomb e syncore	69
4.3 Assorbimento nell'adesivo.....	74
4.4 Effetto dell'assorbimento d'acqua sulla durabilità degli skins: variazione della temperatura di transizione vetrosa.	75
4.5 Assorbimento nelle strutture composite Sandwich aventi come	77
4.6 Cinetiche di assorbimento per le diverse condizioni di prova	81
Bibliografica	140

Premessa

Nel presente lavoro si sono studiate le proprietà di trasporto di acqua in strutture composite sandwich. I materiali studiati sono di particolare interesse per applicazioni aeronautiche, e sono stati forniti da Alenia s.p.a..

Il lavoro si è focalizzato sia sulla determinazione sperimentale delle cinetiche di assorbimento e delle solubilità dell'acqua nei materiali oggetto di studio sia sull'interpretazione e modellazione dei fenomeni di trasporti osservati.

Inoltre viene proposto un modello predittivo per il trasporto di acqua in strutture composite sandwich.

Capitolo 1 Introduzione

1.1 Generalità sui materiali compositi fibro-rinforzati

I materiali compositi polimerici fibro-rinforzati (FRP) stanno trovando una larga diffusione in applicazioni strutturali dove sono richieste alte prestazioni meccaniche e basso peso diventando una valida alternativa rispetto a materiali di natura metallica.

Un esempio di ciò si ha nel settore aeronautico ed aerospaziale (ad esempio elementi del Airbus 380 o del Boing 7E7).

In generale l'idea di base dei compositi è proprio quella di ottimizzare, in termini di caratteristiche meccaniche e leggerezza, le prestazioni di materiali cosiddetti convenzionali. Combinando, infatti, un materiale con certe proprietà (p.e. un polimero), con un altro di proprietà differenti (p.e. fibre di vetro), è possibile ottenere un materiale che ne esalti le caratteristiche migliori. In definitiva, un composito consiste di almeno due componenti, o fasi, combinati in varie proporzioni e forme.

I materiali polimerici fibro-rinforzati (FRP) sono costituiti da una fase continua di natura polimerica, la matrice, che ha lo scopo di assicurare una certa forma al pezzo e soprattutto quello di proteggere e trasmettere in modo uniforme il carico alla fase di rinforzo, la fibre, che ha la funzione di assorbire la maggior parte delle sollecitazioni meccaniche. Le fibre possono essere di varia natura e forma, in particolare molto diffusi sono FRP a fibra di vetro (GRP) oppure a fibre di carbonio (CRP).

Per la presenza di una fase continua (matrice) ed una discontinua (rinforzo), i compositi presentano spiccate caratteristiche di anisotropia sia da un punto di vista elastico che di resistenza meccanica. Il grado di anisotropia potrà essere maggiore o minore a seconda della orientazione assunta dalle fibre nella matrice; più marcato nel caso di fibre disposte tutte parallelamente tra di loro, meno se orientate in maniera diversa o addirittura casuale. Per ottenere le più diverse orientazioni, si possono utilizzare dei veri e propri tessuti di fibre, oppure sovrapporre più lamine con le fibre orientate in maniera differente.

La forma più semplice di sistemi fibra-matrice è la *lamina* (o *ply*), uno strato di materiale composito con fibre tutte orientate parallelamente tra loro a definire la direzione longitudinale della lamina stessa. Più lamine, diversamente orientate e sovrapposte, definiscono un *laminato* (multiply) di cui è possibile distinguere un asse, asse del laminato,

rispetto al quale vengono orientate le lamine. Si hanno così laminati in cui le fibre sono disperse tutte lungo un'unica direzione oppure secondo più direzioni.

In base a quanto detto, dunque, la risposta della singola lamina sarà diversa a seconda che venga sollecitata in direzione delle fibre o in direzione ad esse ortogonale, e sarà legata, a parità di altre condizioni, alla quantità di fibre impiegate.

Come si evince dal seguente diagramma, la presenza delle fibre nella matrice polimerica permette di ottenere un materiale con resistenze meccaniche (in particolare a trazione) molto più elevate rispetto ad un materiale costituita dalla sola matrice polimerica.

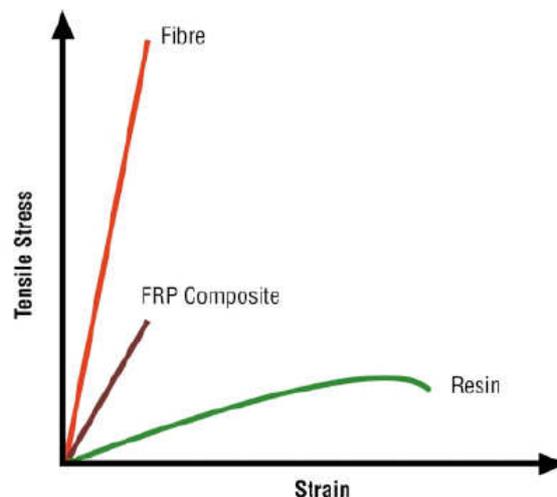


Figura 1.1-1 Confronto tra le proprietà meccaniche delle fibre, resina e materiali FRP

Per sfruttare le elevate proprietà della forma fibrosa, e migliorare sia la resistenza che la rigidità della struttura composita, è fondamentale realizzare un buon legame lungo la superficie di interfaccia fibra-matrice: infatti il carico esterno, applicato alla matrice, si trasmette alla fibra tramite le azioni di attrito (taglio) lungo tale superficie (specie per quelle fibre che non si estendono per tutta la lunghezza della matrice); quindi risulta sulla fibra, un carico assiale crescente a mano a mano che ci si allontana dalle estremità. E' possibile definire una lunghezza critica per la fibra (funzione del tipo di fibra, interfaccia e matrice) come quella distanza minima al di là della quale la sollecitazione assiale risulta costante.

Inoltre per ciò che concerne la proprietà dei FRP è possibile determinare 2 punti critici nel comportamento meccanico di tali materiali. Infatti, come si evince dalla Figura 1.1-2 riportato di seguito, vi è carico massimo oltre il quale la struttura collassa completamente. Ciò corrisponde ad un cedimento della fibra e della matrice polimerica.

Prima di raggiungere tale situazione il laminato può giungere ad uno stress tale per cui nella resina cominceranno a formarsi delle micro-cricche. Di conseguenza per una

struttura durevole occorre assicurare che i loro laminati non fanno eccedere questo punto sotto carichi di servizio regolari.

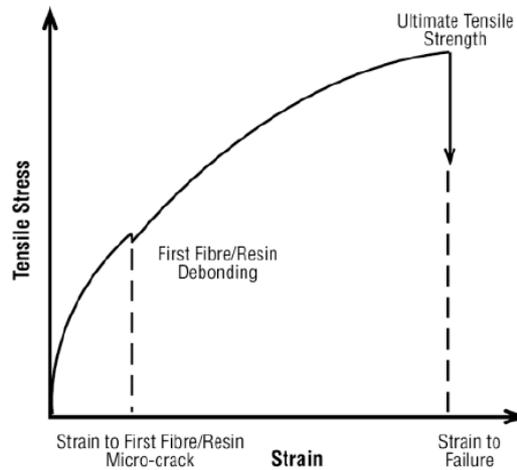


Figura 1.1-2 Comportamento meccanico di un materiale FRP

Lo sforzo al quale un laminato può giungere prima del microcracking dipende fortemente dalle proprietà adesive della resina.

Anche il comportamento a fatica dei compositi FRP sarà influenzato dalla durezza della resina, dalla sua resistenza a microcracking e quindi dall'adesione tra la matrice e le fibre. Il legame resina-fibre è determinato dalla natura della resina, e viene aumentato attraverso trattamenti superficiali delle fibre applicando cioè un opportuno compatibilizzante sulla superficie delle fibre.

1.2 Materiali Compositi Sandwich

Negli ultimi anni sta trovando sempre maggiore spazio l'utilizzo come elementi strutturali di cosiddette strutture composite sandwich, ciò in particolar modo nel settore aeronautico ma anche navale e nella costruzione di autoveicoli a elevate prestazioni [1, 2, 3]. Lo scopo è quello di impiegare elementi strutturali con un'elevata rigidità a flessione e al contempo un peso ridotto rispetto ai materiali tradizionali.

Una struttura sandwich è costituita da un'anima centrale detta *core* e da due facce esterne dette *skin*. Gli *skins* sono generalmente costituite da laminati fibro-rinforzati e sono responsabili delle proprietà meccaniche del materiale; il *core* deve essere un materiale a bassa densità tale da garantire una certa leggerezza al materiale ed ha il compito di tenere insieme gli *skins* e trasferire ad essi i carichi [4, 5].

L'idea è quella di avere un materiale molto leggero grazie alla presenza di un core con un'elevata percentuale di vuoti e con un'elevata resistenza a flessione. Il sandwich parte da un concetto noto nella tecnica delle costruzioni: un elemento strutturale che è generalmente sottoposto a flessione, risulta maggiormente sollecitato nelle sue parti che risultano più distanti dall'asse neutro (*eq. di Navier*) vedi Figura 1.2-1, essendo la rigidità flessionale di una trave è direttamente proporzionale al momento di inerzia della sezione della trave rispetto ad un asse giacente sul piano neutro. Tale momento di inerzia aumenta esponenzialmente con la distanza del materiale dall'asse neutro. Quindi risulta sicuramente più vantaggioso aumentare la rigidità e la resistenza delle parti esterne a discapito della parte interna, dove invece è possibile alleggerire l'elemento strutturale. Questa tecnica trova larghissima diffusione nelle costruzioni con le travi a doppio T. Il sandwich non risulta altro che l'estensione di questo modello ad un elemento strutturale bidimensionale sottoposto a carichi a flessione prevalenti.

La possibilità di utilizzare come anima un materiale a bassa densità permette di utilizzare spessori maggiori per la parte interna, incrementando il momento d'inerzia della sezione e diminuendo quindi le tensioni sulle parti esterne della sezione.

Esiste un'ampia gamma di soluzioni costruttive e scelta di materiali adottate per la realizzazione di strutture sandwich [6].

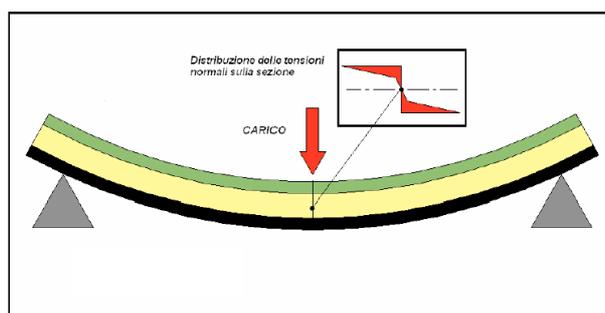


Figura 1.2-1 Schema di una struttura sandwich soggetta a flessione

Come già detto, il settore aeronautico prima e quello marino successivamente, sono stati gli ambiti nei quali lo sviluppo e l'impiego delle strutture sandwich si è andato maggiormente affermando nella seconda metà del secolo scorso. Tuttavia, negli ultimi dieci anni in particolare, si è osservato un crescente interesse verso queste strutture anche da parte di settori relativi al trasporto terrestre pesante (treni, rimorchi, autocarri, bus, ecc..). Le proprietà di leggerezza dei laminati in composito, unite alle proprietà meccaniche delle strutture sandwich, vanno sempre più valorizzandosi, affermandosi spesso come un connubio interessante da poter sfruttare per migliorare le prestazioni dei manufatti relativi a tali settori industriali. Esempi di applicazioni commerciali e prototipi che impiegano sandwich in composito sono continuamente proposti, frutto di una crescente attività di ricerca e sviluppo, per le prospettive di realizzazione di veicoli più leggeri adeguati ad un'ottica generale di sviluppo sostenibile. L'impiego di pannelli in sandwich composito rispetto ad altri materiali (tipicamente metalli, legno o laminati in fibra di vetro), ha consentito in più applicazioni di raggiungere guadagni in peso sino al 50% per strutture primarie e 75% per strutture secondarie [6].

Altri vantaggi delle costruzioni in sandwich possono includere: isolamento termico ed acustico, buona resistenza a crash ed impatto, resistenza ad agenti chimici, idoneità al contatto alimentare, nel caso di impiego di materiali termoplastici anche atossicità, riciclabilità e termoformabilità. A parità di prestazioni inoltre un pannello sandwich in genere richiede meno lavoro di un laminato semplice (single-skin), grazie al minor numero di lamine che è necessario adoperare per ottenere la rigidità finale, ed all'eliminazione di rinforzi (stiffeners) dalla struttura grazie alla naturale elevata rigidità di pannelli sandwich. D'altronde vi sono anche degli svantaggi da considerare quali i costi di produzione del materiale che costituisce l'anima (in generale maggiori rispetto al costo della vetroresina).

1.2.1 Honeycomb

Affinché il concetto di sandwich entri effettivamente in gioco, producendo le rigidezze flessionali che ci si aspetta da esso, il ruolo dell'anima o core è essenziale. Innanzi tutto tra facce ed anima deve essere garantita la continuità strutturale, affinché le prime, sotto l'azione flettente di un carico ortogonale alla lamina, non scorrano sopra il core per effetto delle sollecitazioni di taglio all'interfaccia [7]. Per lo stesso motivo, intuitivamente si può affermare che quanto più il materiale o struttura che costituisce l'anima ha elevata rigidezza e resistenza a taglio, tanto più questa dà un contributo efficace alla struttura sandwich in generale.

Altre proprietà che dovrà possedere il core sono una bassa densità, per mantenere il peso complessivo della struttura basso, e una buona rigidezza a compressione, per mantenere la distanza tra le pelli costante anche sotto l'azione di carichi localizzati. Da quest'ultimo punto di vista, anime in schiuma hanno le prestazioni più scadenti, presentando un comportamento a compressione non-lineare (transversely soft core), e determinando spesso il danneggiamento del pannello sandwich per indentazione locale del carico [8].

Una delle tipologie di materiale o struttura più comune utilizzata di "core" è l'**honeycomb**. Tale tipo di struttura prende questo nome per la forma ad alveare composta da tante celle che possono avere forme e dimensioni diverse. Strutture honeycomb (densità possono variare tra 20-200 kg/m³) vengono oggi riprodotte mediante diversi materiali: polimeri rinforzati e non, metalli. Tra i polimeri rinforzati particolarmente diffuso è il **Nomex** (della DuPont che ne possiede il marchio registrato), costituito da carta rinforzata, dove le fibre non sono di cellulosa ma in resina aramidica (vedi Figura 1.2.1-2). Il Nomex è un poliammide nel quale tutti i gruppi ammidici sono separati da gruppi metafenilenici, ossia i gruppi ammidici sono attaccati all'anello fenilico nelle posizioni 1 e 3 (vedi figura seguente).

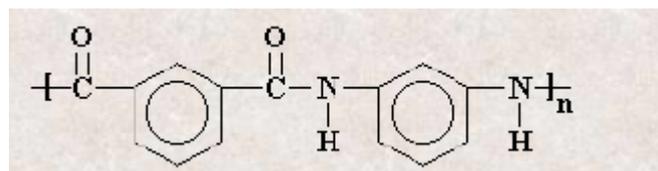


Figura 1.2.1-1 Unità ripetitiva del Nomex: gruppi ammidici attaccati all'anello fenilico in posizione 1,3.

L'alluminio invece è il materiale più diffuso in honeycomb di metallo.

Diversi processi esistono per la realizzazione di honeycombs, a seconda dei materiali impiegati, ma in generale questi sono tutti piuttosto costosi. Ultimamente sono stati proposti nuovi processi molto rapidi ed economici per la produzione di honeycomb da carta Kraft, cartone e fogli di polipropilene. per applicazioni secondarie [9].

Le caratteristiche degli honeycomb ovviamente dipendono fortemente dal tipo di materiale di cui sono fatte, ma anche dalla conformazione delle celle e dallo spessore delle pareti. In generale hanno eccellenti proprietà meccaniche per unità di peso, mentre tra gli svantaggi, oltre alla difficoltà di manifattura, anche l'operazione di incollaggio con le pelli del sandwich è più delicata. Caratteristiche come drappeggiabilità (drapability), sensibilità all'umidità, isolamento termico variano molto a seconda delle soluzioni adottate. I campi di applicazione sono in genere limitati a contesti dove i costi hanno un'importanza secondaria rispetto alle prestazioni, e quindi settore aeronautico ed aerospaziale, attrezzature sportive, ecc..

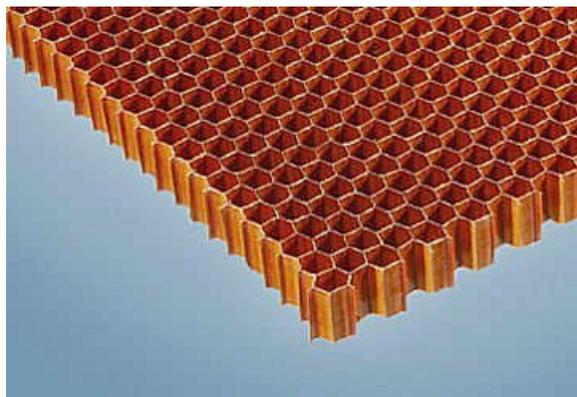


Figura 1.2.1-2 Struttura Honeycomb costituita da carta aramidica ricoperta di resina fenolica.

Da un'analisi teorica e sperimentale è possibile concludere che per ottenere la massima *flexural rigidity* e *bending strength* (massima rigidità a flessione e resistenza alla flessione), occorre che il peso del nido d'ape sia 50-66,7% del peso dei pannelli costituenti gli skin della struttura sandwich [5].

In figura è riportato uno schema di struttura sandwich avente come core l'honeycomb.

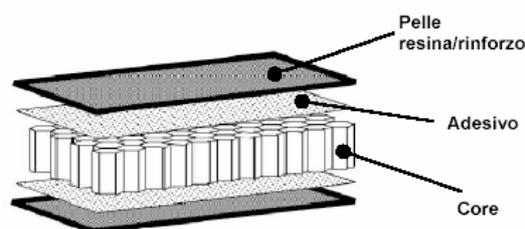


Figura 1.2.1-3-Schema di una struttura sandwich con honeycomb

1.2.2 Il SynCore

In diversi settori, tra cui quello aeronautico, si sta diffondendo l'utilizzo di una nuova classe di materiali compositi a struttura sandwich aventi come core un materiale syntactic. La crescente richiesta di nuovi materiali ad elevate prestazioni meccaniche e che nel contempo presentino un basso valore di densità ed una elevata durabilità (in particolare all'acqua) ha portato di recente [10, 11] alla formulazione di una nuova classe di materiali detti *syntactic*, in grado di rispettare al meglio le specifiche imposte. All'interno di tale classe, il SynCore® (U.S. patent 5,665,461 assegnato alla Dexter Corporation) rappresenta un particolare tipo di materiale *syntactic* attualmente impiegato nei settori aeronautico e navale.

Per materiale *syntactic*, anche riferito come *syntactic foam*, si intende un materiale composito costituito da microsfere cave inglobate all'interno di una matrice polimerica. Tali matrici possono essere sia schiumate che non schiumate; ad esempio nel caso del SynCore la matrice è una resina non schiumata di tipo epossidico. Sebbene le resine epossidiche siano quelle più adottate per la produzione dei materiali *syntactic*, è possibile impiegare anche resine diverse come: bismaelimmide (BIM), fenoliche, poliestere, polyimide (PRM-15), solo per citare alcuni esempi.

Con il termine commerciale SynCore® si intende quindi una struttura sandwich il cui core è costituito appunto da una matrice di materiale *syntactic* interposta tra due layers esterni. Per completezza sottolineiamo che spesso in letteratura si usa il termine *syntactic* per indicare sia il composito matrice/microsfere sia l'insieme della matrice di materiale *syntactic* e dei layers esterni. Nel proseguo di questo lavoro di tesi si indicherà con il termine SynCore® il materiale *syntactic foam* costituente il core della struttura sandwich..

Come accennato in precedenza, i materiali *syntactic* presentano interessanti vantaggi di durabilità all'acqua rispetto ai materiali compositi "tradizionali" come i materiali schiumati a celle aperta. Questi ultimi, avendo discontinuità nella struttura e/o pori interni interconnessi, hanno un elevato coefficiente di assorbimento di acqua. A tale assorbimento è legato, come si discuterà nel proseguo del presente lavoro, un peggioramento delle proprietà meccaniche del materiale nonché di quelle termiche e di isolamento elettrico. La presenza delle microsfere nel *syntactic foam* conferisce al materiale un coefficiente di

assorbimento di acqua più basso conservando un'alta resistenza a compressione ed una bassa leggerezza.

La caratteristica principale dei materiali syntactic è quindi la presenza di microsfere inglobate all'interno di una matrice termoindurente. Tali microsfere sono costituite da materiali commerciali e possono essere sia di natura organica, come ad esempio polimeri sintetici, che di natura inorganica, ad esempio il vetro. Nel caso si usino dei polimeri per la fabbricazione delle microsfere, tali polimeri possono essere sia termoplastici che termoindurenti e la loro sintesi può avvenire attraverso meccanismi diversi (omolitici o eterolitici); inoltre, tale sintesi può essere influenzata sia da fattori chimici che fisici con relativo effetto sulle proprietà meccaniche del prodotto finale.

Nella fabbricazione del SynCore® si usano microsfere di vetro. Nel progetto indicato nella patent 5,665,461 le microsfere utilizzate hanno tipicamente diametri compresi tra 1 e 500 μm con spessore compreso tra 0.05 e 20 μm . La densità delle microsfere è invece compreso tra 0.05 e 0.6 g/cm^3 mentre i campioni di syntactic foam hanno densità compresa tra 0.4 e 0.7 g/cm^3 .

E' stato già osservato che le microsfere hanno diverse capacità di assorbire e trattenere l'umidità. Non è stato però ben determinato se le microsfere agiscono in base alla loro natura chimica o alla loro proprietà fisica né il relativo meccanismo di azione. Tra le diverse ipotesi è possibile ipotizzare che le cenofere impediscano la formazione di condensa o di un accumulo significativo di acqua al loro interno, aumentando così la durabilità del composito.

Selezionando opportunamente la composizione chimica del vetro e/o dell'agente di accoppiamento che si usa per aumentare l'adesione delle microsfere alla matrice, o ricoprendo le microsfere con uno strato impervio all'acqua, è possibile controllare la quantità di acqua assorbita. Nelle figure sottostanti vengono mostrati gli effetti sull'assorbimento di acqua di un trattamento superficiale su una sfera tradizionale e di una microsfera in materiale ceramico rispetto ad una di vetro.

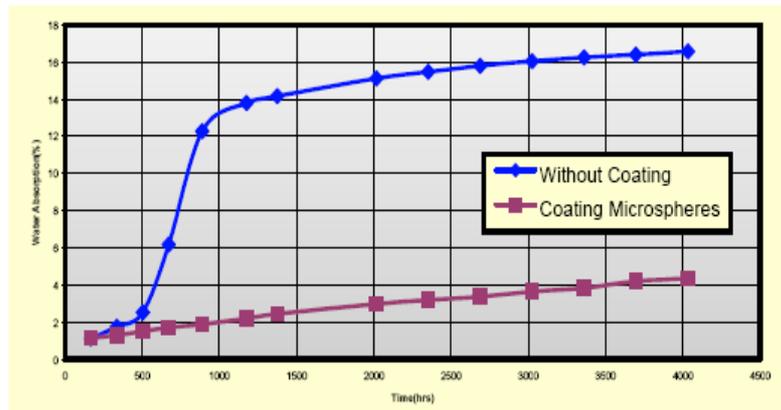


Figura 1.2.2-1 Effetto del trattamento superficiale delle microsfere sull'assorbimento dell'acqua

Gupta e Woldeesenbet [12] hanno inoltre verificato che un ulteriore parametro che va a determinare la quantità di acqua assorbita nel materiale e il relativo peggioramento delle proprietà meccaniche, è lo spessore della parete delle microsfere. Il minor assorbimento dei materiali *syntactic* ottenuti con microsfere più spesse, non è però da ricondurre all'aumento dei tempi di permeazione delle microsfere con lo spessore (queste infatti sono intrinsecamente inerti all'acqua per motivi, come detto, non ancora chiariti) ma alla rottura delle microsfere con parete meno spessa a causa dello sforzo indotto nel materiale durante l'assorbimento. Tale rottura dunque rende disponibile un maggiore volume per l'accumulo di acqua. Inoltre la frazione di "vuoto" intrappolato nel materiale (non circondato dalle microsfere) incide sulla quantità di acqua assorbita. Infatti tali vuoti insieme con gli spazi resi disponibili dalla rottura della microsfere creano dei canali preferenziali per l'assorbimento e per la penetrazione di acqua.

Con il brevetto SynCore® si è cercato di minimizzare ulteriormente l'assorbimento di acqua nei materiali *syntactic*. In particolare si è riscontrato che il volume occupato dall'acqua all'equilibrio all'interno delle microsfere risulta essere minore del 15%. La quantità di acqua assorbita corrispondente al 15% del volume interno delle microsfere viene ritenuta la quantità di acqua limite deleteria per il materiale.

Oltre ai già citati parametri delle cenosfere, quali spessore, trattamento superficiale delle sfere, etc, occorre annoverare che l'assorbimento è fortemente influenzato anche dalla frazione volumetrica delle microsfere [13]. Nei test riportati nella patent 5,665,461 viene utilizzata la seguente relazione per calcolare l'acqua assorbita:

$$\text{volume vuoto riempito dall'acqua } \% = \frac{NW,cc}{Si,cc} = \left[\frac{TW - RW - GW}{\frac{DW}{SV - GV}} \right] * 100$$

dove

NW (peso netto di acqua) = TW(peso totale di acqua su 100g)-RW(peso resina assoluto)-
 GW(peso del vetro in assoluto)

SI (volume vuoto delle microsfere) = SV (volume delle microsfere)- GV (volume della
 parete di vetro)

GV = peso vetro/densità vetro

SV = peso microsfere/densità microsfere di vetro

DW = densità acqua liquida

Si è riscontrato che solo i campioni contenenti microsfere con peculiari specifiche (microsfere del tipo FTD 200S) ed in una specifica frazione volumetrica (0.65), assorbono una quantità d'acqua rientrante nei limiti richiesti dalle specifiche.

Originariamente i materiali syntactic furono sviluppati per applicazioni sottomarine, al fine di aumentare la spinta archimedeica sulla struttura. Inoltre la loro capacità di assorbire basse quantità di acqua qualora i layers esterni del composito esposti all'acqua presentassero dei danni, rende i materiali syntactic particolarmente sicuri in applicazioni sottomarine, se confrontati con le schiume tradizionali a celle aperte. Non da ultimo occorre sottolineare che la superficie esterna delle schiume syntactic si presenta perfettamente liscia consentendo quindi la perfetta adesione dei layer esterni, con un conseguente miglioramento delle proprietà meccaniche del composito. Attualmente, il loro maggiore impiego risulta nell'ambito aeronautico ed aerospaziale, oltre naturalmente a quello navale [14].

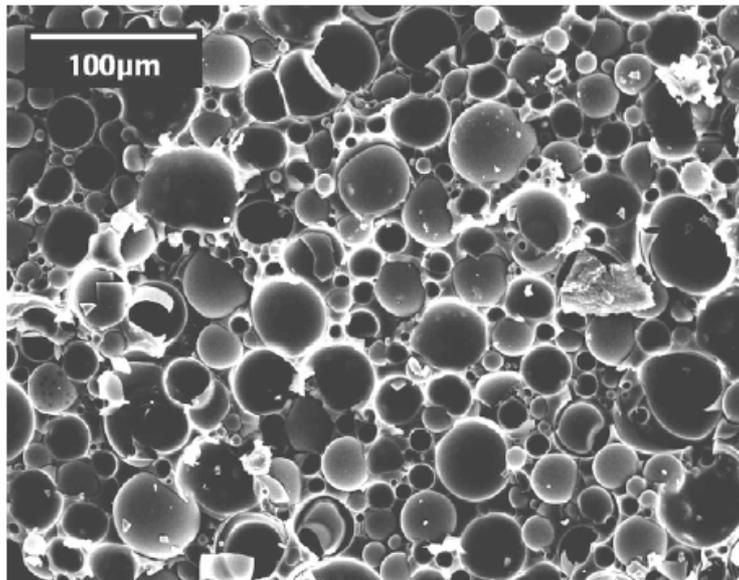


Figura 1.2.2-2 Microstruttura della microsfero di vetro presenti nel syntactic foam

In letteratura è possibile trovare alcuni studi sperimentali e teorici inerenti la caratterizzazione, principalmente meccanica, delle schiume syntactic e dei sandwich in cui la schiuma syntactic costituisce il ‘core’ del materiale [15, 16, 17, 18].

Woldesenbet et al. [13] hanno pubblicato uno studio per valutare l’effetto sul peggioramento delle proprietà meccaniche dei materiali syntactic in funzione dello spessore delle microsfero di vetro presenti nel materiale. Tali autori hanno effettuato delle prove su due diversi campioni di materiali syntactic. Per entrambi, la matrice era una resina epossidica caricata con microsfero di vetro borosilicato. L’unica differenza consisteva nello spessore della parete delle microsfero presenti. I risultati hanno rilevato che i campioni aventi le microsfero più spesse possiedono migliori proprietà meccaniche in condizione dry, in particolare resistenza a compressione più elevata. Le migliori prestazioni in condizioni dry del campione a microsfero più spesse sono legate alla maggiore densità e quindi compattezza del campione. Tale campione inoltre ha mostrato una minore tendenza all’assorbimento di umidità conservando anche in condizioni wet migliori prestazioni, seppure ridotte rispetto al campione dry (per campione “wet” si intende quello sottoposto a immersione in acqua deionizzata o salata a temperature di 25°C o 70°C). Ciò sta ad indicare che lo spessore della parete delle microsfero di vetro è un ulteriore parametro che incide non solo sul coefficiente di assorbimento ma anche sulle proprietà meccaniche del materiale syntactic.

1.3 Durabilità delle Strutture composite

La durabilità di materiali compositi a matrice polimerica è un aspetto cruciale per l'applicabilità dei suddetti materiali in applicazioni strutturali soprattutto in ambiti come quello aeronautico. Infatti l'aging dei suddetti materiali per effetti ambientali (variazioni termiche, umidità, ambienti ossidativi) o thermomechanical stress, può determinare alterazioni chimico-fisiche delle strutture composite determinando una riduzione delle proprietà meccaniche del materiale.[19]. Diversi studi sono condotti per valutare gli effetti ambientali o di carichi ciclici sul aging dei materiali FRP.

La durabilità delle strutture composite rinforzate con fibre di vetro o carbonio, è ovviamente influenzata dalla durabilità dei singoli costituenti ossia delle fibre, della matrice e dell'interfaccia fibra-matrice. Nel caso di strutture composite sandwich assume rilevanza anche la durabilità del core centrale e dell'integrità dell'adesione tra skin esterni e core. Per tutti i summenzionati componenti, l'entità della degradazione in conseguenza dell'esposizione a fattori ambientali, risulta una funzione complessa dell'umidità, delle tensioni presenti durante l'esercizio, della composizione chimica e dell'eventuale presenza di difetti nonché dei cicli termici a cui il materiale è soggetto durante l'esercizio.

Particolare interesse, soprattutto nell'ambito delle applicazioni aeronautiche e navali, l'hygrothermal aging cioè l'effetto sulla durabilità delle strutture composite dell'azione singola o sinergica della "temperatura" e dell'assorbimento d'umidità o acqua.

Ad esempio Dewimille and.Bunsell [20] indicano che immergendo il composto in acqua si presentano una serie di danni e si instaurano meccanismi di assorbimento paralleli al trasporto diffusivo. L'assorbimento dell'acqua e i danni indotti nel composito dipendono in larga misura dalla temperatura. Il comportamento osservato non può essere modellato da un semplice fenomeno di diffusione fickiana. Altri autori [21] hanno verificato che compositi GRP, in particolare a matrice epossidica mostrano, dopo immersione in acqua a temperatura ambiente ad uno stato di trazione per circa 3.000 h e sotto condizionamento all'umidità, una significativa diminuzione della strength e del strain-to-failure è stato riscontrato, indicando una maggiore propagazione delle fratture nella matrice e all'interfaccia fibra-matrice; il materiale dunque si presenta meno duttile e più fragile. Con temperatura di condizionamento più elevate (65°C) per 1000 h è stato riscontrato diminuzione dello strength del 18%, una riduzione del modulo del 28%, mentre il strain-to-failure è aumentato del 18%.

E' corretto affermare che la riduzione del modulo è causato dalla plastificazione della matrice a causa dell'azione sinergica del carico, umidità e temperatura.

Le prova di trazione a rottura, soprattutto a temperature elevate, indicano debonding tra fibra e matrice; ciò sta ad indicare che a temperatura più elevata, umidità penetra l'interfase fibra/matrice compromettendone l'integrità e quindi la sua funzione di trasferimento del carico, soprattutto a rottura. Questi risultati indicano che lo stress applicato ha un effetto positivo sul materiale a breve termine, e che l'effetto di carico e acqua a temperatura ambiente è molto diversa da quello ad alta temperatura. L'esposizione prolungata a carico, umidità e temperatura ambiente possono portare al fallimento catastrofico, mentre la temperatura più alta può portare a insufficienza duttile di laminati compositi E-glass/epoxy.

Sebbene la connessione tra la durabilità dei singoli componenti ed il composito sia forte, il meccanismo di degradazione del composito fibra rinforzato nel suo insieme è più complesso della somma degli effetti sui singoli componenti, poiché ognuno dei componenti summenzionati può risultare il punto debole dell'intera struttura. Per converso, con riferimento ai compositi laminati, la velocità di degradazione delle proprietà meccaniche dei singoli componenti può risultare invece più elevata di quella dei singoli componenti, a causa di un effetto sinergico dei differenti meccanismi di degradazione. Questo implica che l'effetto dell'ambiente è fortemente dipendente dalla specifica struttura del materiale.

Particolare attenzione dunque nei layers merita l'interfaccia, individuata da molti come la zona di transizione (generalmente 200-500 nm di spessore) tra la fase matrice e la fase fibra [22, 23]. Sebbene, questa zona occupi solo 1% o meno del volume dell'intero sistema, la sua influenza sulle proprietà ultime del composito è estremamente rilevante. Tale zona possiede, infatti, delle proprietà specifiche diverse da quelle mostrate dalla matrice bulk, ed altamente influenzabili dal processo di messa in opera del manufatto. Sono appunto le proprietà di tale interfase a influenzare il meccanismo di interazione fibra-matrice, e di come lo sforzo si trasferisce. Una completa descrizione dell'interfase fibra-matrice dovrebbe includere:

- come tale interfase si viene a formare durante le fasi di lavorazione del composito;
- che tipo di microstruttura si viene a creare a seguito di tale processo;
- quali sono le dipendenze delle proprietà elastiche ed in elastiche al variare della distanza dalla fibra e se tali proprietà sono isotrope;

- quale è il legame tra le proprietà microstrutturali dell'interfase e quelle del composito nel suo insieme;

-con quale meccanismo si genera il cedimento di tale struttura e quindi del composito nel suo insieme.

Purtroppo le difficoltà insite nella misura delle proprietà dell'interfase limitano notevolmente le conoscenze e le interpretazioni che si possono dare su tale zona [21]. Tuttavia, nuove recenti tecniche non invasive hanno tentato di chiarire alcune delle istanze precedentemente elencate.

Dai risultati sperimentali risulta che la temperatura [24] può giocare un ruolo importante sul *aging* per effetto dell'assorbimento d'acqua. Esposizione a temperatura più elevata durante invecchiamenti igrotermici non solo aumenta il tasso di assorbimento di umidità, ma si può anche modificare la soglia di stress locale necessari per nucleazione di delaminazioni. Una temperatura più elevate attiva della diffusione delle molecole d'acqua attraverso il composito, e riduce l'interlaminar shear stress (ILSS) per quasi lo stesso livello di umidità assorbita[25]. E'ragionevole concludere che l'adesione interfacciale fibre di carbonio/resina epossidica o fibre di vetro/resina epossidica si riduce per fenomeni di invecchiamento igrotermici a temperatura più elevata, e per maggiori percentuali di umidità assorbita. Dunque non è solo l'umidità assorbita, ma anche in quali condizioni si diffonde nel modello che caratterizza i fenomeni di degrado interfacciale.

Per quanto attiene agli effetti di durabilità dell'interfase all'acqua, è noto in letteratura che l'acqua diminuisce l'efficacia della forza interfacciale che lega fibre e matrice. La composizione chimica e la morfologia dell'eventuale ricoprimento delle fibre ha un effetto significativo sulle proprietà meccaniche e sulla durabilità della regione interfacciale. La degradazione di tale interfaccia diventa così il parametro chiave per la resistenza del composito.

Tra i diversi effetti indotti dalla degradazione del'interfase fibra-matrice, ricordiamo inoltre l'incremento del coefficiente di diffusione dell'acqua lungo l'asse della fibra del composito. Questo risultato è in accordo con la comparsa di "debonds" e/o "microcraks", i quali, formandosi all'interfaccia fibra-matrice alterano così il coefficiente di diffusione trasversale dell'acqua.

1.4 Trasporto di acqua nelle resine epossidiche e Hygrothermal aging

La resina epossidica è una resina termoindurente frequentemente usata come matrice nella preparazioni di materiali composti fibro-rinforzati adesivi e laminati. Ciò perché possiede ottime proprietà meccaniche ed inoltre è facilmente lavorabile mediante estrusione, stampaggio o injection molding cycles [26].

Le resine epossidica sono resine termoindurenti. I polimeri termoindurenti sono materiali molto rigidi costituiti da polimeri reticolati nei quali il moto delle catene polimeriche è fortemente limitato dall'elevato numero di reticolazioni esistenti. Durante la fase di trasformazione, sotto l'azione del calore inizialmente fondono (diventano plastiche), e successivamente subiscono una modificazione chimica irreversibile. Questa trasformazione è associata alla creazione di reticolazioni covalenti, durante il processo di polimerizzazione.

Le resine termoindurenti sono intrattabili una volta formate e degradano invece di fondere a seguito di un successivo riscaldamento dopo la fase di cura. Contrariamente alle resine termoplastiche, quindi, non presentano la possibilità di subire numerosi processi di formatura durante il loro utilizzo.

Esistono numerose famiglie di resine termoindurenti che si differenziano le une dalle altre in base alla diversa composizione chimica, che ha ripercussioni sulle proprietà fisico-chimiche dei materiali. Tra le resine termoindurenti vi sono le resine fenoliche, ammidiche, epossidiche, poliuretatiche, poliesteriche, insature, silconiche, alchiliche.

Le resine epossidiche sono sostanzialmente dei polieteri, ma mantengono questo nome sulla base del materiale di partenza utilizzato per produrle e in virtù della presenza di gruppi epossidici nel materiale immediatamente prima della reticolazione.

Un epossido è un etere ciclico in cui l'ossigeno è uno degli atomi di un anello a tre termini. La reattività degli epossidi è causata dalla tensione angolare dell'anello a tre termini. Infatti l'ibridizzazione sp^3 presuppone angoli di legame di 120° , contro i 60° formati dagli epossidi. Questo porta ad una facile apertura dell'anello.

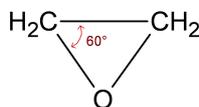


Figura 1.4-1 Rappresentazione del gruppo epossidico

La resina epossidica più usata è prodotta attraverso una reazione di policondensazione tra l'epicloroidrina e il defenilpropano. Si utilizza un eccesso di epicloroidrina in modo da assicurare la presenza di gruppi epossidici ad entrambi gli estremi del polimero a bassa massa molecolare (900-3000). In base al peso molecolare questo polimero è un liquido viscoso o un solido fragile alto fondente.

Le resine epossidiche subiscono i processi di cura in presenza di innumerevoli materiali tra cui poliammine, poliammidi, fenol-formaldeide, urea-formaldeide, acidi e anidridi acide. Le reazioni che hanno luogo possono essere reazioni di accoppiamento o di condensazione.

Nel caso delle reazioni con ammine, ad esempio, si ha l'apertura dell'anello epossidico a dare un legame beta-idrossiamminico.

Le resine epossidiche possono essere formate o laminate e permettono di creare materiali rinforzati con fibra di vetro (o carbonio) che hanno caratteristiche meccaniche molto elevate. L'elevato costo di questi materiali è uno dei motivi che ne limita un utilizzo più massiccio di questi materiali.

Tali tipologie di materiali hanno una struttura macromolecolare essenzialmente di tipo vetroso, ossia le macromolecole sono bloccate in uno stato di non-equilibrio termodinamico.

La resina epossidica mostra una forte sensibilità all'umidità a causa della forte interazione tra alcuni gruppi funzionali delle macromolecole della resina e le molecole d'acqua. Ciò può comportare una evidente riduzione delle proprietà meccaniche e della Temperatura di transizione vetrosa (T_g). Ad esempio Li et al [26] hanno effettuato uno studio sperimentale sull' hygrothermal aging relativo all'assorbimento di umidità in una matrice epossidica DGEBA/DDA ed hanno osservato che a seguito dell'assorbimento d'acqua sia il tensile elastic module (modulo elastico) che la tensile strength (resistenza a trazione) del sistema epossidico analizzato diminuiscono sostanzialmente: per il tensile elastic module si passa da valori di circa 3.2 GPa per la resina dry a circa 1.8 GPa per la resina wet, mentre la tensile strength diminuisce da circa 22.98 MPa per il matrice dry a valori intorno a 10.57 MPa per la resina wet.

Fenomeni di trasporto

L'assorbimento di acqua all'interno delle resine epossidiche è da tempo oggetto di studi, sia in relazione agli effetti dell'acqua sulle proprietà meccaniche del polimero sia per quanto concerne i meccanismi di trasporto di acqua.

In prima analisi i dati sperimentali mostrano una marcata deviazione positiva dal valore di equilibrio ottenibile dal modello di Flory-Huggins [27], [28]; inoltre, tale l'effetto dipende fortemente dalla storia idro-termica del campione.

I fattori che influenzano il grado di assorbimento di acqua in una matrice polimerica sono molteplici. La natura chimica dei componenti del monomero e dell'agente di cura è costituisce uno dei fattori determinanti sul la percentuale di acqua assorbita poiché incidono sulla: struttura del network polimerico e sul numero di gruppi funzionali sul backbond del polimero capaci di interagire con molecole d'acqua. Ad esempio, dai dati sperimentali riportati di in Figura 1.4-2 si evince come esiste una differenza del 2% nel valore di assorbimento di acqua all'equilibrio in due diverse resine epossidiche: la bi-funzionale DGEBA-mPDA (diglycil ether of bisphenol-A—meta-phenylene diamine) e la tetra-funzionale TGDDM-DDS (tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane—4,4'-diamino diphenylsulfone).

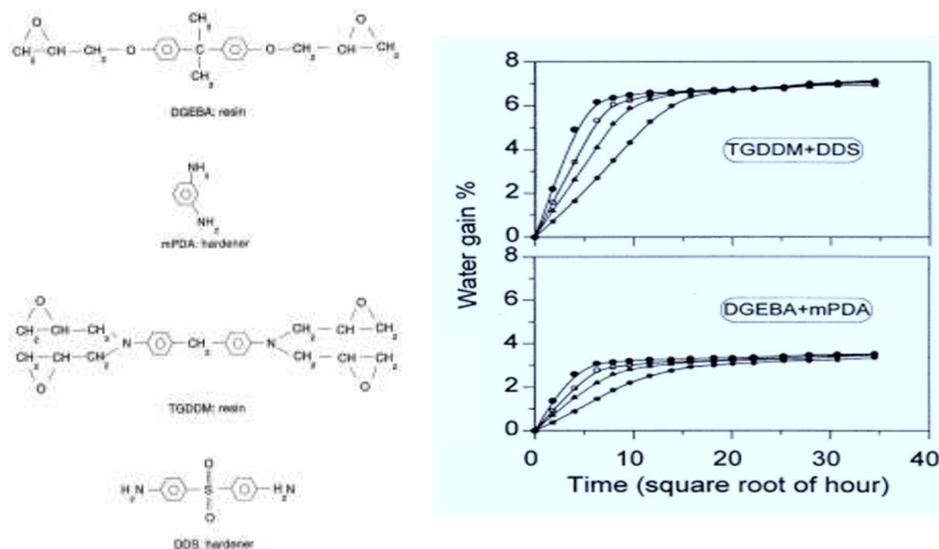


Figura 1.4-2 Assorbimento di due diverse resine epossidiche (TGDDM+DDS, DGEBA-mPDA) a diversa temperatura

L'effetto della struttura del polimero sull'assorbimento è mostrato anche, ad esempio, da Musto et al. [29]: si è valutato l'assorbimento di acqua per due diverse resine

epossidiche: TGDDM curata con DDS è TGDDM curata DDS e BMI (4,4'-bismaldeide-diphenyl-methane). Gli autori concludono che la presenza di BMI nella struttura del sistema riduce l'acqua nel sistema. Inoltre riduce la frazione di acqua che forma ponti ad idrogeno con la matrice. Ciò perché nel backbond del sistema diminuiscono i gruppi funzionali atti alla formazioni di legami secondari l'acqua che penetra nel sistema

La diffusione di molecole a basso peso molecolare all'interno di matrici polimeriche spesso può non essere descritto adeguatamente dalla legge Fick, ciò specialmente quando alla diffusione si accompagnano [30] fenomeni di swelling o rilassamento delle strutture polimeriche. Quest'anomalia nei fenomeni di trasporto è peculiare nei polimeri vetrosi mentre, generalmente, non si verifica nei polimeri gommosi.

Le caratteristiche qualitative di un assorbimento Fickiano sono indicate di seguito: un iniziale andamento lineare di M_t/M_∞ contro $\sqrt{t}/2l$, dove l è il semispessore del campione; tale andamento lineare si estende fino a valori di M_t/M_∞ pari a circa 0.6; al di là di tale valore le curve risultano con una concavità positiva verso l'ascissa; le curve di assorbimento scalano tutte allo stesso modo se si diagramma M_t/M_∞ contro $\sqrt{t}/2l$; non vi sono fenomeni di isteresi se il coefficiente di diffusione D non è funzione della concentrazione di penetrante.

Le deviazioni dal comportamento fickiano sono associate con la velocità finita con la quali la struttura del polimero vetroso potrebbe evolvere in risposta all'assorbimento o desorbimento di molecole a basso peso molecolare. Effetti anomali possono essere direttamente collegati all'influenza dei mutamenti nella struttura del polimero sulla solubilità e diffusione di molecole a basso peso molecolare, o possono derivare dalla tensioni interne che si generano in seguito della diffusione stessa. Da un punto di vista qualitativo il processo di assorbimento, per esempio, sarà influenzato da quei movimenti dei segmenti delle catene polimeriche che hanno la stessa velocità stessa velocità o inferiore rispetto al processo di diffusione motivante. Nei polimeri gommosi, ben al di sopra della temperatura di transizione vetrosa, le catene polimeriche riescono ad adattarsi così velocemente alla presenza del penetranti, che non causano anomalie sul trasporto di massa.

La complessità teorica connessa al trasporto di massa in polimeri vetrosi deriva fondamentalmente dalla molteplicità dei fattori che simultaneamente intercorrono nel trasporto di materia. In particolare è rilevante la natura della coppia polimero-penetrante, le condizioni operative alle quali si opera (in fattispecie la temperatura e l'attività del solvente

nella fase esterna alla matrice polimerica), le condizioni al contorno del provino (intese come dimensioni e forma geometrica o anche carichi esterni applicati al materiali) e la storia passata (termica e meccanica) del polimero. Per una corretta modellazione occorrerebbe tener conto quindi dei campi di tensione e di deformazione sempre presenti e dell'eventuale trasporto di calore che potrebbe accompagnare il fenomeno, che significa considerare a sistema oltre all'equazione di bilancio di materia anche quella di bilancio di quantità di moto e di energia.

Alfrey, Gurnee, e Lloyd [31] hanno per primi proposto una classificazione delle diverse fenomenologie di trasporto di massa riscontrate per i polimeri vetrosi basata sul rapporto relativo tra diffusione e rilassamento dei polimeri. Se indichiamo la quantità assorbita di penetrante assorbita al tempo t con $K*t^n$, con K ed n costanti, si distinguono le seguenti classi:

- (i) Case I o diffusione Fickiana: in cui la “velocità” di diffusione è molto più bassa dei fenomeni di rilassamento, il parametro n è pari a $1/2$
- (ii) Case II diffusion: in cui la diffusione è molto rapida paragonata con i processi di rilassamento, parametro n è pari 1
- (iii) non-Fickian diffusion o diffusione anomala: si verifica quando il tempo di diffusione e il tempo relativo ai fenomeni di rilassamento sono paragonabili: il parametro n sarà compreso tra $1/2$ e 1.
- (iv) Super case II: in questo caso abbiamo che il parametro n è maggiore di 1

Per le prime due tipologie di trasporto di materia il comportamento di ciascuno di essi può essere descritto in termini di un singolo parametro. Per il caso I il fenomeno di trasporto è controllato dal coefficiente di diffusione. Nella caso II, il parametro che controlla il trasporto è la velocità costante di un fronte di avanzamento che segna il limite di penetrazione del penetrante ed è il confine tra strato del polimero swellato (o rilassato) e strato vetroso. Il caso è anche un secondo o di estrema limitare caso per quanto riguarda la forma della curva di assorbimento.

Il comportamento non Fickiano richiede due o più parametri per descrivere la diffusione e i fenomeni di rilassamento connessi ad in essa.

I diversi tipi di cinetiche di assorbimento sono riassunte in Figura 1.4-3:

- Le caratteristiche di diffusione Fickiana, controllata da un coefficiente di diffusione dipendente dalla concentrazione (fig. a). Con il termine pseudo-Fickiana si intende una cinetica di assorbimento della stessa forma e la disposizione generale tipica di un comportamento Fickiano ma per i quali la parte iniziale persiste per un tempo più breve.
- Sigmoide: Curve della forma generale della fig. b sono state osservate sperimentalmente in molti sistemi [32]. In questo caso le curve di assorbimento sono di tipo sigmoidale con un unico punto di inflessione spesso a circa il 50 per cento dal valore di equilibrio finale. Il tasso iniziale di desorbimento supera quello di assorbimento, ma di desorbimento ben presto diventa più lento.
- Two-stage sorption: la cinetica di assorbimento è caratterizzata da una fase iniziale rapida caratterizzata da un andamento lineare della contrazione con la radice del tempo (fig. c) che conduce ad uno stadio di quasi equilibrio seguita da una fase più lenta che porta al vero equilibrio finale.

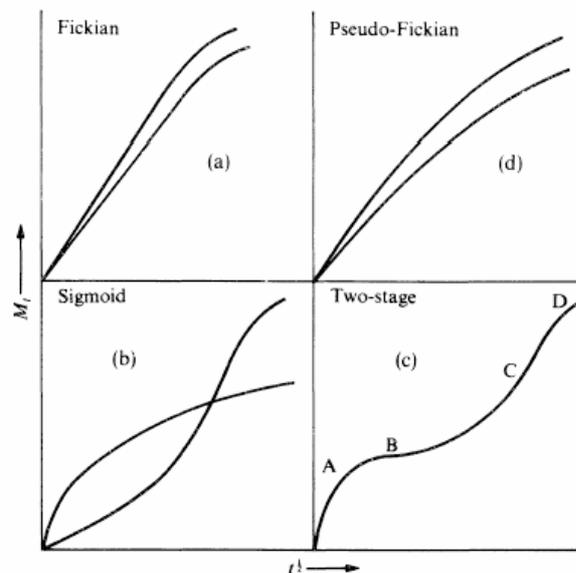


Figura 1.4-3 Diverse tipologie di cinetiche di assorbimento in polimeri vetrosi

Bagley e Long [33] avanzano una semplice interpretazione per l'assorbimento two-stage secondo cui un quasi-equilibrio è raggiunto rapidamente sulla superficie del polimero e quindi per semplice diffusione in tutta la matrice polimerica. La seconda fase di assorbimento è associata ad un aumento della concentrazione di superficie che avviene lentamente rispetto alla diffusione.

La concentrazione è praticamente uniforme in tutto il polimero e aumenta ad una velocità indipendente di spessore. La curva sigmoide, come in fig. (b) è un caso particolare in cui variazioni di concentrazione di superficie e il flusso di diffusione si verificano a velocità comparabili.

Ritornando alla discussione sulla deviazione dei comportamenti osservati dal modello fickiano, l'ipotesi più plausibile nasce proprio dalla corretta interpretazione del meccanismo diffusivo. Si è giunti a supporre che la penetrazione del solvente induca nella matrice polimerica delle variazioni microstrutturali, a seguito della competizione tra le molecole di solvente e le *jumping unit* del polimero per la conquista dei "microvuoti" intrappolati nel network polimerico. In particolare le catene, che normalmente possiedono un certo grado di raggomitolazione tendono a districarsi e ad orientarsi nella direzione del flusso, divenendo più mobili e scorrendo le une sulle altre, producendo così quel fenomeno macroscopico noto in letteratura come rilassamento ("relaxation") del polimero. Se il solvente ha la capacità di rigonfiare la matrice, si osserva anche un aumento di volume con spostamento dell'interfaccia di separazione solido-fluido verso l'esterno, ovvero un rigonfiamento ("swelling"). Si forma allora una seconda interfaccia, anch'essa mobile, detta fronte di rigonfiamento che separa la zona esterna già penetrata dal cuore vetroso interno in cui il solvente non è ancora giunto. Generalmente in concomitanza con questo fenomeno di rigonfiamento si associa la transizione vetro-gomma della matrice a seguito di una diminuzione della T_g (indotta dalla compatibilità termodinamica della miscela penetrante-polimero) al di sotto della temperatura della miscela. Il polimero si presenta quindi suddiviso in due zone facilmente distinguibili, il cuore interno ancora vetroso e la zona rigonfia gommosa (fenomeno di plasticizzazione). In corrispondenza del fronte di rigonfiamento si vengono a creare delle tensioni a seguito dei vincoli meccanici imposti dalla 0 , regione interna rigida che si oppone alla dilatazione libera del polimero già penetrato e rigonfio, ne segue che la zona gommosa si trova ad esser luogo di un campo di tensioni negative (compressione) mentre la zona vetrosa di tensioni positive (trazione). Sono principalmente questi campi di tensione influenzando il processo diffusivo, ad essere responsabili della deviazione dei comportamenti riscontrati sperimentalmente da quelli attesi utilizzando l'espressione di Fick. Trattando, come esempio, il caso del film piano sottile si osserva che finché è ancora presente una zona vetrosa questa consente soltanto un aumento di spessore del film con conseguente deformazione del provino (intesa come

variazione dei rapporti geometrici tra le dimensioni principali) che riacquista la sua forma originale solo quando il polimero è completamente penetrato, grazie ad un aumento della superficie normale alla direzione del flusso e lo stato tensionale ritorna ad essere quello preesistente il fenomeno deformativo. L'aumento di superficie a seguito del rilassamento meccanico del polimero che si verifica quando questo è stato completamente penetrato è da attribuire alla presenza delle molecole del solvente che interagendo con le catene polimeriche conferiscono loro un'energia libera tale da poter mantenere delle distanze relative maggiori che nello stato secco, questo fa sì che sia possibile un ulteriore assorbimento di solvente fino all'instaurarsi di condizioni di equilibrio con la fase fluida esterna.

Ricapitolando quanto detto, risulta che il processo di assorbimento (ma ciò si rispecchia generalmente anche nel processo di desorbimento) è costituito in realtà da più fenomeni elementari che meritano una discussione approfondita a parte, essi sono: la dissoluzione all'interfaccia delle molecole di solvente che poi diffondono nella matrice polimerica che inizialmente si trova nello stato vetroso, il successivo rigonfiamento che l'ingresso del penetrante determina, (ammesso che si abbia a che fare con agenti rigonfianti) e in ultimo il fenomeno del rilassamento meccanico del polimero conseguente la scomparsa del cuore vetroso.

I processi cruciali dunque per il trasporto di materia sono essenzialmente due: la diffusione del solvente e il rilassamento della matrice, è possibile ad associare ad entrambi un tempo caratteristico e definire un numero adimensionale che permetta di confrontare queste due scale di tempi. Il rapporto tra il tempo caratteristico di rilassamento della matrice polimerica ed il tempo caratteristico della diffusione è riferito come numero di Deborah. L'introduzione di questo parametro permette di stabilire quale dei due fenomeni sia il processo controllante la cinetica di assorbimento del solvente.

Dal valore del numero di Deborah è possibile risalire all'ordine temporale con cui si manifestano i due fenomeni:

- se $De \gg 1$ il tempo caratteristico di rilassamento meccanico è molto maggiore del tempo di diffusione per cui il penetrante si trova a diffondere in una matrice che non ha avuto tempo di subire apprezzabili variazioni rispetto alla struttura iniziale. Dal punto di vista della diffusione il solido si comporta dunque come un solido elastico

ed è quindi possibile modellare il processo diffusivo con una cinetica di tipo fickiano (anche se il sistema non è un fluido viscoso);

- se $De \ll 1$ pur verificandosi il caso diametralmente opposto al precedente ci si ritrova in una situazione analoga infatti, in tale situazione il rilassamento della matrice è talmente rapido che il penetrante diffonde in un solido già completamente rilassato negli istanti iniziali del processo di assorbimento; penetrante e polimero si comportano entrambi come fluidi viscosi ed il processo diffusivo si può quindi ricondurre di nuovo alla classica legge di Fick;
- se invece, $De \approx 1$ i due processi hanno velocità caratteristiche paragonabili; la diffusione avviene nella matrice polimerica proprio mentre questa subisce campi di tensione e deformazione di un certo rilievo che influenzano profondamente il processo diffusivo. E' intuitivo che tale situazione è molto lontana da quella che si avrebbe in una miscela liquida all'equilibrio ed è proprio per questo che, quando il numero di Deborah è prossimo all'unità, si verificano quei comportamenti che deviano da quello classico fickiano.

E' d'uso poi porre il tempo caratteristico della diffusione del penetrante come il rapporto tra il quadrato di una lunghezza caratteristica del provino l_0 ed il coefficiente di diffusione del penetrante D , per cui il numero di Deborah può essere riscritto nel modo seguente:

$$De = \frac{\lambda * D}{l_0}$$

Caratteristica propria dell' assorbimento a due stadi è la suddivisione in un primo stadio di assorbimento molto rapido seguito da un avvicinamento al valore di equilibrio che avviene in tempi più lenti. E' opinione diffusa che il primo stadio sia da attribuire alla diffusione fickiana del penetrante nel polimero vetroso mentre il secondo stadio sia invece dovuto al fenomeno di rilassamento meccanico del polimero stesso.

Effetto dell'assorbimento d'acqua sulla temperatura di transizione vetrosa

L'assorbimento di acqua all'interno delle resine epossidiche è da tempo oggetto di studi, sia in relazione agli effetti dell'acqua sulle proprietà meccaniche del polimero [34], sia con riferimento al fenomeno del trasporto di acqua, così come si evince dall'isoterma di assorbimento. Relativamente a questa ultima i dati sperimentali mostrano una marcata deviazione positiva dal valore di equilibrio ottenibile dal modello di Flory-Huggins; inoltre, tale l'effetto dipende fortemente dalla storia idro-termica del campione. Queste osservazioni indicano chiaramente che l'attività chimica dell'acqua all'interno della resina cambia durante il processo di assorbimento a causa della natura vetrosa (cioè di non equilibrio) del sistema, e della particolare struttura chimica della resina.

Relativamente alla relazione tra l'acqua assorbita e le proprietà meccaniche osservate, l'aspetto più largamente studiato è quello della diminuzione della T_g del materiale durante l'assorbimento a cui consegue una perdita delle proprietà meccaniche ad alte temperature di esercizio.

La temperatura di transizione vetrosa (T_g). Caratteristica dei polimeri amorfi è la transizione vetro-gomma, o transizione secondaria: all'aumentare della temperatura, molto prima di raggiungere la vera e propria temperatura di fusione, il materiale rammollisce diventando gommoso. Lo stato gommoso è caratterizzato da una elevata mobilità delle catene, per cui il materiale sotto piccoli sforzi subisce enormi deformazioni irreversibili. Alla temperatura di transizione vetrosa T_g si verifica una discontinuità di tutti i parametri termodinamici. Il fatto più intuitivo è forse la discontinuità del coefficiente di dilatazione.

Si immagini di raffreddare un materiale termoplastico a partire da una $T > T_g$, vista l'alta mobilità molecolare dello stato gommoso ad ogni valore della temperatura il volume specifico assume il valore di equilibrio termodinamico con l'ambiente; in prossimità di T_g il raggiustamento delle catene nella configurazione di equilibrio diventa lento, per cui, se il raffreddamento è rapido, il volume non riesce a raggiungere il valore di equilibrio e restano dei microvuoti congelati nella matrice. La curva $V(t)$ presenta quindi una inflessione che non si avrebbe se ipoteticamente si avesse raffreddamento in un tempo infinito. La differenza tra questi due andamenti (reale e all'equilibrio) rappresenta il volume libero in eccesso rispetto all'ipotetico volume di equilibrio.

Da quanto detto risulta chiaro che la Tg non è un parametro termodinamico poiché come il volume in eccesso è anch'essa influenzata dalla velocità di raffreddamento. Per riassumere quanto sommariamente richiamato possiamo affermare che un polimero amorfo nello stato vetroso è un materiale che presenta dei "vuoti" nella sua microstruttura (volume libero in eccesso), un materiale non in equilibrio termodinamico con l'ambiente, quindi le sue proprietà non sono solo funzione dello stato presente ma anche della storia passata. Considerato quindi lo stato vetroso come uno stato di non equilibrio termodinamico del materiale, per le proprietà termodinamiche della miscela polimero-penetrante bisognerà fare appello ad uno strumento potente adatto alla descrizione di tali classi di sistemi.

La penetrazione di molecole a basso peso molecolare in una struttura polimerica vetrosa può determinare una variazione della temperatura di transizione vetrosa.

Le variazioni di Tg possono essere attribuite, come confermato anche da analisi NMR, all'effetto plasticizzante dell'acqua che induce una maggiore mobilità dei segmenti macromolecolari costituenti il network polimerico. In generale, si può ritenere che all'aumentare del contenuto di acqua si abbia un aumento dell'effetto plasticizzante. Tuttavia, come il contenuto di acqua vari al variare della tipologia e del grado di cura della resina non è facilmente prevedibile. Non è quindi facile stabilire a priori il grado di assorbimento e il relativo effetto sulla Tg, e quindi sulla durabilità del materiale, a partire da parametri chimico-fisici e di processo.

A tal proposito, interessanti risultati si sono ottenuti dallo studio della durabilità delle matrici epossidiche al variare della composizione della stessa ed in particolare del contenuto di 'indurente' (uno dei componenti che formano il sistema). Difatti, nel caso analizzato [35] il contenuto di 'indurente' (una ammina) fa variare il grado di plasticizzazione della resina esposta a condizionamento in acqua, in maniera non monotona. Esiste cioè, un valore del contenuto di indurente che rende minimo l'effetto di plasticizzazione; tale valore è legato a due diverse tendenze all'assorbimento di acqua che la matrice manifesta al variare della quantità di indurente:

- da un lato si ha un aumento del grado di reticolazione e quindi della densità del materiale, a cui generalmente si associa una diminuzione della diffusività e del contenuto d'acqua all'equilibrio;
- dall'altro lato si ha una maggiore quantità di gruppi amminici non reagiti e pendenti, che tendono a legare a se maggiormente l'acqua.

Nonostante i numerosi lavori riportati in letteratura, i meccanismi di penetrazione e interazione dell'acqua con le matrici epossidiche non sono stati del tutto compresi, sebbene alcuni studi recenti all'FTIR ed all'NMR hanno cercato di chiarire alcuni di questi aspetti. In generale, le molecole d'acqua all'interno di una matrice polimerica possono:

- i) risiedere nel volume libero del materiale formando o meno "cluster";
- ii) interagire con la matrice epossidica formando legami a ponte idrogeno con opportuni gruppi funzionali della matrice polimerica.

Relativamente alle resine epossidiche ed alla loro interazione con l'acqua esistono in letteratura diverse interpretazioni, talvolta in contrapposizione tra di loro.

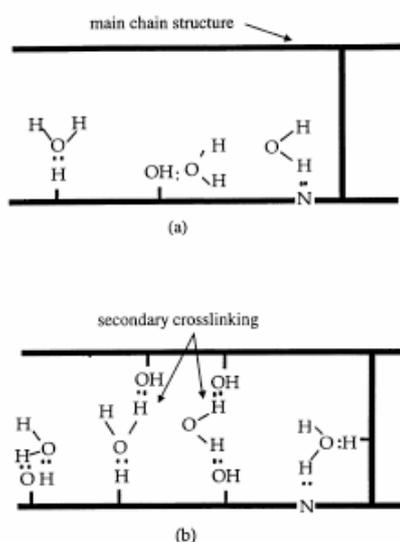


Figura 1.4-4 Interazione tra l'acqua penetrata e i gruppi funzionali presenti sul backbond della struttura polimerica

Zhou e Lucas [36] hanno condotto uno studio per valutare l'entità e la tipologia dei legami inter-molecolari presenti, stimando al contempo il comportamento meccanico conseguente all'assorbimento. Per condurre la sperimentazione sono state utilizzate tre diverse resine epossidiche due delle quali differivano solo per l'agente indurente. Dall'analisi dei dati sperimentali Zhou e Lucas hanno concluso che l'acqua può legarsi alla matrice polimerica in due modi differenti indicati come legami *Tipo I* e *Tipo II*. Si parla di legami *Tipo I* quando l'acqua va a formare singoli ponti idrogeno con la matrice polimerica. In questo caso l'acqua riduce le interazioni di Van der Waals tra le catene della struttura polimerica aumentando così la loro mobilità; in questa forma, quindi, l'acqua si comporta come un agente plasticizzante. Nei legami *Tipo II*, invece, le molecole d'acqua formano più di un legame a ponte a idrogeno con il network della matrice polimerica. In questo secondo

caso, quindi, l'acqua non agisce da agente plasticizzante ma, formando ponti tra diversi segmenti strutturali, può essere considerato alla stregua di un agente *crosslinkante* secondario. Nella figura sottostante viene riportata una schematizzazione delle diverse situazioni, a cui competono, ovviamente, energie di attivazione differenti ($E_{Type I} < E_{Type II}$), come si evince dallo schema di desorbimento dell'acqua per le due diverse tipologie.

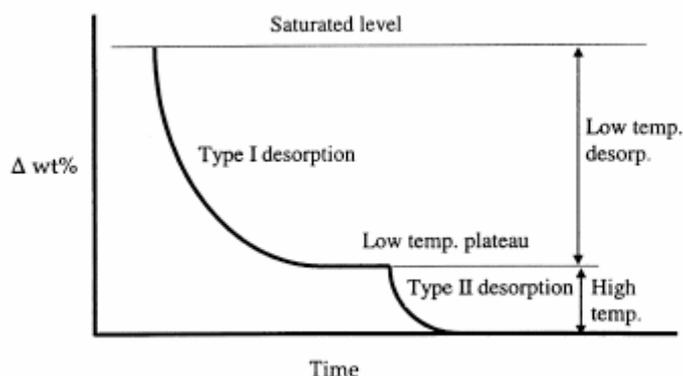


Figura 1.4-5 Schematizzazione della cinetica di desorbimento dell'acqua

Sperimentalmente si osserva, inoltre, che la quantità di molecole d'acqua che hanno interazioni di *Tipo II* con la resina epossidica aumenta all'aumentare della temperatura e del tempo di immersione dei campioni.

Dall'insieme dei risultati sperimentali, Zohu e Lucas [36] hanno concluso che l'effetto dell'assorbimento di acqua sulla T_g non dipende semplicemente, come previsto da diversi modelli di base, dalla quantità di acqua assorbita nella matrice polimerica ma tale variazione dipende fortemente dal tempo e dalla temperatura di esposizione dei materiali. Gli autori hanno rilevato, inoltre, (vedi figura seguente) che la diminuzione della T_g è maggiore quando inizia la saturazione del materiale; segue poi un recupero nella T_g che sarà maggiore tanto più elevato è il tempo e la temperatura di esposizione dei campioni.

Questo comportamento è spiegabile considerando la circostanza per cui mentre l'acqua legata con legami *Tipo I*, agendo come plasticizzante (aumenta cioè la mobilità delle segmenti di polimero) determina un decremento della temperatura di transizione vetrosa, l'acqua legata con legami *Tipo II* invece determina un recupero della T_g poiché si comporta da *crosslinking* secondario. Dopo la saturazione, aumentando il tempo di esposizione dei campioni, aumenta il numero di molecole che hanno interazioni *Tipo II* con il polimero e si ha quindi un recupero sulla T_g del materiale.

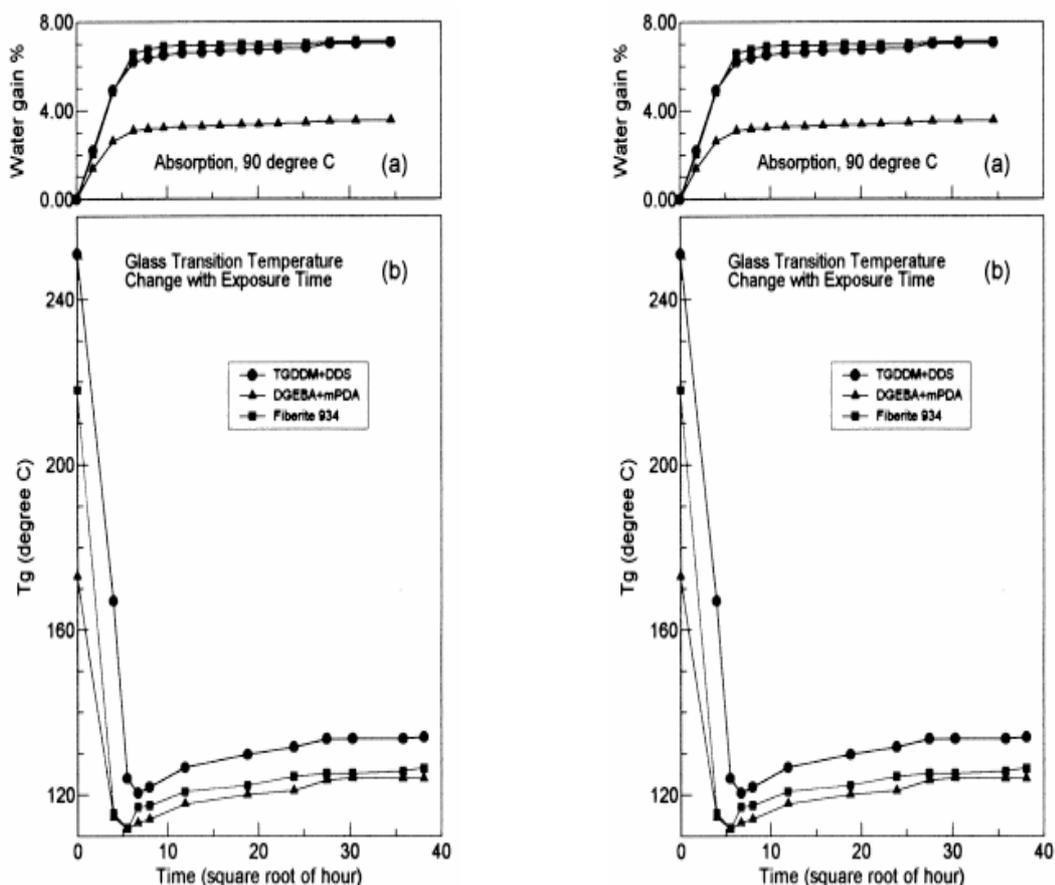


Figura 1.4-6 Cinetica di assorbimento della acqua in diverse resine epossidiche e relativo andamento nel tempo della Tg

Da analisi attraverso spettroscopia FTIR dell'acqua assorbita Mensitieri et al [37] hanno proposto un ipotesi alternativa sull'interazione acqua-matrice epossidica. Secondo quanto riportato nel loro articolo, le molecole d'acqua sono presenti nella matrice in tre condizioni diverse indicate con S_0 , S_1 , S_2 . Con la sigla S_0 si indicano le molecole d'acqua cosiddette libere cioè che non impegnano nessuno dei propri atomi nella formazione di legami a ponte idrogeno con il network polimerico. Con S_1 si indicano le molecole d'acqua che impegnano un solo atomo in interazioni ponte-idrogeno o per la formazioni di dimeri di molecole d'acqua, oppure in interazioni con la matrice polimerica. Infine, con S_2 si indicano le molecole d'acqua in cui i due atomi di idrogeno sono impegnati nella formazione di forti interazioni ponte idrogeno con la matrice polimerica.

Le molecole di tipo S_0 , per le loro caratteristiche intrinseche, risultano o confinate all'interno dei nano-pori presenti nella matrice polimerica [38, 39], o disperse in cavità circondate da gruppi idrofobici, con i quali non si ha formazione di ponti a idrogeno [40].

Tali molecole presenteranno quindi una elevata mobilità a cui si associa una bassa attività plasticizzante.

Per converso le molecole S_2 , che risultano maggiormente legate alla matrice polimerica, mostrano una bassa mobilità a cui si associa un elevato effetto plasticizzante. Relativamente alle molecole di tipo S_1 , che, come detto in precedenza, risultano legate solo in maniera parziale, la mobilità e quindi l'effetto plasticizzante non è possibile trarre alcuna conclusione sulla base delle prove FTIR.

Questo scenario è nettamente diverso da quello proposto da Zhou e Lucas precedentemente descritto. Mensitieri et al. spiegano che nelle resine epossidiche, a causa della loro struttura chimica, è elevata la concentrazione di molecole di tipo S_2 , a cui si associa, dall'analisi sulla geometria molecolare, una maggiore probabile di interazione con un unico gruppo funzionale della matrice polimerica (per esempio gruppi ammino-alcolici o solfonici), piuttosto che due gruppi funzionali di due catene adiacenti. La maggiore attendibilità di questa ipotesi rispetto a quella offerta da Zhou e Lucas trova ulteriore conferma anche da simulazioni dinamico-molecolari riportati da Mijovic et al. [40]. A tali molecole, come sottolineato in precedenza, andrebbe, quindi associato un effetto plasticizzante piuttosto che uno anti-plasticizzante.

Per giustificare il recupero di T_g , e quindi il minimo nel diagramma sperimentale T_g /tempo (ossia variazione di T_g con la quantità di acqua assorbita) precedentemente riportato, Mensitieri et al. invocano argomenti relativi alla teoria del volume libero. L'assorbimento di acqua nella matrice polimerica, infatti, determina un aumento del volume libero del sistema, abbassando così la T_g , ma allo stesso tempo aumenta la mobilità delle catene polimeriche e quindi in ultima analisi, accelera un effetto di invecchiamento del materiale con un conseguente relativo aumento delle T_g . Quando la plasticizzazione indotta dall'aumento di volume libero non ha più peso sulla diminuzione della T_g l'effetto di densificazione della struttura induce un effetto di anti-plasticizzante sensibile da essere sperimentalmente osservato. Da ciò il fenomeno della ripresa della T_g con il tempo.

La disamina dei lavori fin qui riportati, porta a concludere che: un ampliamento della conoscenza dei meccanismi di penetrazione e interazioni dell'acqua con le matrici epossidiche è fondamentale per meglio comprendere l'effetto dell'umidità sulle proprietà (in particolari meccaniche) di una resina epossidica.

1.5 Trasporto acqua nei compositi

Come già esplicitato uno dei limiti applicativi dell'utilizzo strutturale dei materiali compositi risiede nell'alterazione delle proprietà meccaniche e delle caratteristiche di resistenza del composito conseguente all'assorbimento d'umidità, soprattutto alle alte temperature [41]. È noto dalla letteratura relativa ai sistemi polimerici, che al variare di alcuni parametri critici, quali il grado di reticolazione, lo spessore del campione, solo per citarne alcuni, l'assorbimento di acqua può variare qualitativamente nel tempo. Infatti, la diffusione del penetrante all'interno del sistema composito nel suo insieme spesso devia dal caratteristico comportamento Fickiano. Numerosi sono i fattori che influenzano tale deviazione. Ad esempio, se si analizza il comportamento della sola matrice, la composizione chimica di questa ultima, la diversa velocità con cui la struttura polimerica si ristrutturava per accomodare le molecole di penetrante e la presenza di stress all'interno dei materiali (indotti dalla presenza dell'acqua stessa) sono tra i più importanti fattori che determinano tale deviazione.

Facendo riferimento all'intero composito fibro-rinforzato anziché alla sola matrice, all'elenco bisognerebbe aggiungere anche la composizione chimica e l'orientamento delle fibre, ma soprattutto il comportamento dell'interfase, che, come accennato in precedenza, risulta sicuramente un fattore critico in molti sistemi.

Per diversi sistemi compositi, comunque, il comportamento Fickiano descrive adeguatamente le curve di assorbimento.

Tuttavia, il comportamento Fickiano è legato al raggiungimento dell'equilibrio all'interfaccia composito - ambiente esterno, condizione che non è sempre rispettata nel caso dei compositi.

Deviazioni dal comportamento Fickiano, non sono comunque rare. Oltre al già citato effetto di stress dovuto all'assorbimento di acqua occorre aggiungere l'eventuale interazione con siti specifici all'interno del sistema composito. Inoltre anche la temperatura può determinare la tipologia della cinetica di assorbimento.

In letteratura ad esempio [42] vengono mostrate le caratteristiche di assorbimento d'acqua in compositi FRP con fibre di vetro unidirezionali a base di resina epossidica. Il comportamento riscontrato è stato di tipo Fickiano a temperatura ambiente e a 45 °C, ma

non a 80 °C, comportamento attribuibile secondo alcuni autori a fenomeni di interazione chimica tra l'agente di cura e l'acqua assorbita [43].

Karbhari e Xian [44] asseriscono che l'assorbimento di acqua in un composito con un'alta frazione volumetrica di fibre in carbonio unidirezionale con una matrice in resina epossidica viene chiaramente descritto da un modello di diffusione a due stadi (two-stage) con la prima fase di assorbimento dominata dalla diffusione e la seconda dominata dal rilassamento della matrice polimerica. Gli autori descrivono la cinetica di assorbimento mediante due parametri: una diffusività apparente, D , è associata solo con alla prima fase di diffusione (che segue convenzionali diffusione Fickiana), e il quasi-contenuto d'acqua di equilibrio, e un parametro K associata al rilassamento; Entrambe le costanti, D e K , aumentano con la temperatura, ed è possibile associare ad essi un'energia di attivazione relativa alla prima fase ($\approx 56,8$ kJ/mol) risulta essere nettamente superiore a quella associata alla seconda fase ($\approx 35,8$ kJ/mol).

Un primo comportamento, indicato come Case I, in cui il tempo caratteristico di diffusione del penetrante è più grande del tempo caratteristico di rilassamento segmentale; osserviamo che in questo caso la velocità di rigonfiamento del materiale segue un andamento di tipo Fickiano.

La predizione dell'assorbimento di acqua nei materiali compositi risulta un problema estremamente complesso in cui il comportamento dei singoli componenti costituenti unitamente alle eventuali sinergie, di cui si è accennato in precedenza, influiscono a determinare il comportamento macroscopico del sistema. Uno studio predittivo dell'assorbimento dovrebbe quindi essere indirizzato sia alla caratterizzazione dei singoli costituenti (matrice, fibra, interfase, eventuali core per strutture sandwich), che alla maniera in cui le diverse fasi del sistema si combinano a seguito del processo di messa in opera del composito e delle condizioni operative di lavoro.

Capitolo 2 Materiali e Metodologie Sperimentali

All'interno della mia attività di ricerca particolare attenzione è stata rivolta all'analisi dell'assorbimento d'acqua nei materiali compositi a matrice termoindurente di tipo *epossidico* impiegati in compositi sandwich di utilizzo aeronautico.

Come descritto precedentemente i compositi sandwich sono costituiti da due “pelli esterne” dette skin ed da un core interno. In questo studio lo skin è costituito da composito multi-play fibro-rinforzato (con fibre di carbonio), mentre il core interno può essere di due tipologie differenti: honeycomb o syncore. Per ciò che concerne il trasporto di massa nel materiale oggetto di studio l'enfasi è stata posta sia sullo studio del trasporto dell'acqua all'interno di diversi elementi costituenti la struttura composita sandwich sia sullo studio del trasporto d'acqua all'interno del composito nel suo complesso.

In quest'ottica i materiali analizzati sono:

- sei tipologie di ‘tape’ con diversi spessori ed orientazioni delle fibre, tre tipi di ‘fabric’ con diverso numero di ply, per valutare l'eventuale effetto dello spessore e della tipologia di fibre sulla diffusione dell'acqua nei plies
- quattro tipologie di ‘core’ (due honeycomb e due syncore con diversi spessori) un adesivo per l'honeycomb.
- l'adesivo utilizzato per legare il core (sia esso honeycomb o syncore) con gli skins.
- composito sandwich completo (sia avente come core l'honeycomb sia avente come core il syncore).

Nella tabella 2.1 vengono riassunte le principali caratteristiche dei pannelli usati con le sigle adoperate per il loro riconoscimento, sigle a cui si farà riferimento nel prosieguo della tesi. (Occorre sottolineare che i suddetti materiali sono stati forniti dalla ALENIA aeronautica e non è stata resa nota la composizione chimica dei diversi materiali testati)

Skin

Tipo	Sigla	Spessore (mm)
8 ply, fibre unidirezionale	T-P8-UD	1.65
12 ply, fibre unidirezionale	T-P12-UD	2.4
16 ply, fibre unidirezionale	T-P16-UD	3
8 ply *	T-P8-Q	1.65
12 ply *	T-P12-Q	2.4
16 ply *	T-P16-Q	3
1 ply, fibre a $\pm 45^\circ$	F-P1- $\pm 45^\circ$	0.36
3 ply, fibre a $\pm 45^\circ$	F-P3- $\pm 45^\circ$	0.8
6 ply, fibre a $\pm 45^\circ$	F-P6- $\pm 45^\circ$	1.5

Core

Tipo	Sigla	Spessore (mm)
Syncore (1 ply)	S1	1.2
Syncore (1 ply)	S2	2.05
Honeycomb (HC Grado 3)	H1	0.086
Honeycomb (HC Grado 5)	H2	0.164
Adesivo	A	0.3

* nei compositi di tipo Q (quasi isotropici) le fibre sono disposte a 0° , $\pm 45^\circ$ e 90°

Struttura sandwich

Tipologia core	sigla
Struttura sandwich con core honeycomb Grado 5	SH
Struttura sandwich con core Syncore (2 ply)	SS

Tabella 2-1 Tipologie di pannelli usati e loro spessori

Per i diversi campioni sono stati monitorati gli assorbimenti nel tempo a diverse condizioni operative. Le condizioni di prova e le modalità operative saranno ampiamente esplicate nel seguente paragrafo.

2.1 Metodologia di prova

I materiali studiati sono stati suddivisi in tre categorie:

- I Classe: tape e fabric
- II classe: Honeycomb, syncore e adesivo
- III classe: strutture sandwich

Tale suddivisione è in relazione sia alle diverse cinetiche di assorbimento nonché ai valori di equilibrio riscontrate durante i test sperimentali sia alle diverse fasi della sperimentazione.

I Classe (tape e fabric)

Le prove di assorbimento sono stati effettuati con provini tagliati delle dimensioni di 5 cm x 10 cm. Tale scelta è stata dettata dall'esigenza di: 1) garantire un peso del campione tale da apprezzare le variazioni conseguenti l'assorbimento d'acqua; 2) di rispettare un rapporto 1/10 tra le dimensioni principali e lo spessore del campione, così da trascurare gli effetti di diffusione dai bordi.

Per ogni tipologia di prova (temperatura e % umidità) e per ogni pannello sono stati realizzati 3 campioni, così da mediare gli eventuali difetti puntuali eventualmente presenti sui provini, consentendo al contempo di effettuare una stima dell'errore commesso nella misura. In tutti i test condotti si è usata una bilancia di precisione a 5 cifre Mettler AE 240. Per tutti i campioni testati, compresi quelli della classe II e classe III, la fase preliminare di trattamento è consistita in un essiccamento in stufa da vuoto a 80°C per 40 gg, monitorando, a campione, le variazioni di peso. Il criterio adottato per stabilire il periodo di essiccazione è stato quello di interrompere il desorbimento 10 gg dopo il raggiungimento di un peso pressoché costante dei campioni selezionati.

Temp °C	Potassium Iodide	Potassium Chloride
0		88.61 ± 0.53
5	73.30 ± 0.34	87.67 ± 0.45
10	72.11 ± 0.31	86.77 ± 0.39
15	70.98 ± 0.28	85.92 ± 0.33
20	69.90 ± 0.26	85.11 ± 0.29
25	68.86 ± 0.24	84.34 ± 0.26
30	67.89 ± 0.23	83.62 ± 0.25
35	66.96 ± 0.23	82.95 ± 0.25
40	66.09 ± 0.23	82.32 ± 0.25
45	65.26 ± 0.24	81.74 ± 0.28
50	64.49 ± 0.26	81.20 ± 0.31
55	63.78 ± 0.28	80.70 ± 0.35
60	63.11 ± 0.31	80.25 ± 0.41
65	62.50 ± 0.34	79.85 ± 0.48
70	61.93 ± 0.38	79.49 ± 0.57
75	61.43 ± 0.43	79.17 ± 0.66
80	60.97 ± 0.48	78.90 ± 0.77
85	60.56 ± 0.54	78.68 ± 0.89
90	60.21 ± 0.61	78.50 ± 1.0

Tabella 2.1-1- Umidità relativa (% w/w) dell'acqua a diverse temperature per i due sali utilizzati.

Dopo la fase di essiccazione si è proceduto alla fase di condizionamento. I condizionamenti sono stati condotti a 80 60 e 40°C ed a tre diverse percentuali di umidità relativa.

I test condotti al 100% di umidità relativa, sono stati effettuati ponendo i campioni in un essiccatore il cui fondo è stato riempito con acqua bi-distillata. L'intero essiccatore è stato quindi posto in stufa alla temperatura prestabilita dalla prova.

Analogo trattamento in essiccatore è stato usato per i test all'85% ed al 60% di umidità. In questi due casi però sul fondo dell'essiccatore è stata posta una soluzione soprassatura di un opportuno sale (ioduro di potassio per il condizionamento a 60% d'umidità e cloruro di potassio per il condizionamento a 85%) al fine di controllare la tensione di vapore dell'acqua alla temperatura di prova e quindi l'umidità relativa nell'essiccatore. In queste condizioni l'essiccatore funge quindi da camera climatica, in cui temperatura ed umidità risultano controllate.

Nella Tabella 2.1-1 sono riportati i valori delle umidità relative al variare della temperatura per le due tipologie di sali utilizzati.

Nel solo caso dei test condotti 85% di umidità relativa (e alle temperature di 60°C e 80°C) si è fatto ricorso ad una camera climatica (“Climatic chamber for constant conditions with program control” BINDER) con la quale è stato possibile imporre in maniera ‘esatta’ le condizioni richieste del test.

Ad intervalli di tempo prestabiliti i campioni sono stati prelevati dagli essiccatori ed inseriti in flaconi di polietilene, così da minimizzare la perdita di acqua durante la pesata. La metodologia di prova descritta è stata condotta, oltre che per i laminati, anche per i core e l’adesivo. Tuttavia, per le ragioni indicate precedente, è stata condotta per tali compositi una campagna sperimentale *ad ohc*, come illustrato nel paragrafo seguente

II classe (Honeycomb, syncore e adesivo)

A causa degli spessori bassi le cinetiche di assorbimento dei core e dell’adesivo, sono risultate estremamente veloci. Si è ritenuto quindi opportuno affiancare alla metodologia precedentemente descritta l’uso di una diversa tecnica di misurazione delle variazioni di peso nel tempo. Lo strumento utilizzato per valutare l’assorbimento di vapor d’acqua è costituito da una molla di quarzo, posta all’interno di un contenitore cilindrico (cella) in vetro dotato di una camicia d’acqua per il controllo della temperatura. Tale cella è connessa ad un contenitore di solvente (acqua bi-distillata nel caso specifico) e ad un trasduttore di pressione. Agganciato alla molla vi è un panierino (anche esso di quarzo) in cui viene posto il materiale. L’allungamento della molla, connesso all’assorbimento di acqua da parte del materiale, viene misurato rispetto ad un riferimento indeformabile.

L’estrema sensibilità della molla (costante elastica di 1,2429 mg/cm) unitamente alla inattaccabilità del quarzo (inerte con la maggior parte dei solventi), consente di effettuare misure estremamente accurate su campioni il cui intervallo di peso può variare tra 0-50 mg. L’elongazione della molla viene misurata con un catetometro digitale, che è in grado di visualizzare spostamenti molto piccoli con una sensibilità pari a 0.01 mm.

La pressione del vapore è misurata da un trasduttore di pressione molto sensibile, un M.K.S "Baratron" 121/A, il cui campo d’azione viene scelto in accordo con la pressione operativa; il livello di vuoto durante il desorbimento è misurato con un manometro Pirani (vacuometro a termoconducibilità) oppure con un Penning (vacuometro a ionizzazione).

E' possibile lavorare a diverse pressioni, variando, in tal modo, l'attività del solvente. I valori di equilibrio di assorbimento, così come le cinetiche di assorbimento, vengono valutati operando ad attività crescente del solvente (assumendo comportamento ideale della fase vapore, l'attività può essere calcolata come p/p_0 , dove p è la pressione di prova e p_0 è la tensione di vapore dell'acqua alla temperatura di prova).

Con tale apparecchiatura, il cui schema è riportato in Fig. 1, si riesce a valutare sia il coefficiente di diffusione sia i parametri di solubilità del penetrante, in funzioni della sua stessa concentrazione e della temperatura di prova. L'acqua da inserire nel serbatoio in vetro, prima dell'inizio delle prove viene degasata mediante dei cicli, in successione, di congelamento e scongelamento con azoto liquido.

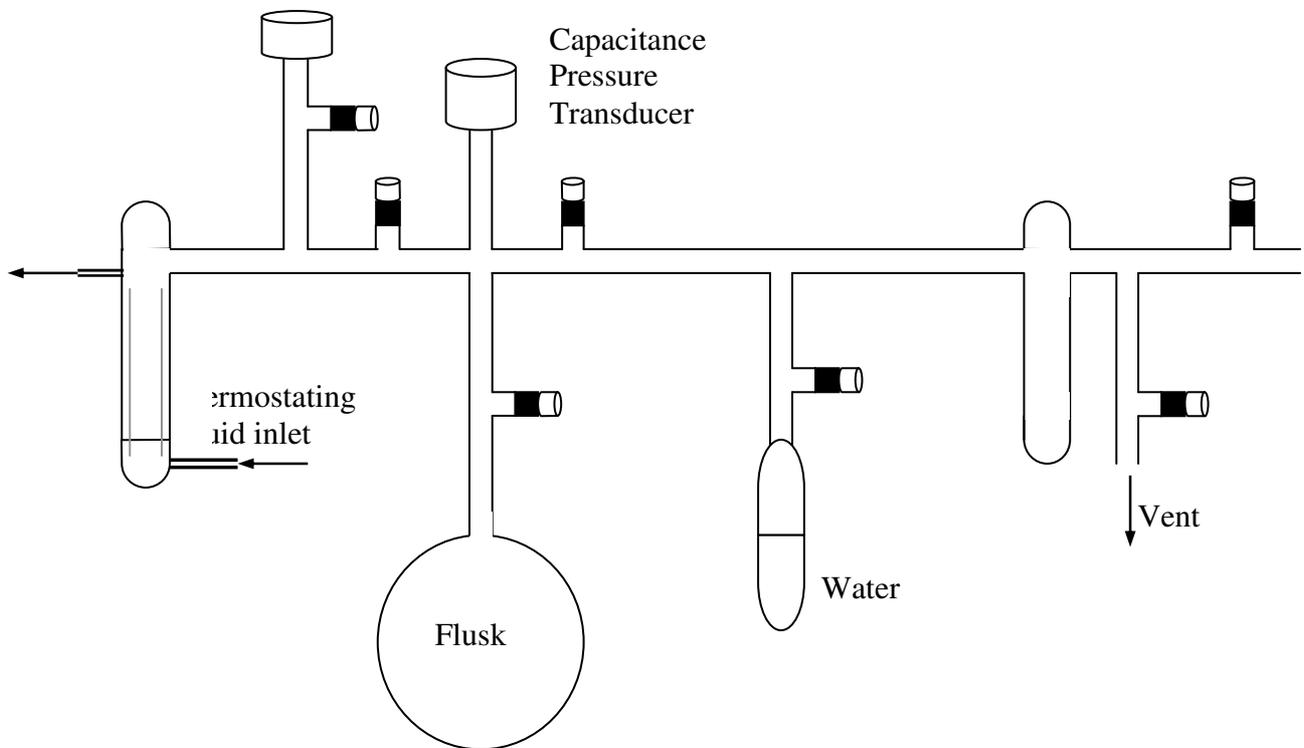


Figura 2.1-1- Schema dell'apparecchiatura di assorbimento d'acqua.

La molla, inoltre, viene tarata, applicandole pesi noti; si controlla, in tal modo, il valore della costante di allungamento fornita dalla casa produttrice.

La procedura sperimentale è la seguente:

- ▷ dopo un adeguato periodo di desorbimento, si isola la cella del campione e si fa il vuoto nel resto dell'apparecchiatura;

- ▷ si collega il contenitore d'acqua ed il pallone;
- ▷ si effettua, quindi, il precarico, la cui pressione viene calcolata maggiorando l'attività, richiesta dalla prova, con un fattore 1.131, che tiene conto delle variazioni di volume;
- ▷ si chiude il collegamento con l'acqua;
- ▷ si fa partire la prova, aprendo il collegamento con la molla e si osserva, mediante il catetometro, il suo allungamento, finché non si raggiungono le condizioni di regime, che si manifestano con l'arresto dell'elongazione.

In un esperimento di assorbimento, uno o più campioni dello stesso spessore è rapidamente esposto ad una differente attività a_f dello stesso penetrante e l'aumento di peso del film viene misurata in funzione del tempo, mantenendo costante l'attività esterna a_f .

III classe: strutture sandwich

Le dimensioni dei campioni, ricavati per taglio da pannelli di grandi dimensioni fornita dall'Alenia, sono: $12 \times 12 \text{ cm}^2$. I sandwich, da cui si sono ricavati i campioni, posseggono la stessa tipologia di pelle (quasi-isotropico 8 ply) e differiscono unicamente per la tipologia di core.

Inoltre, al fine di garantire la uni-dimensionalità del trasporto di materia, si è provveduto ad isolare i bordi dei pannelli sandwich con uno strato di alluminio adesivo dello spessore di circa $100 \mu\text{m}$. Ciò per impedire la diffusione dell'acqua direttamente nel core falsando così la cinetica di assorbimento.

Per garantire ulteriormente il perfetto isolamento dei bordi del sandwich, si è provveduto a sigillare il "bordo di attacco" tra lo strato di alluminio e la superficie del pannello con uno strato di resina epossidica. La resina utilizzata è la EC 130 LV e come indurente il W341 (ELANTAS Camattini s.p.a)

La soluzione contenente la resina e l'indurente sono stati depositati sul provino e poi si è curata la resina per 2 settimane di cura ad 80°C sotto vuoto.

Per il Composito Sandwich sono state effettuate prove di assorbimento alle temperature di 80°C e 60°C ad umidità relativa del 100%.

L'analisi dei dati, consistente nella misura dell'incremento di peso dei campioni in seguito all'assorbimento di umidità, è stata condotta tenendo in debito conto i contributi derivanti dalla presenza dell'alluminio e della resina. In particolare si è assunto che

l'alluminio non subisca variazioni di peso legate all'assorbimento di umidità, provvedendo, quindi, semplicemente a sottrarre il peso dell'alluminio rispetto al peso misurato totale. Nel caso della resina, invece, si è tenuto conto del suo contributo alla cinetica di assorbimento complessiva, sulla base di una caratterizzazione condotta su campioni della stessa resina. Nelle figure seguenti si riportano alcune foto che illustrano i campioni realizzati per l'analisi di assorbimento secondo quanto sopra descritto.

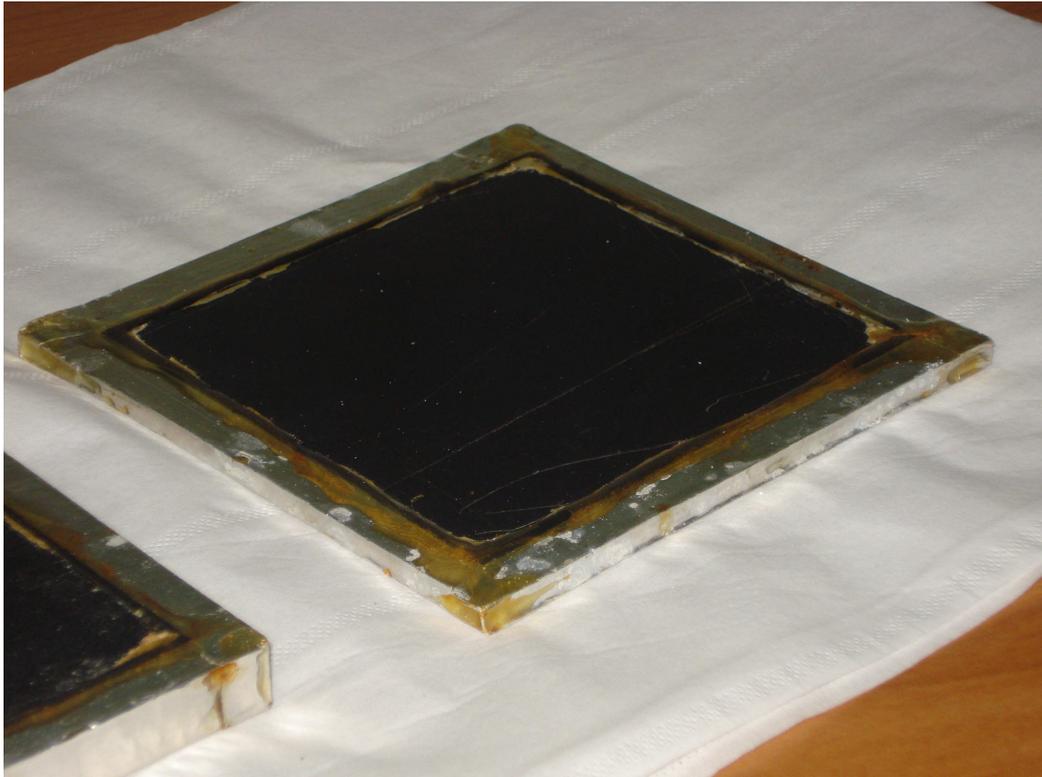


Figura 2.1-2 Particolare sandwich con core in syncore

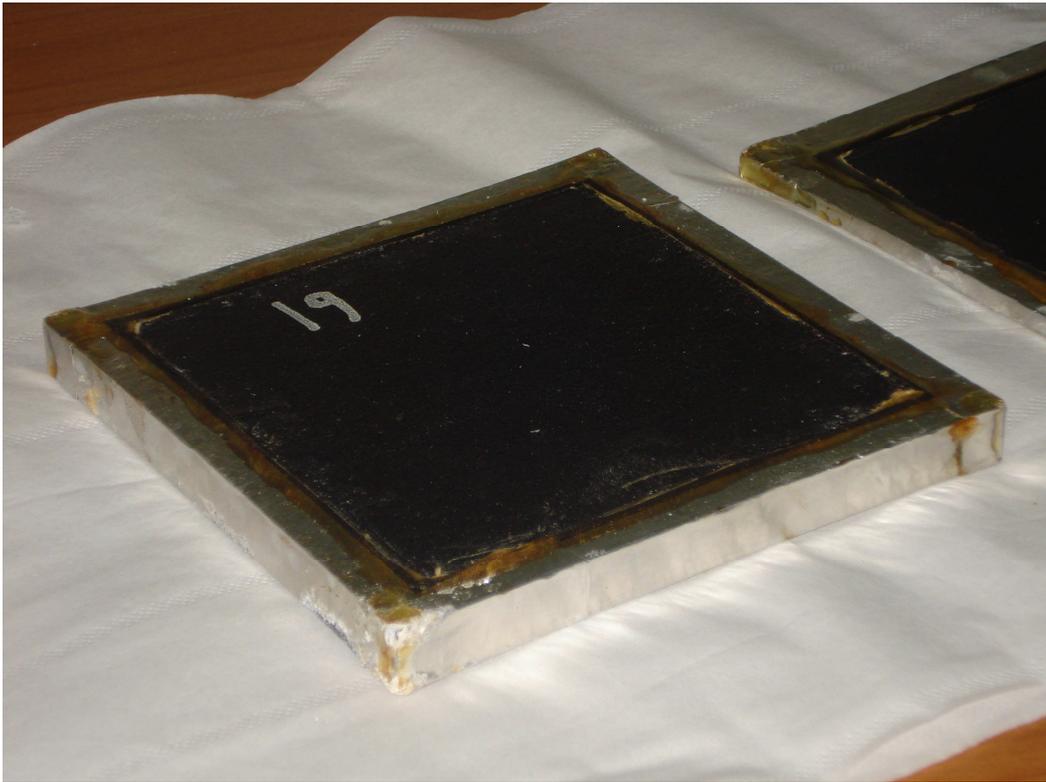


Figura 2.1-3 Particolare sandwich con core in honeycomb



Figura 2.1-4 Essiccatori a diverse umidità posizionati all'interno dell'incubatore

Analogamente a quanto effettuato sui singoli componenti del sandwich, le prove sono state condotte in un incubatore a temperatura controllate (60°C e 80°C), nella quale sono stati posizionati degli essiccatori sul cui fondo è stata posta acqua distillata, avendo scelto di effettuare la prova condizionate al 100% di umidità relativa.

Come per gli skin, per ogni tipologia di prova (temperatura e % umidità) e per ogni pannello sono stati realizzati 3 campioni, così da mediare gli eventuali difetti puntuali eventualmente presenti sui provini, consentendo al contempo di effettuare una stima dell'errore commesso nella misura. In tutti i test condotti si è usata una bilancia di precisione a 5 cifre Mettler AE 240.

2.2 Prove dinamico meccaniche

Per valutare l'effetto dell'assorbimento di acqua sulle proprietà strutturali delle strutture composite oggetto di studio si sono effettuate delle prove dinamico-meccaniche (DMA) su provini opportunamente preparati.

I provini analizzati con il metodo DMA sono del tipo T-16-UD opportunamente tagliati delle dimensioni pari a 8 cm x 4 cm. (3 mm), e sono stati condizionati alla temperatura di 40°C e ad umidità relativa pari a 60%, 85% e 100%. Lo stesso test dinamico meccanico è stato condotto su provini dry per confronto.

Le prove DMA sono state effettuate mediante l'apparecchiatura Tritec 2000 Dynamic Mechanical Analyser (Triton Technology Ltd.) di cui si riporta un'immagine nella figura seguente.



Figura 2.2-1 Apparecchiatura Tritec 2000 Dynamic Mechanical Analyser

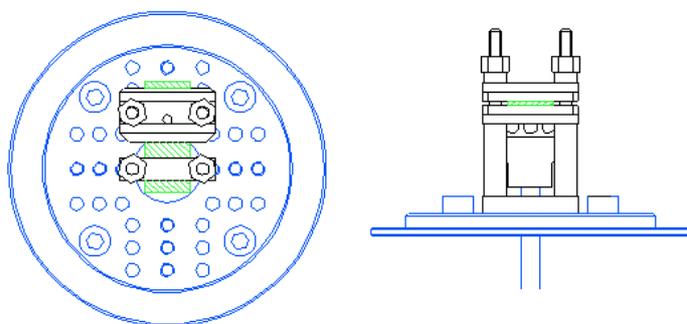


Figura 2.2-2 Schema della geometria Single Cantilever

La geometria adottata per la prova è il "Single Cantilever"; nella Figura 2.2-2 seguente si riporta la schematizzazione della di prova e del sistema di clamping (bloccaggio) utilizzato.

La metodologia di prova adottata è stata a scansione di temperatura.

Il carico è stato applicato con una frequenza pari ad 1 Hz.

Capitolo 3 Modellazione del trasporto di materia nelle strutture composite sandwich

In questo lavoro di tesi è stato modellato il trasporto di acqua nelle strutture composite sandwich. I materiali oggetto di studio sono stati descritti nel precedente capitolo. L'analisi del trasporto di materia è stata suddivisa in due fasi:

- Caratterizzazione sperimentale e teorica del trasporto d'acqua nei diversi componenti di un composito sandwich (skins, core, e adesivo) e determinazione dei parametri caratteristici del trasporto di massa relativamente alla penetrazione dell'umidità.
- Sviluppo di un modello di trasporto di materia per una struttura sandwich nel suo complesso e validazione mediante sperimentazione.

In generale, come è stato evidenziato nella parte iniziale del presente lavoro di tesi, la resistenza al trasporto di acqua all'interno di strutture composite a matrice termoindurente è estremamente complessa e risulta funzione di numerosi fattori. Tra i diversi fattori, ricordiamo lo stato fisico del sistema; la temperatura di prova, la presenza di filler (fibre e/o riempitivi) all'interno del materiale, solo per fare qualche esempio.

E' stato altresì sottolineato che, l'assorbimento di acqua all'interno dei materiali polimerici o compositi spesso devia dal caratteristico comportamento Fickiano ideale, che prevede una diffusività costante indipendente dalla concentrazione. Infatti, spesso il coefficiente di diffusione è funzione della concentrazione: in tali casi il comportamento è ancora Fickiano, ma 'non-ideale'. La prova di assorbimento può ancora essere interpretata con un modello Fickiano con diffusività costante, facendo le opportune considerazioni, come illustrato nel seguente paragrafo.

Inoltre, come già detto, per alcune resine, il comportamento di trasporto non è più interpretabile con il modello Fickiano, 'ideale' o 'non-ideale', ma risulta qualitativamente diverso. Si parla in tali casi di comportamenti anomali, tra i quali rientra il comportamento del tipo "dual stage" riportato per alcuni dei campioni studiati. Ai fini pratici, si è utilizzato il modello Fickiano ideale per interpretare la maggior parte dei dati, anche se in alcuni casi si sono utilizzati dei modelli diversi per tenere conto di un comportamento intrinsecamente non-Fickiano (adesivo o syncore) o per tener conto di peculiarità geometriche (honeycomb).

3.1 Trasporto dei laminati esterni trasporto diffusione Fickiana non ideale

Per ciò che concerne il trasporto di materia nei laminati è possibile modellare tale trasporto come una *diffusione Fickiana non ideale*, come sarà mostrato nel capitolo dedicato ai risultati sperimentali. Quando il trasporto di materia sia descrivibile secondo una diffusione Fickiana ideale il bilancio di materia (unidimensionale) si traduce nella seguente equazione differenziale:

$$\text{Equazione 3.1-1 } \frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{12} \frac{\partial C_1}{\partial t} \right) \quad (\text{seconda legge di Fick})$$

Tale equazione è valida nell'ipotesi di costanza del coefficiente di diffusione mutuo (D_{12}) e con le relative condizioni iniziali ed al contorno, ammette la seguente soluzione analitica [xvii]:

$$\text{Equazione 3.1-2 } M_t / M_\infty = 2(D_{12}t/l^2)^{1/2} [\pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \text{ierfc} \frac{nl}{\sqrt{(D_{12}t)}}]$$

dove *ierfc* (x) è la funzione complementare integrale della funzione degli errori; M_t è la quantità di penetrante assorbita al tempo t $M_t = \int_{-l/2}^{l/2} c_1 S dx$ ed M_∞ è la quantità di penetrante assorbita all'equilibrio.

Relativamente al trasporto di materia nei laminati costituenti gli skins del sandwich è possibile ammettere un assorbimento di tipo fickiano non ideale. Il trasporto è dunque correttamente descritto dall'Equazione 3.1-2 tenendo ben conto che il coefficiente di diffusione è una media nel range di concentrazioni di acqua assorbita che si riscontrano nel corso della prova all'interno del campione. In tale caso, i vari coefficienti di diffusione determinati in prove condotte a diversi livelli di umidità risultano ovviamente diversi perché sarà la concentrazione d'acqua durante la cinetica e all'equilibrio.

Inoltre i coefficienti di diffusione saranno dipendenti anche dalla temperatura. Infatti la temperatura può influenzare la velocità di diffusione di un penetrante in una matrice polimerica e più in generale il trasporto conduttivo, essendo questo un fenomeno di tipo Browniano. Dunque il coefficiente di diffusione è legato alla temperatura attraverso una relazione "tipo Arrhenius".

E' possibile prevedere la variazione del coefficiente di diffusività con la concentrazione e la temperatura mediante la seguente equazione semi-empirica:

$$\text{Equazione 3.1-3 } D = D_0 \exp\left[-\frac{E_D}{R T}\right] \exp[\beta * C]$$

dove:

R è la costante universale dei Gas

E_D rappresenta un energia di attivazione relativa al trasporto diffusivo.

D_0 rappresenta la concentrazione a temperatura infinita

C la concentrazione

B fattore di proporzionalità di tipo empirico.

Il primo termine di tale espressione rappresenta il caratteristico termine di tipo Arrhenius mentre il secondo termine è un espressione semi-empirica ben nota in letteratura.

3.2 Trasporto di materia nell'Adesivo e nel Syncore: Modello di diffusione con rilassamento

Dal punto di vista 'fenomenologico' l'assorbimento in diverse resine, come è nel caso dell'adesivo oggetto di tale studio, o anche per la matrice costituente il syncore presentano un comportamento 'dual-stage' non originato da fattori geometrici, bensì da fenomeni di rilassamento della matrice indotti da sforzi associati ai profili di concentrazione di acqua all'interno dei campioni. In particolare il modello adottato è il seguente:

$$\text{Equazione 3.2-1 } \frac{M_t}{M_\infty} = \phi_F \cdot \left(\frac{M_t}{M_\infty} \right)_F + (1 - \phi_F) \cdot [1 - \exp(-kt)]$$

dove $\left(\frac{M_t}{M_\infty} \right)_F$ è calcolato in base alla classica soluzione basata sul comportamento Fickiano ideale, ϕ_F rappresenta la 'frazione' di comportamento Fickiano, mentre $(1 - \phi_F) \cdot [1 - \exp(-kt)]$ rappresenta il termine di 'rilassamento', con k che rappresenta l'inverso del tempo caratteristico di rilassamento della matrice [45].

3.3 .Trasporto di materia nei sistemi tipo Honeycomb

Nel caso dell'honeycomb, di cui in viene riportata una schematizzazione nella Figura 3.3-1, la fenomenologia del trasporto di massa non è interpretabile con un modello di tipo Fickiano a causa di complessità di tipo geometrico della struttura multistrato (strato cellulosico impregnato di resina aramidica interno e strato di resina aramidica esterno) e del comportamento intrinsecamente non Fickiano dei materiali investigati (assorbimento con rilassamento).

Si può immaginare l'honeycomb costituito da un insieme di prismi esagonali le cui pareti possono avere uno spessore spesso o sottile; ciascuno di questi spessori è comunque formato da un multistrato con i due strati esterni in aramidica ricoperti da una resina fenolico pura e ed uno strato interno costituito di “carta aramidica” pura La geometria della struttura permette di valutare gli effettivi spessori degli strati spessi e sottili e, all'interno di essi, gli spessori degli strati che li formano.

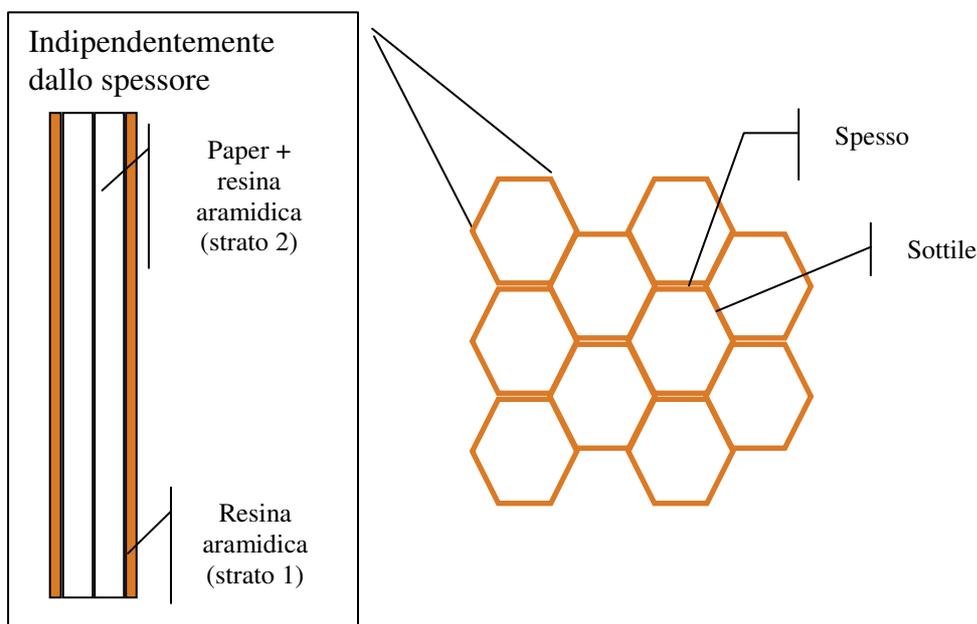


Figura 3.3-1 Schema di una struttura Honeycomb

Inoltre come si evince da i dati sperimentali ottenuti e dai dati riportati in letteratura [] per valutare la quantità di acqua assorbita dall'honeycomb occorre tener conto delle

scissione di catena conseguenti alle reazioni di idrolisi dei gruppi poliammidici, costituenti la struttura interna dell'honeycomb, dovuti alla penetrazione d'acqua negli strati più interni dell'honeycomb.

Nello scrivere il modello di trasporto di acqua nell'honeycomb, in accordo con il modello teorico riportato in letteratura [46], si ipotizza che nelle reazioni di idrolisi ci sia un rapporto 1:1 tra l'acqua e i gruppi poliammidici.

Nella modellazione del trasporto di materia è stato ipotizzato che allo strato in resina aramidica, sia attribuibile un comportamento di tipo "Fickiano con adsorbimento". L'adsorbimento, di tipo locale ed a carico della parte aramidica del sistema, si è assunto, in prima approssimazione, lineare con la concentrazione d'acqua presente nella resina.

$$\text{Equazione 3.3-1 } C_{\text{stratoaramidico}} = SC_{\text{resina}}$$

Le equazioni base del modello assumono quindi la seguente forma:

$$\text{Equazione 3.3-2 strato 1: } \frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} \right) \quad \text{in } [0, l_1]$$

$$\text{Equazione 3.3-3 strato 2: } \frac{\partial c_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_1}{1+S} \frac{\partial c_2}{\partial x} \right) - 18 * [K_H E_o - \frac{c_2}{18}] * \frac{c_2}{18} \quad \text{in } [l_1, l_2]$$

Dove c_1 e c_2 rappresentano le concentrazioni totali d'acqua nei due strati del sistema, E_o le moli iniziali di gruppi poliammidici che possono reagire con l'acqua, 18 è il peso molecolare dell'acqua. Alle equazioni differenziali di bilancio di massa sono associate le seguenti condizioni al contorno (BCs):

$$\left. \frac{\partial c_1}{\partial x} \right|_{x=0} = 0; \quad \left. \frac{c_1}{c_2} \right|_{x=l_1} = S; \quad -D_1 \left. \frac{\partial c_1}{\partial x} \right|_{x=l_1} = -\frac{D_1}{1+S} \left. \frac{\partial c_2}{\partial x} \right|_{x=l_1}$$

Dal punto di vista matematico si è considerato la diffusività all'interno dello strato aramidico come combinazione della diffusività nella sola resina e della solubilità nello strato aramidico. Il parametro cinetico-chimico K_H è stato posto pari a $9.5 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{S})$ mentre il numero di gruppi ammidici è stato preso pari a 5.46 mol/kg , in accordo con i dati riportati in letteratura.

Data struttura geometrica dell'honeycomb, è necessario considerare i due diversi spessori delle celle costituenti; occorre quindi valutare le due resistenze in parallelo che i

diversi lati dell'honeycomb oppongono al trasporto di acqua all'interno dello stesso. Per fare ciò si è imposto, visto il rapporto 1:2 tra le superfici spesse e quelle sottili, che:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{L_1 \frac{2}{3}}{L_1 \frac{2}{3} + L_2 \frac{1}{3}} \frac{M_{t1}}{M_\infty} + \frac{L_2 \frac{1}{3}}{L_1 \frac{2}{3} + L_2 \frac{1}{3}} \frac{M_{t2}}{M_\infty}$$

Il modello è stato risolto con una tecnica di discretizzazione alle differenze finite per la variabile spaziale e con uno schema semi-implicito per quella temporale. Ciò ha consentito di realizzare un algoritmo stabile e sufficientemente accurato per la simulazione dei dati sperimentali.

3.4 Trasporto di massa in una struttura sandwich con cuore a nido d'ape:

E' stato ideato un modello di diffusione per prevedere il trasporto di massa (acqua) all'interno di un composito sandwich avente come core centrale una struttura honeycomb e come skin dei laminati multiply.

Nella seguente figura è schematizzata la struttura composita in esame:

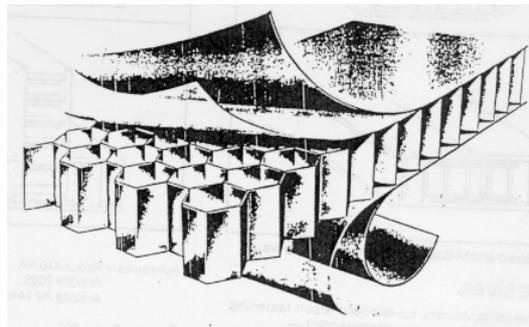


Figura 3.4-1 Struttura sandwich con cuore a nido d'ape.

Il modello di simulazione del trasporto di umidità in una struttura sandwich si basa sulla scrittura di bilancio di massa sui vari elementi costitutivi: le 'pelli' in composito stratificato, il materiale che costituisce l'honeycomb e le cavità dell'honeycomb stesso. Si sono trascurati i transitori termici e si è assunto che il materiale lavori a temperatura costante a tratti. In altri termini, si è assunto che le dinamiche di evoluzione della temperatura sia ordini di grandezza più veloce di quella relativa alla concentrazione d'acqua. Inoltre, si è trascurato il contributo dello strato di adesivo.

Prima di presentare le equazioni alla base del modello numerico, si illustra schematicamente la struttura del sandwich. Il sandwich prevede due strati esterni, pelli, costituiti da 'plies' di resina termoindurente rinforzata con fibre. La superficie di tali 'pelli' è incollata a ciascuna delle due serie di 'basi' esagonali dell'honeycomb, mediante un opportuno adesivo.

Assunzioni semplificative per il modello proposto:

- Si assumono trascurabili il trasporto di massa attraverso lo strato di Honeycomb che aderisce ai due laminati essendo questa ultima molto più piccola della superficie esagonale costituente l'honeycomb.

- Essendo il contributo dell'adesivo sulla resistenza al trasporto di materia nel composito sandwich trascurabile, per semplificare la trattazione matematica, nessun'equazione di bilancio è stata scritta per l'adesivo. Tuttavia data l'elevata solubilità dell'acqua nell'adesivo, rispetto alla solubilità negli skin, non è possibile trascurare il contributo dell'adesivo sulla quantità di acqua assorbita nel composito all'equilibrio. Nell'implementazione del modello predittivo di seguito proposto, si è dunque considerato la solubilità dell'acqua nell'adesivo e quindi la quantità di acqua assorbita dall'adesivo all'equilibrio.
- Si trascura in prima approssimazione la formazione di acqua liquida nello spazio vuoto presente tra le dell'honeycomb costituente il core del composito

Il modello è costituito dai seguenti bilanci relativamente ai diversi elementi della struttura sandwich:

- composito costituente il laminato (1 bilancio per ogni skin)
- composito costituente la parte spessa del honeycomb, che è costituita da uno spessore esterno in resina e da uno interno in cartone (2 bilanci)
- composito costituente la parte sottile del honeycomb, costituita anche esso da strato esterno in resina e da uno interno in cartone (2 bilanci)

I riferimenti spaziali sono stati presi come indicato di seguito:

- Per i due laminati il riferimento è locale ed orientato secondo l'asse x riportato in figura. Da ciò risulta evidente che per il laminato 1, lo zero è posizionato verso sulla superficie esterna mentre per il laminato 2 lo zero è posizionato sulla superficie interna.
- Per l'honeycomb, sia relativamente allo strato sottile sia relativamente allo strato spesso, lo zero è rivolto sul centro di mezzeria per entrambi.

Per l'honeycomb il bilancio tiene conto di un'unità di superficie locale riferimento.

Il modello che viene presentato, consistente in un sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali, è stato implementato numericamente in ambiente MATLAB.

E' stato ipotizzato inoltre una geometria unidimensionale sia delle 'pelli' in composito (la dimensione caratteristica è lo spessore) che delle pareti dell'honeycomb. I bilanci di massa vengono effettuati sulle pelli, nelle pareti dell'honeycomb e nel volume delle cavità dell'honeycomb. Nel caso delle cavità, in questa fase, si è assunta, istante per

istante, una concentrazione omogenea di umidità nella fase gassosa. Infatti, trascurando in prima approssimazione fenomeni di condensazione/congelamento, si è assunto che il volume della cavità possa essere considerato ‘a parametri concentrati’ (tutto cambia solo nel tempo) ed uniformemente occupato da fase gas/vapore.

Qui di seguito si riporta il dettaglio delle equazioni differenziali e le relative condizioni iniziali ed al contorno utilizzate. Le equazioni riportate in seguito si riferiscono ad un elemento di sandwich di area unitaria.

a) Bilancio di massa sull’acqua nella pelle 1:

$$\text{Equazione 3.4-1} \quad \frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(C_1) \cdot \frac{\partial C_1}{\partial x} \right)$$

$x=0$ in corrispondenza della superficie esterna.

b) Bilancio di massa sull’acqua nel volume delle cavità dell’honeycomb:

$$\text{Equazione 3.4-2} \quad V_C \cdot \frac{dC_C}{dt} = -A_1 \cdot D(C_1) \cdot \frac{\partial C_1}{\partial x} \Big|_{x=L_1} + A_1 D(C_2) \cdot \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=0} - A_S \cdot D_S^2(C_S^2) \cdot \frac{\partial C_S^2}{\partial y} \Big|_{y=L_{2S}} \dots \dots$$

$$- A_B \cdot D_B^2(C_B^2) \cdot \frac{\partial C_B^2}{\partial y} \Big|_{y=L_{2B}}$$

c) Bilancio di massa sull’acqua nello spessore ‘sottile’ ($y=0$ in mezzeria; struttura multistrato, strato 1 carta impregnata di spessore L_{1S} , strato 2 resina aramidica di spessore L_{2S}):

$$\text{Equazione 3.4-3} \quad \frac{\partial C_S^1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y_1} \left(D_S^1(C_S^1) \cdot \frac{\partial C_S^1}{\partial y_1} \right)$$

$$\text{Equazione 3.4-4} \quad \frac{\partial C_S^2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y_2} \left(\frac{D_S^1(C_S^1)}{D_S^1(C_S^1) + S(C_S^1)} \cdot \frac{\partial C_S^2}{\partial y_2} \right) - \left(18 * K_H E_o - \frac{C_S^2}{18} \right) * \frac{C_S^2}{18}$$

d) Bilancio di massa sull’acqua nello spessore ‘spesso’ ($y=0$ in mezzeria; struttura multistrato, strato 1 carta impregnata di spessore L_{1B} , strato 2 resina aramidica di spessore L_{2B}):

$$\text{Equazione 3.4-5 } \frac{\partial C_B^1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y_1} \left(D_B^1(C_B^1) \cdot \frac{\partial C_B^1}{\partial y_1} \right)$$

$$\text{Equazione 3.4-6 } \frac{\partial C_B^2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y_2} \left(\frac{D_B^1(C_B^1)}{D_B^1(C_B^1) + S(C_B^1)} \cdot \frac{\partial C_B^2}{\partial y_2} \right) - \left(18 * K_H E_o - \frac{C_B^2}{18} \right) * \frac{C_B^2}{18}$$

e) Bilancio di massa sull'acqua nella pelle 2:

$$\text{Equazione 3.4-7 } \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(C_2) \cdot \frac{\partial C_2}{\partial x} \right)$$

Nel modello sono presenti anche i bilanci sull'acqua nei due strati di adesivo, posti in serie, rispettivamente, allo strato di pelle 1 ed a quello 2. Per semplicità di trattazione, ometteremo il bilancio su tali strati.

Le condizioni al contorno sono:

$$C_1(x=0) = K_1 \cdot C_{EXT1} \quad (\text{dove } C_{EXT1} \text{ è nota ed imposta dalle condizioni di umidità ambientali})$$

$$C_1(x=L) = K_1 \cdot C_C$$

$$C_2(x=0) = K_1 \cdot C_{EXT2} \quad (\text{dove } C_{EXT2} \text{ è nota ed imposta dalle condizioni di umidità ambientali})$$

$$C_2(x=L) = K_1 \cdot C_C$$

$$\left. \frac{\partial C_S^1}{\partial y_1} \right|_{y_1=0} = 0; \quad D_S^1 \cdot \left. \frac{\partial C_S^1}{\partial y_1} \right|_{y_1=L_{1S}} = D_S^2 \cdot \left. \frac{\partial C_S^2}{\partial y_2} \right|_{y_2=0}; \quad C_S^1 \Big|_{y_1=L_{1S}} = S_{12} \cdot C_S^2 \Big|_{y_2=0}; \quad C_S^2 \Big|_{y_2=L_{2S}} = K_{2R} \cdot C_C$$

$$\left. \frac{\partial C_B^1}{\partial y_1} \right|_{y_1=0} = 0; \quad D_B^1 \cdot \left. \frac{\partial C_B^1}{\partial y_1} \right|_{y_1=L_{1B}} = D_B^2 \cdot \left. \frac{\partial C_B^2}{\partial y_2} \right|_{y_2=0}; \quad C_B^1 \Big|_{y_1=L_{1B}} = S_{12} \cdot C_B^2 \Big|_{y_2=0}; \quad C_B^2 \Big|_{y_2=L_{2B}} = K_{2R} \cdot C_C$$

Nelle espressioni precedenti si è assunto che le isoterme di assorbimento di acqua all'interno dei vari materiali sono lineari. Espressioni non lineari possono essere inserite ugualmente.

Il significato dei simboli adottati è il seguente:

C_1 : concentrazione d'acqua nella 'pelle' 1

C_2 : concentrazione d'acqua nella 'pelle' 2

C_C : concentrazione d'acqua nel volume delle cavità dell'honeycomb

C_S^1 : concentrazione d'acqua nello strato di carta impregnata della parete sottile dell'honeycomb

C_S^2 : concentrazione d'acqua nello strato di resina della parete sottile dell'honeycomb

C_B^1 : concentrazione d'acqua nello strato di carta impregnata della parete spessa dell'honeycomb

C_B^2 : concentrazione d'acqua nello strato di resina della parete spessa dell'honeycomb

$D(C)$: diffusività dell'acqua nei laminati che costituiscono le 'pelli' esterne

$D_S^1(C)$: diffusività dell'acqua nello strato di carta impregnata della parete sottile dell'honeycomb

$D_S^2(C)$: diffusività dell'acqua nello strato di resina della parete sottile dell'honeycomb

$D_B^1(C)$: diffusività dell'acqua nello strato di carta impregnata della parete spessa dell'honeycomb

$D_B^2(C)$: diffusività dell'acqua nello strato di resina della parete spessa dell'honeycomb

V_C : volume delle cavità dell'honeycomb per unità di superficie esterna del sandwich

A_1 : area della superficie interna delle 'pelli' per unità di superficie esterna ($\cong 1$)

A_S : area della superficie degli strati sottili costituenti l'honeycomb per unità di superficie esterna

A_B : area della superficie degli strati spessi costituenti l'honeycomb per unità di superficie esterna

K_1 : solubilità dell'acqua nei laminati che costituiscono le 'pelli' esterne

S_{12} : coefficiente di ripartizione di equilibrio dell'acqua tra strato di carta impregnata e strato di resina nell'honeycomb

K_{2R} : solubilità dell'acqua nello strato di resina dell'honeycomb.

Nell'imporre le condizioni al contorno, si è assunto che l'equilibrio in corrispondenza delle interfacce tra i vari elementi, in termini di concentrazione d'acqua, si raggiunga in modo istantaneo.

Capitolo 4 Analisi dei risultati Sperimentali

4.1 Assorbimento di umidità negli skin

Nel presente lavoro di tesi sono stati analizzati le proprietà di trasporto di acqua negli elementi costitutivi di compositi sandwich; nel presente paragrafo si andranno a discutere i risultati ottenuti per le “pelli” del composito sandwich. Le metodologie di prova e la natura dei materiali sono stati ampiamente descritti nel paragrafo precedente.

Per semplificare la lettura dei risultati ottenuti, nella Tabella 4.1.1, sono riportati le tipologie di skin investigate ed i relativi spessori.

T-P8-UD	1.65 mm
T-P12-UD	2.4 mm
T-P16-UD	3 mm
T-P8-Q	1.65 mm
T-P12-Q	2.4 mm
T-P16-Q	3.1 mm
F-P1- $\pm 45^\circ$	0.36 mm
F-3 $\pm 45^\circ$	0.8 mm
F-P6- $\pm 45^\circ$	1.5 mm

Tabella 4.1.1 Tipologia di campione relativo agli skin. UD = Unidirezionali, Q = Quasi-isotropi, F = Fabric

Nell'appendice I sono state riportate, relativamente agli skins, tutte le cinetiche d'assorbimento e i relativi fitting ottenute per le diverse condizioni di prova.

Dalla analisi delle cinetiche di assorbimento si evince che la fenomenologia del trasporto di massa in tutti campioni analizzati può essere interpretata con successo impiegando, come già descritto nel Capitolo 3 , una equazione costitutiva di tipo Fickiano applicata ad una geometria monodimensionale. Infatti gli spessori dei campioni analizzati sono più piccoli delle lunghezza e della larghezza di circa di volte 10 quindi risulta trascurabile il trasporto di massa lungo le superficie dei bordi dei campioni. Le cinetiche di assorbimento sono state quindi interpolate con la seguente equazione:

$$\text{Equazione 4.1-1 } M_t / M_\infty = 2(D_{12}t/l^2)^{1/2} [\pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nl}{\sqrt{(D_{12}t)}}]$$

Tale relazione rappresenta la soluzione del bilancio di materia unidirezionale, per geometria piana, nell'ipotesi di coefficiente di diffusione costante.

Dai risultati sperimentali risulta che la cinetica di assorbimento è di tipo pseudo-Fickiano nella misura in cui il coefficiente di diffusione è funzione sia della temperatura sia dell'attività a cui è stata effettuata la prova e più precisamente della concentrazione locale presente all'interno della matrice polimerica. Tale fenomenologia rappresenta una dei possibili scostamenti dal trasporto fickiano nell'assorbimento di massa nel caso dei materiali polimerici. Occorre dunque ribadire che, sebbene i dati siano stati interpolati usando un modello puramente Fickiano, cioè con una diffusività costante, i valori ottenuti dal fitting rappresentano una diffusività media effettiva del campione nel range di concentrazione indagato (Equazione 4.1-2)

$$\text{Equazione 4.1-2 } D_{eff} \equiv \frac{1}{\langle C \rangle} \int_0^{C_{max}} D(C) dC$$

Nelle Figura 4.1-1,4-2,4-3 sono riportate le diffusività dell'acqua in funzione della tipologia di campione e dell'umidità relativa ottenute alle diverse temperature di condizionamento (40°C, 60°C, 80C):

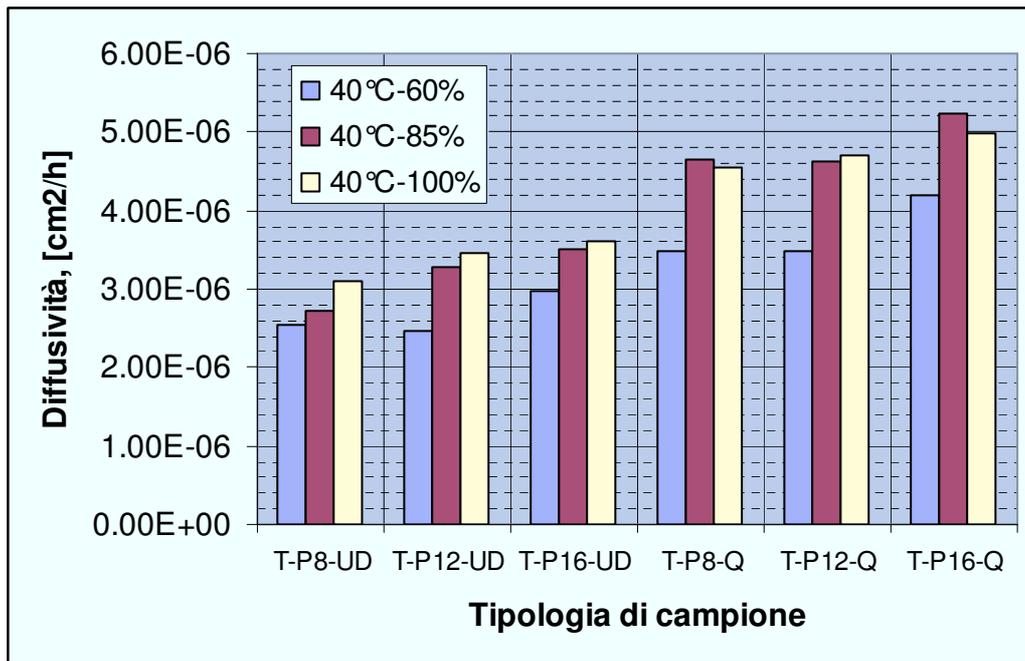


Figura 4.1-1 Diffusività dell'acqua in funzione della tipologia di campione e dell'umidità relativa a 40°C

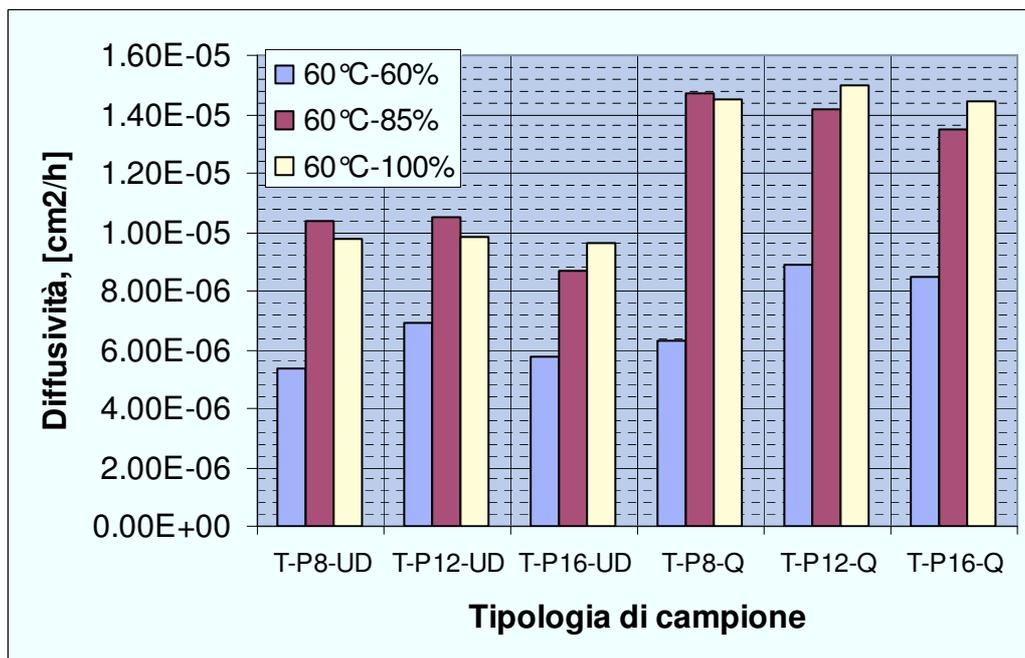


Figura 4.1-2 Diffusività dell'acqua in funzione della tipologia di campione e dell'umidità relativa a 60°C

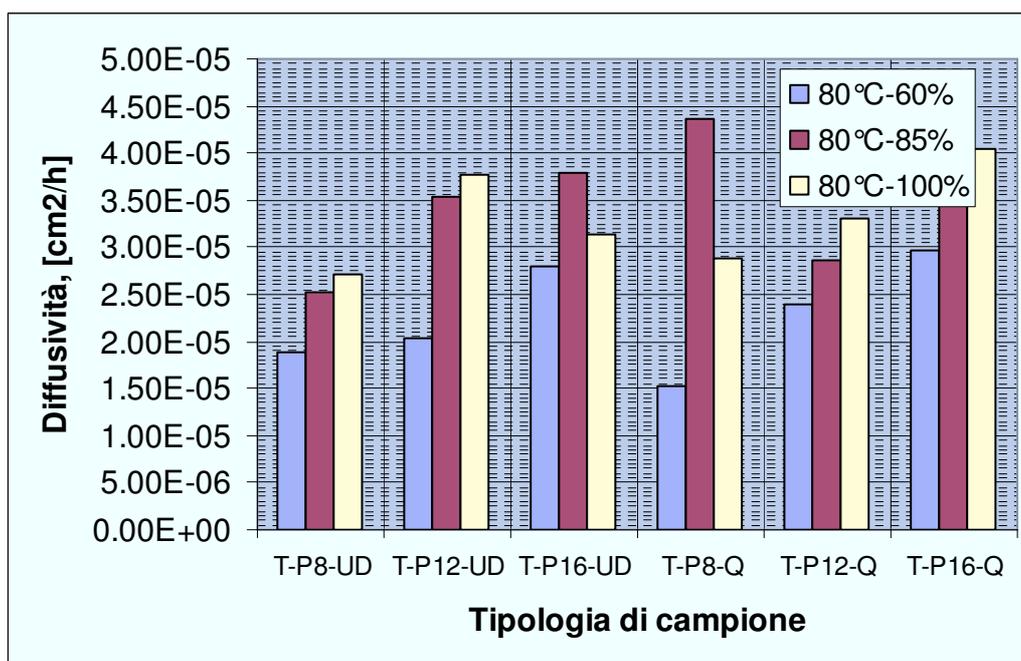


Figura 4.1-3 Diffusività dell'acqua in funzione della tipologia di campione e dell'umidità relativa a 80°C

Dalle interpolazioni con il modello di Fick dei dati di assorbimento condotti sui campioni di skin è possibile concludere che:

- al variare dello spessore del campione e quindi del numero delle plies e dell'orientazione delle fibre all'interno del composito, non si riscontrano variazioni significative del coefficiente di diffusione; ciò a conferma del fatto che l'assorbimento avviene prevalentemente all'interno della matrice epossidica, la quale, a parità di condizioni di "cura", mostra caratteristiche di resistenza al trasporto indipendenti dal "filler".
- al variare dell'umidità relativa vi è una variazione sistematica del coefficiente di diffusione; in particolare si ha una dipendenza crescente della diffusione dalla concentrazione di acqua.
- le diffusività variano in maniera crescente con la concentrazione. Infatti la temperatura può influenzare la velocità di diffusione di un penetrante in una matrice polimerica e più in generale il trasporto conduttivo, essendo questo un fenomeno di tipo Browniano. Dunque il coefficiente di diffusione è legato alla temperatura attraverso una relazione "tipo Arrhenius"

Relativamente alle diffusività, si nota inoltre che esse dipendono dalla geometria del rinforzo fibroso. In particolare la diffusività cresce secondo il seguente ordine:

$$\text{campioni unidirezionali} \leq \text{campioni quasi-isotropi} < \text{campioni fabric.}$$

Una possibile causa dell'elevato valore di diffusività osservato nei fabric può essere l'incertezza nella misura dello spessore del campione. Essendo infatti i campioni di fabric significativamente più spessi laddove il rinforzo è presente, ne consegue che l'utilizzo di un valor medio può indurre un'elevata incertezza nella stima della diffusività. In particolare, i dati relativi al campione fabric realizzato in un'unica ply, presentano un errore statistico che non permette una interpretazione affidabile secondo un modello Fickiano di tale dato. In questo caso, infatti, la non uniformità dello spessore e le imperfezioni indotte dalla lavorazione, influenzano il dato sperimentale causando un comportamento anomalo nelle cinetiche di assorbimento. Si rimanda al paragrafo 4.6 per le cinetiche di assorbimento e per le diffusività determinate (come detto non attendibili) per i campioni di tipo fabric.

Inoltre, tutti i campioni skin, coerentemente con i dati di letteratura su resine epossidiche analoghe, mostrano una diffusività crescente sia in funzione della temperatura che dell'umidità (cioè della concentrazione interna alla matrice epossidica)..

L'Equazione 4.1-3 permette di relazionare la diffusività degli skin con la temperatura e con la concentrazione. Il primo termine dell'espressione è il tipico di una relazione di "tipo Arrhenius": E_d rappresenta l'energia di attivazione relativo agli spostamenti delle molecole d'acqua nella matrice epossidica, D_o è la diffusività a temperatura infinita. Il secondo termine dell'espressione è di tipo semi-empirico e rappresenta la dipendenza della diffusività dalla concentrazione.

La suddetta relazione può essere utilizzata come relazione predittiva per prevedere la variazione del coefficiente di diffusione con la temperatura.

$$\text{Equazione 4.1-3 } D = D_o \exp\left[-\frac{E_d}{R T}\right] * \exp[\beta * C]$$

I parametri dell'Equazione 4.1-3 sono stati ottenuti fittando i dati sperimentali di diffusività ottenuti nelle prove di assorbimento con un equazione logaritmica a due variabili. Tale relazione è stata utilizza. Nella Tabella 4.1.2 sono stati riportati i valori dei parametri dell'Equazione 4.1-3 ottenuti per i diversi skins analizzati.

	E(J/(mol*K))	Beta	logDoo	Doo(m ² /s)
T-P8-UD	47295.26	0.7762	-12.66	3.1765E-06
T-P12-UD	45291.97	1.0562	-13.947	8.7685E-07
T-P16-UD	43721.864	0.6668	-14.316	6.0595E-07
T-P8-Q	39676.83	0.8677	-12.798	2.7663E-06
T-P12-Q	44302.616	0.9615	-11.45	1.0654E-05
T-P16-Q	43454.308	0.9186	-11.871	6.9901E-06
F-P3-±45	38690.72	1.6131	-13.166	1.9155E-06
F-P6-±45	43934.738	1.8368	-11.277	1.2658E-05

Tabella 4.1.2 Parametri caratteristici per i diversi skins dell' Equazione 4.1-3

Relativamente ai valori di equilibrio per gli skins l'assorbimento va dallo 0.5% fino all'1.5%, la solubilità è indipendente dalla tipologia di rinforzo (si noti che tutti i campioni sono caratterizzati dalla stessa percentuale di matrice polimerica). Poiché l'assorbimento di acqua avviene prevalentemente nella matrice polimerica, tale risultato indica che il comportamento e la struttura della matrice polimerica è indipendente dalla organizzazione geometrica del rinforzo. La solubilità (intesa come rapporto tra concentrazione di acqua assorbita ed umidità) è pressoché costante con il livello di umidità relativa. Inoltre, la solubilità cresce debolmente al diminuire della temperatura, indicando che l'entalpia di miscelazione è debolmente esotermica, probabilmente a causa del prevalere dell'effetto di interazione specifica tra acqua e gruppi idrofili presenti in catena.

Nelle figure seguenti sono riportati l'assorbimento d'acqua in condizione di equilibrio per le diverse tipologie di skin e per le diverse condizioni di prova. I risultati sono espressi come massa d'acqua assorbita all'equilibrio sulla massa iniziale di provino secco.

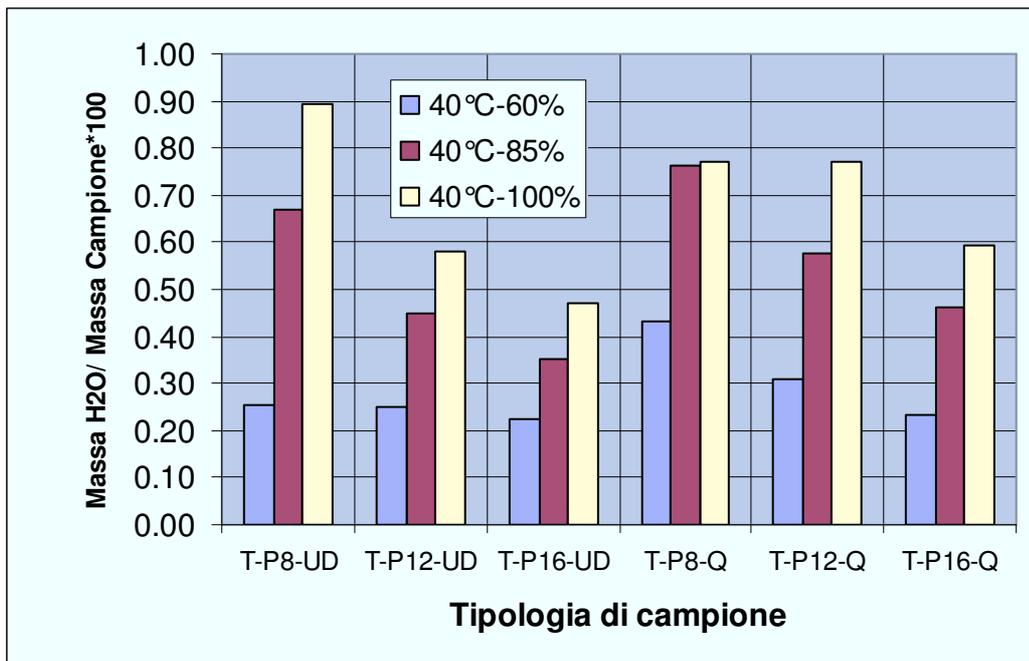


Figura 4.1-4 Quantità di acqua assorbita in funzione della tipologia di campione e dell'umidità relativa a 40°C

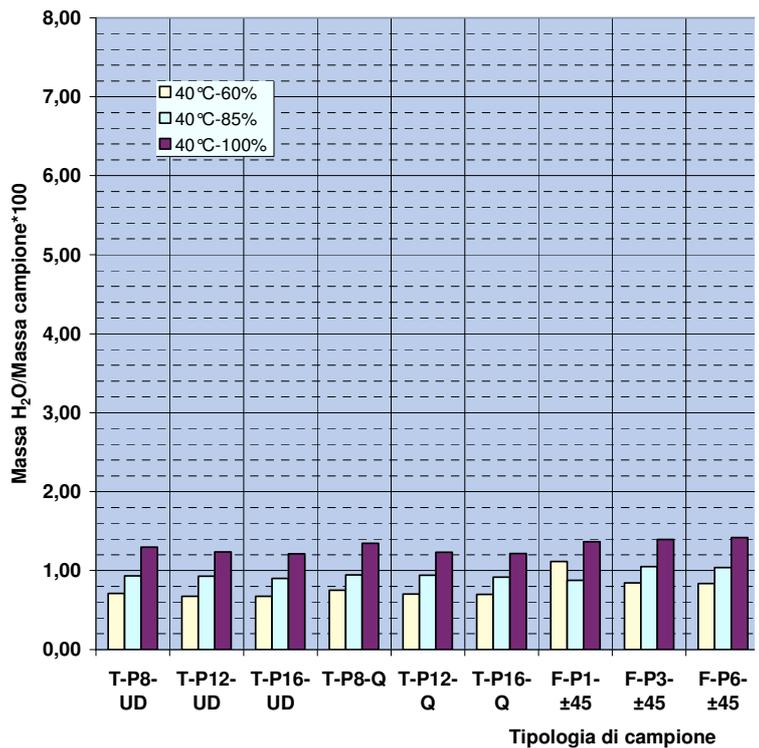


Figura 4.1-5 Quantità di acqua assorbita in funzione della tipologia di campione e dell'umidità relativa a 60°C

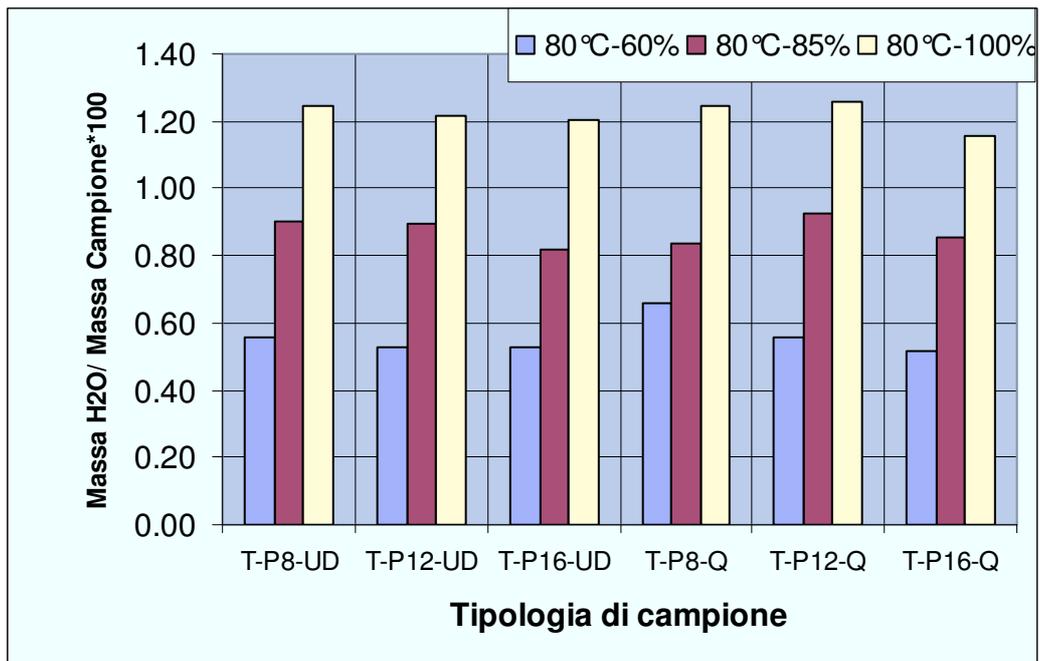


Figura 4.1-6 Quantità di acqua assorbita in funzione della tipologia di campione e dell'umidità relativa a 80°C □

4.2 Assorbimento di umidità nei core: honeycomb e syncore

Lo studio dell'assorbimento nei core oggetto di studio in quest'attività di ricerca è stata condotta con una metodologia differente rispetto a metodologie sperimentali utilizzate per lo studio della diffusività negli skin del composito sandwich poiché a causa degli spessori bassi le cinetiche di assorbimento dei core sono risultate estremamente veloci.

Si rimanda al capitolo precedente per la descrizione delle metodologie sperimentali adottate.

Nelle Tabelle 4.2.1 e 4.2.2 si riportano gli spessori caratteristici dei core oggetto di studio.

S-P1	1.2 mm
S-P2	2.05 mm

Tabella 4.2.1 Tipologia di campione relativo ai core. S = Syncore.

	Strato sottile	Strato spesso
H1	0.069 mm	0.122 mm
H2	0.139 mm	0.213 mm

Tabella 4.2.2 Honeycombs e relativi spessori

In questo caso, la fenomenologia del trasporto di massa non è interpretabile con un modello di tipo Fickiano a causa della complessità di tipo geometrico, della struttura multistrato (strato cellulosico impregnato di resina aramidica interna e strato di resina aramidica esterna) e del comportamento intrinsecamente non Fickiano dei materiali investigati (assorbimento con rilassamento).

Al fine di interpretare gli andamenti delle cinetiche d'assorbimento sono stati proposti nel capitolo 3 opportuni modelli "alternativi" al classico modello di trasporto diffusivo di tipo

Fickiano, e si rimanda al suddetto capitolo per una dettagliata spiegazione dei suddetti modelli.

In prima analisi sono stati effettuati delle prove di assorbimento per l'honeycomb con la metodologia della molla di quarzo descritta nel capitolo 3.

Si riportano di seguito i risultati ottenuti:

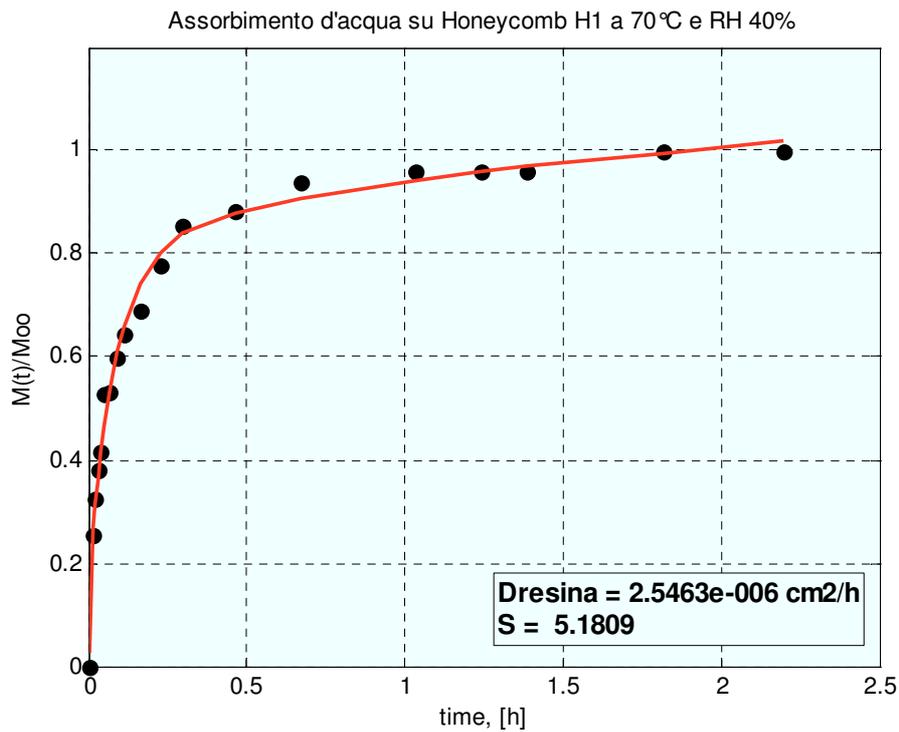


Figura 4.2-1 Assorbimento di acqua in honeycomb di tipo H1 a 70°C e RH 40% misurato mediante “olla di quarzo”

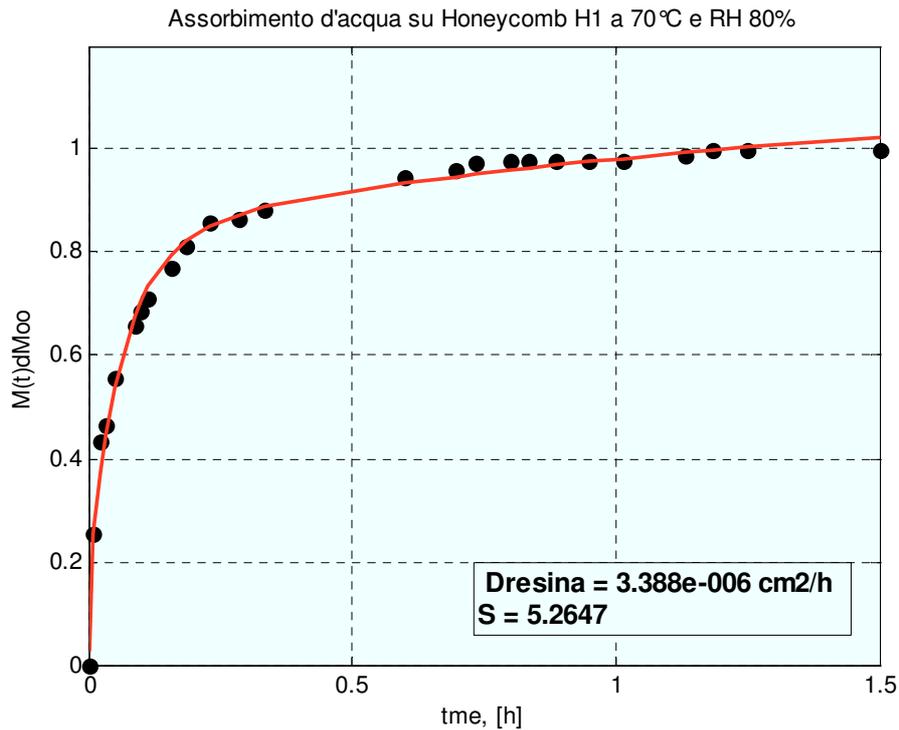


Figura 4.2-2 Assorbimento di acqua in honeycomb di tipo H1 a 70°C e RH 80% misurato mediante “olla di quarzo”

Da analisi dei risultati si evince che il ben interpola i dati sperimentali. Tuttavia le cinetiche di assorbimento e si sviluppano in tempi più lunghe rispetto a ai di prova applicabili con la molla di quarzo. Infatti non si riscontra il raggiungimento di stato di equilibrio. Per questo occorre far riferimento ai dati ottenuti mediante le metodologie analoghe a quelle condotte per gli skins.

I risultati del fitting dei dati relativi alle due tipologie di honeycomb analizzati, risultano soddisfacenti, validando così il modello adottato. Si riportano sono riportati nella tabella sottostante si i corrispondenti parametri del modello stimati ottenuti alle varie temperature ed umidità $D=[\text{cm}^2/\text{h}]$.

[cm ² /h]	H1				H2			
	<i>D_I</i> [cm ² /h]	<i>D_I-Err</i>	<i>S</i> []	<i>S-Err</i>	<i>D_I</i> [cm ² /h]	<i>D_I-Err</i>	<i>S</i> []	<i>S-Err</i>
40°C 60%	1.134e-8	3.098e-9	1.571	0.53485	9.224e-8	5.810e-8	0.457	0.474
40°C 85%	3.339e-8	1.481e-8	6.1861	2.1013	1.642e-7	3.192e-8	5.557	0.9027
40°C 100%	2.461e-8	1.45e-8	11.5332	5.4066	1.483e-7	8.512e-8	6.434	3.111
60°C 60%	3.506e-8	1.408e-8	9.0689	2.7258	6.399e-8	2.534e-8	8.898	2.526
60°C 85%	5.624e-8	2.266e-8	12.6641	4.28807	1.043e-7	4.273e-8	11.04	3.424
60°C 100%	6.677e-8	3.242e-8	7.7384	3.0188	5.268e-8	4.327e-8	12.91	8.072

Figura 4.2-3 Parametri caratteristici del trasporto d'acqua nell'Honeycombs

Relativamente all'altra tipologia di *core* esaminato, la fenomenologia del trasporto di acqua in entrambe i Syncore utilizzati (le tipologie di campioni investigati sono riportati in Tabella 4.2.1), è stata interpretata con un modello fenomenologico che vede la sovrapposizione di un comportamento di tipo Fickiano e di un termine di 'rilassamento' (vedi Cap. 3).

Mentre il tempo caratteristico del fenomeno diffusivo Fickiano dipende dallo spessore, il tempo di rilassamento dipende dalla temperatura e dall'umidità, ma non dallo spessore. Nella tabelle sottostanti sono state riportano i valori dei parametri del modello stimati nelle varie condizioni di umidità e temperatura per i due tipi di syncore.

S1	<i>D</i>	<i>D-Err</i>	ϕ	<i>ϕ-Err</i>	τ	<i>τ-Err</i>
40°C 60%	2.529e-5	5.525e-6	0.6620	0.03901	2594	515.1
40°C 85%	3.883e-5	8.978e-6	0.6733	0.03641	2475	612.6
40°C 100%	2.123e-5	7.160e-6	0.5474	0.04903	3710	721.9
60°C 60%	5.134e-5	1.435e-5	0.5406	0.03466	2821	565.5
60°C 85%	6.200e-5	1.121e-5	0.6568	0.02793	1922	404.2
60°C 100%	7.196e-5	1.100e-4	0.4069	0.1832	771.1	568.1

Tabella 4.2.3 Parametri caratteristici del trasporto d'acqua nel Syncore di spessore 1

S2	<i>D</i>	<i>D-Err</i>	ϕ	<i>ϕ-Err</i>	τ	<i>τ-Err</i>
40°C 60%	1.487e-5	7.262e-6	0.6225	0.1589	2310	815.6
40°C 85%	1.106e-5	3.604e-6	0.6898	0.1207	2960	967.1
40°C 100%	1.308e-5	8.427e-6	0.4873	0.1558	3080	796.7
60°C 60%	3.597e-5	1.018e-5	0.5817	0.05624	2872	658.1
60°C 85%	3.965e-5	1.006e-5	0.652	0.0648	1930	512
60°C 100%	5.116e-5	3.985e-5	0.4000	0.1137	1435	472.1

Tabella 4.2.4 Parametri caratteristici del trasporto d'acqua nel Syncore di spessore 2

Nel paragrafo 4.6 sono state riportate, per i diversi core tutte le cinetiche d'assorbimento e i relativi fitting ottenute per le diverse condizioni di prova

4.3 Assorbimento nell'adesivo

L'assorbimento dell'acqua nel adesivo devia dal caratteristico comportamento fickiano e come nel caso del syncore, può essere visto come un assorbimento di tipo diffusione con il rilassamento. Il modello proposto è quindi analogo al comportamento per l'adesivo è analogo a quello proposto per il syncore (vedi Cap. 3).

Nella tabelle sottostante si riportano i valori dei parametri del modello stimati alle varie temperature ed umidità.

A	D	D-Err	ϕ	ϕ-Err	τ	τ-Err
40°C 60%	2.626e-5	1.229e-5	0.4093	0.02859	3291	436.8
40°C 85%	2.552e-5	7.916e-6	0.5760	0.02868	2443	518.1
40°C 100%	7.781e-6	3.249e-6	0.5498	0.03577	2067	444.7
60°C 60%	2.043e-5	1.757e-5	0.4125	0.0609	1615	658.0
60°C 85%	2.817e-5	1.197e-5	0.6287	0.05039	767.3	357.1
60°C 100%	1.879e-5	7.882e-6	0.6190	0.06901	266.7	108.9

Tabella 4.3. Parametri caratteristici del trasporto d'acqua nell' adesivo

Nel paragrafo sono state riportate, relativamente all'adesivo tutte le cinetiche d'assorbimento e i relativi fitting ottenute per le diverse condizioni di prova

I risultati ottenuti mediante molla di quarzo non attendibili e non vengono qui riportati.

4.4 Effetto dell'assorbimento d'acqua sulla durabilità degli skins: variazione della temperatura di transizione vetrosa.

Nel capitolo 2 si è esplicitato come l'assorbimento d'acqua, e di molecole a basso peso molecolare in generale, può determinare un *aging* dei materiali polimerici. Quest'*aging* può manifestarsi ad esempio con una variazione della temperatura di transizione vetrosa della struttura polimerica.

Nell'ambito dell'attività sperimentale, per valutare la possibile variazioni della temperatura di transizione vetrosa della matrice polimerica degli skins del sandwich, si sono eseguite delle prove dinamico-meccaniche su provini di dimensione opportuna. Si è scelto di eseguire il testo su campioni di skin del tipo unidirezionale a 16-ply. I test sono stati effettuati sia su campioni secchi sia su campioni condizionati alla temperatura di 40°C e all'umidità relativa pari a come 60%, 85%, 100% come per prove di assorbimento. Si è atteso temperatura di vetrosa nell'ambito mediante.

Nella figura seguente viene riportata il risultato della prova di DMA per un campione secco.

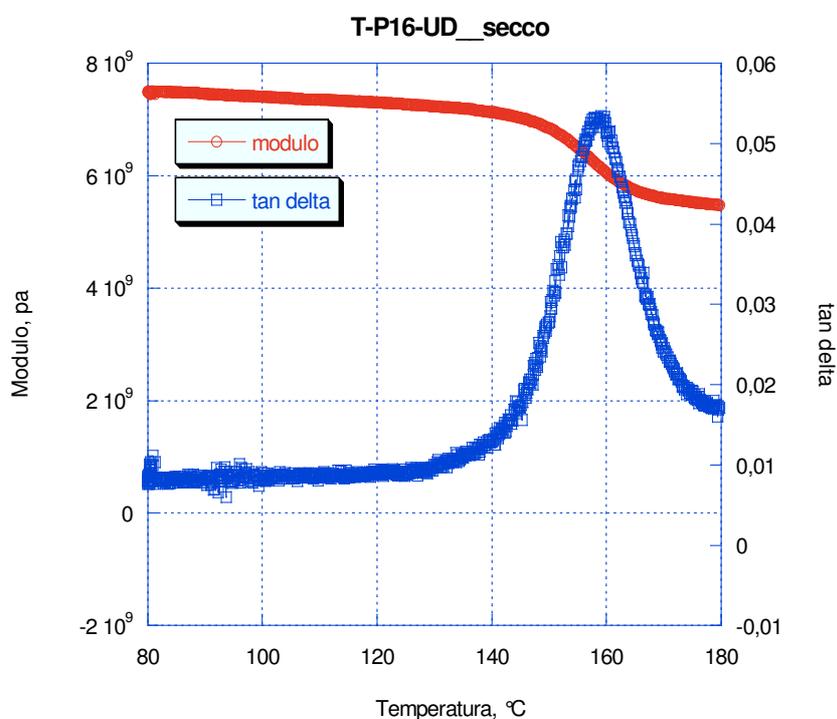


Figura 4.4-1 Prova dinamico-meccanica su un campione secco di tipo T-16-UD

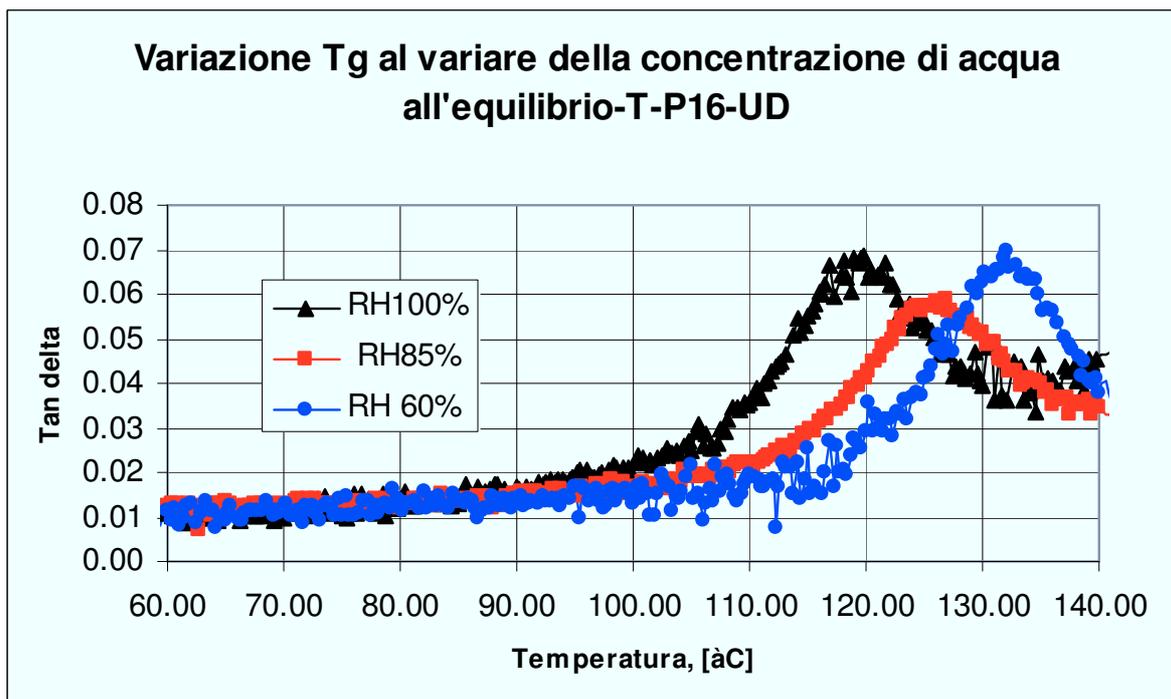


Figura 4.4-2 Prova dinamico-meccanica su campioni di tipo T-16-UD condizionati a 40°C a diverse umidità

Nelle Tabella 4.4.1 sono riportati i valori di temperatura di transizione vetrosa per lo skin tipo T-16-UD secco e condizionato a 40°C.

Tg (campione secco)	159.1 °C
Tg (RH60%)	118.3 °C
Tg (RH85%)	125.7 °C
Tg (RH60%)	118.3 °C

Tabella 4.4.1 Valori di Tg misurati per gli skin di tipo T-16-UD secco e condizionati a 40°C

E' evidente come al crescere dell'umidità relativa, e quindi della quantità di acqua assorbita all'equilibrio nella, matrice polimerica, diminuisce la Tg.

4.5 Assorbimento nelle strutture composite Sandwich aventi come

Nelle figure seguenti sono riportate le cinetiche di assorbimento per le strutture composite sandwich aventi come core l'honeycomb o il syncore. .

Occorre sottolineare che i dati riportati sono corretti sottraendo la quantità d'acqua assorbita dal cordolo sigillante. Tale quantità è stata prevista modellando opportunamente l'assorbimento della resina costituente il cordolo utilizzando lo stesso modello proposto per l'assorbimento dell'adesivo (assorbimento con rilassamento) determinando inoltre sperimentalmente i parametri caratterizzanti il trasporto di materia nella resina sigillante (D e Φ).

Nella figura seguente si riporta come esempio la cinetica di assorbimento per la resina sigillante condizionata a 60°C e 100% di umidità relativa.

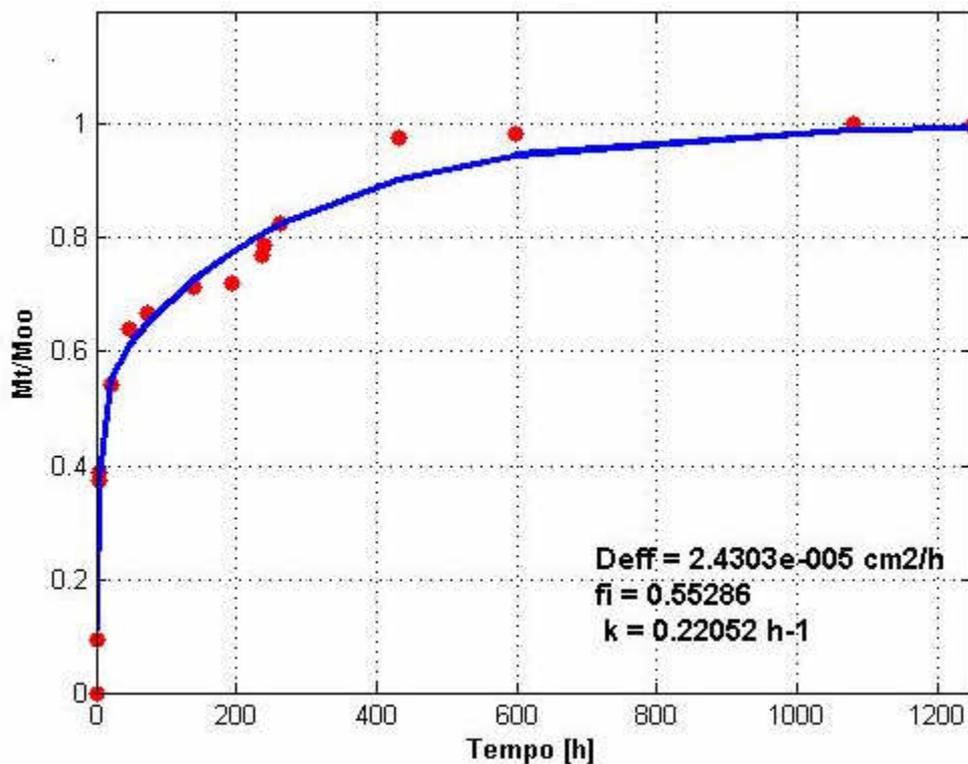


Figura 4.5-1 Cinetica di assorbimento per la resina sigillante condizionata a 60°C e 100% di umidità relativa

Nelle figure si riportano le cinetiche di assorbimento ottenute per i sandwich aventi come core l'honeycomb nelle condizioni di prova indicate ($T = 60^{\circ}\text{C}$ e 80°C , $\text{RH} = 100\%$).

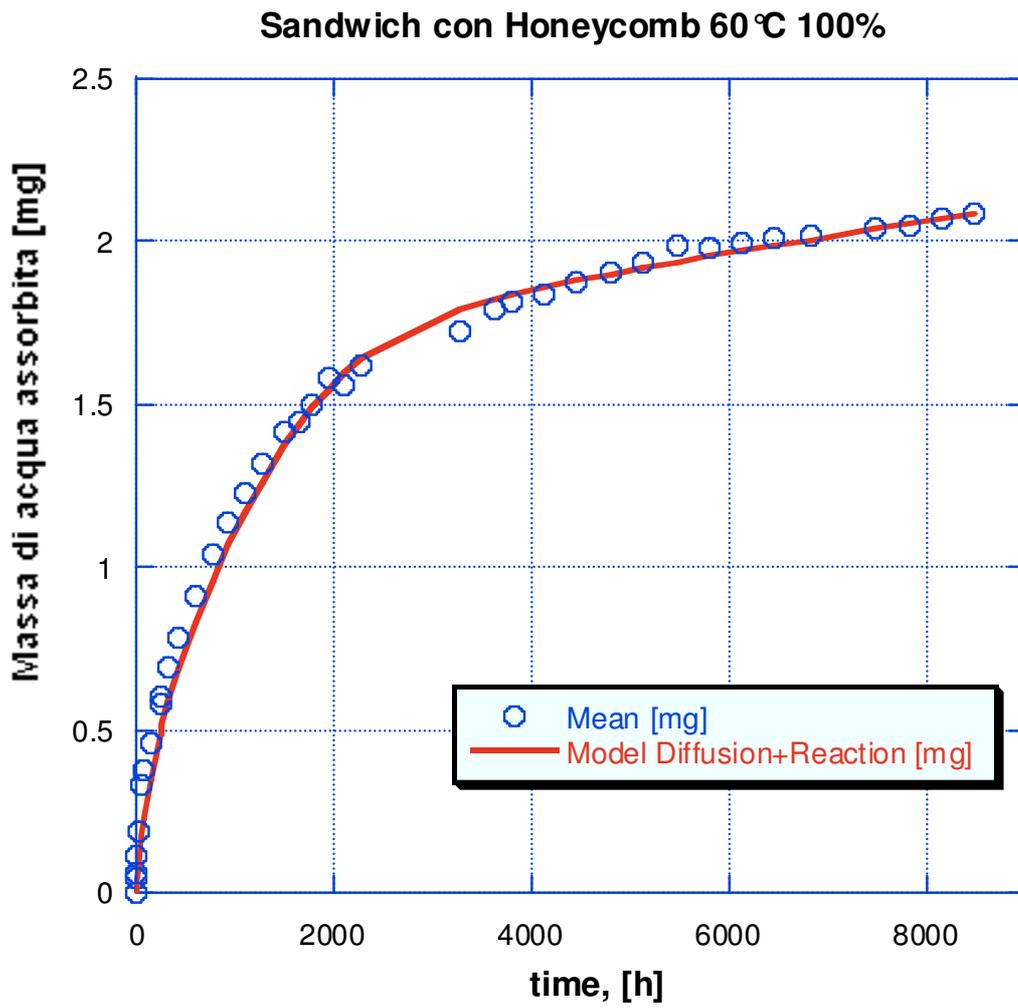


Figura 4.5-2 Assorbimento nei sandwich con honeycomb a 60°C e RH 100%

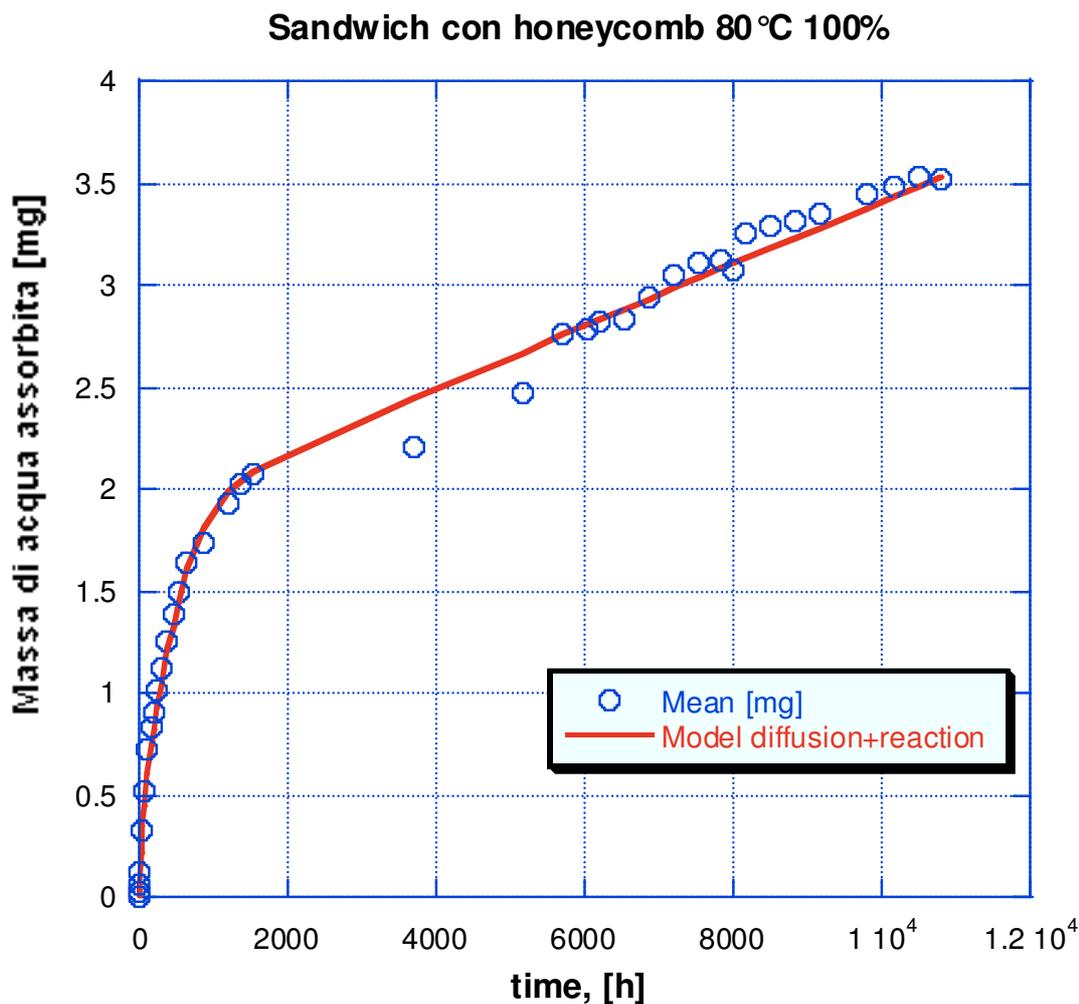


Figura 4.5-3 Assorbimento nei sandwich con honeycomb a 80°C e RH 100%

Nei dati riportati le cinetiche di assorbimento sono confrontate con il modello proposto per il trasporto di massa nelle strutture sandwich. Dalle figure si evince che il modello proposto ben interpola i dati sperimentali. E' chiaro dunque che nel caso di sandwich con honeycomb la cinetica di assorbimento ben è guidata in una prima fase dai dal trasporto diffusivo, prima negli skin esterni poi negli strati più esterni nel honeycomb, nella seconda fase prevalgono le reazioni di idrolisi dei gruppi poliammidici del Nomex. L'assorbimento di acqua sembra non mostrare il raggiungimento di uno stato di equilibrio. E' plausibile affermare che il raggiungimento di tale condizione possa avvenire quando le reazioni di idrolisi si "arrestino" ossia quando terminino i gruppi poliammidico disponibili all'interazione chimica con l'acqua.

Nelle figure seguenti si riporta in fine le cinetiche di assorbimento per sandwich aventi come core il syncore. Anche per tali campioni risulta una cinetica di assorbimento che non tende ad uno stato di

equilibrio. Tuttavia per tali tipologie di strutture sandwich non è stato proposto un modello di assorbimento.

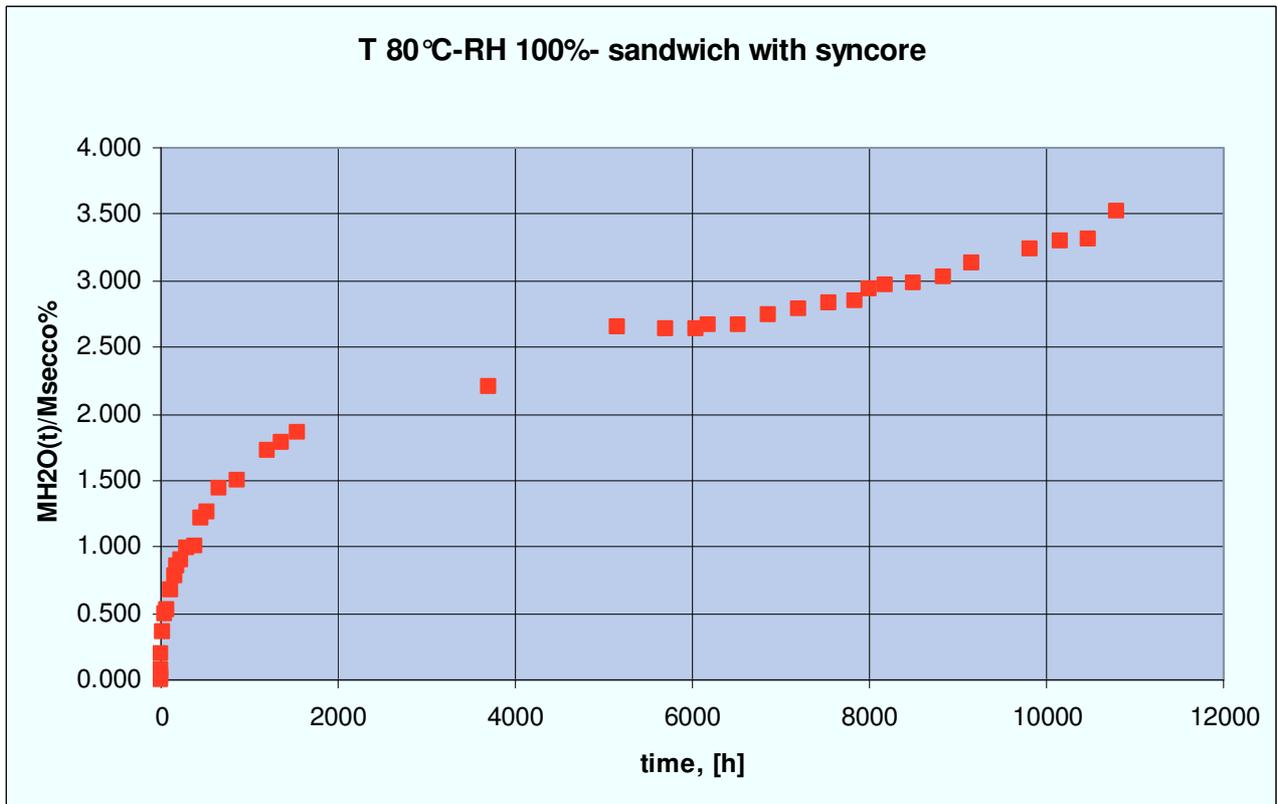
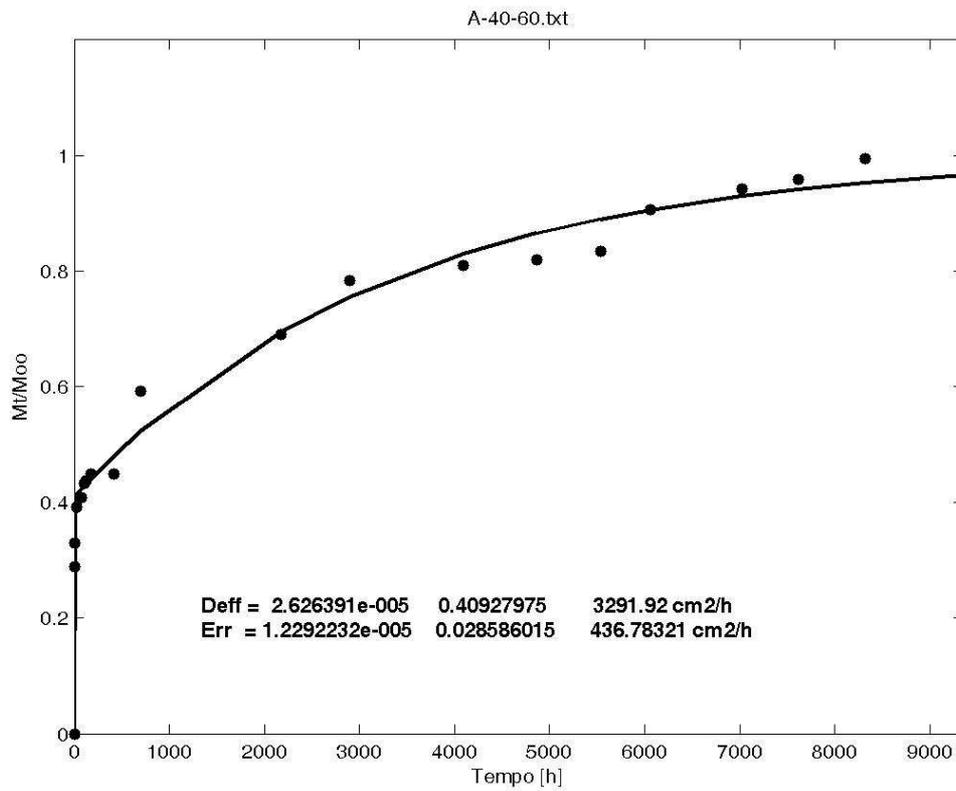
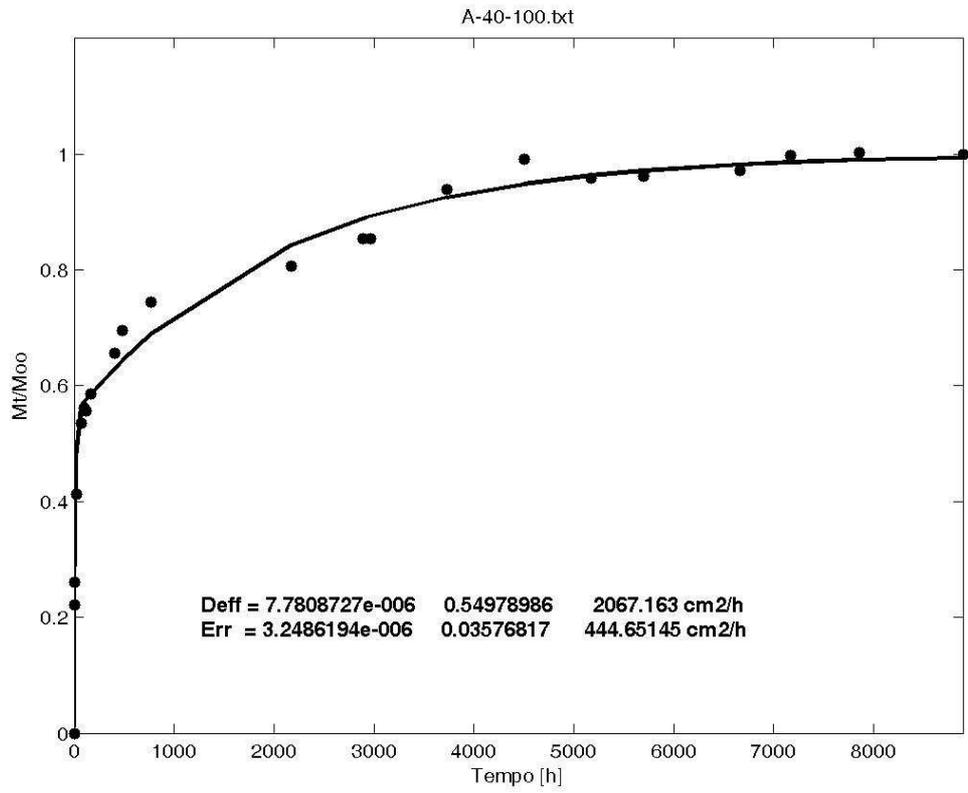
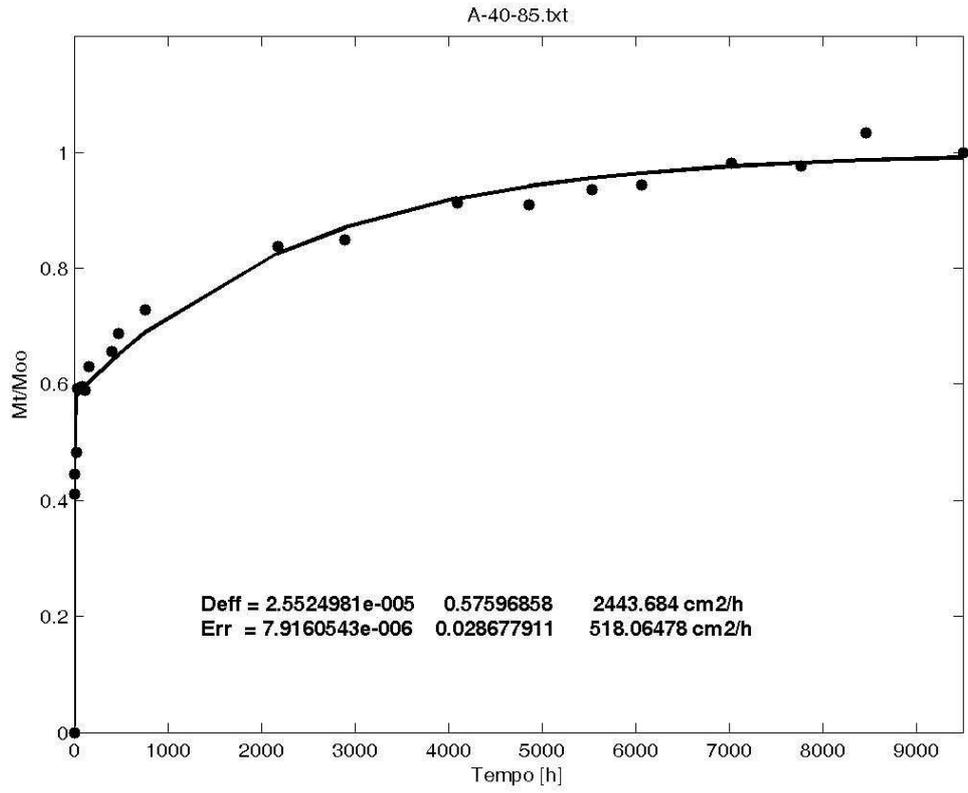


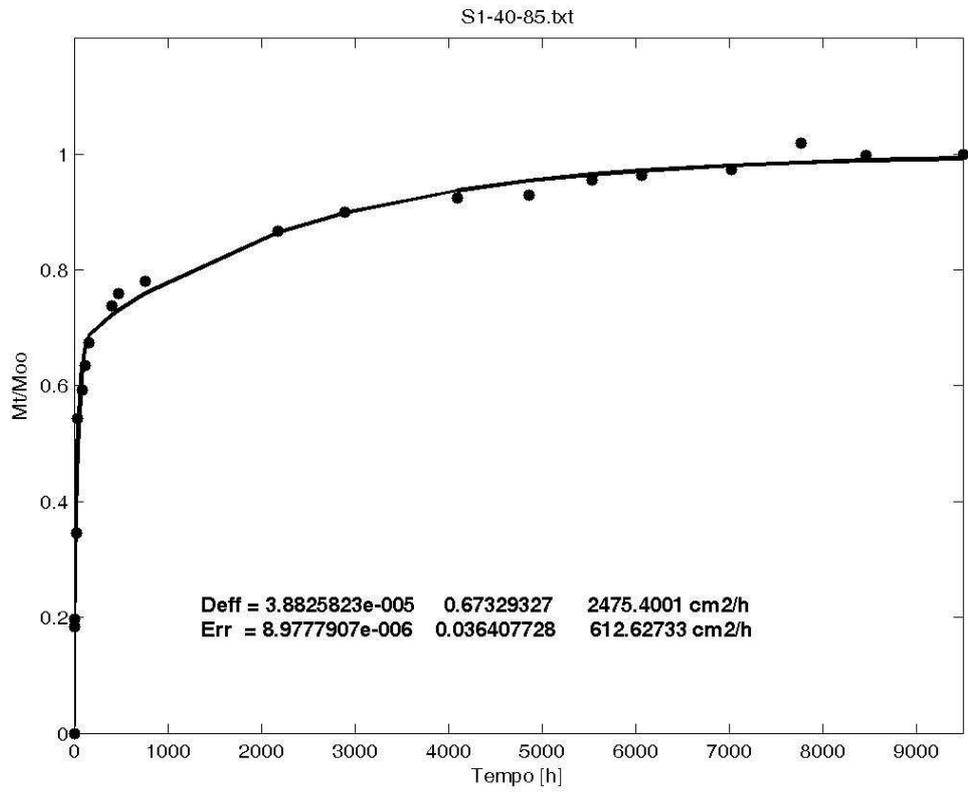
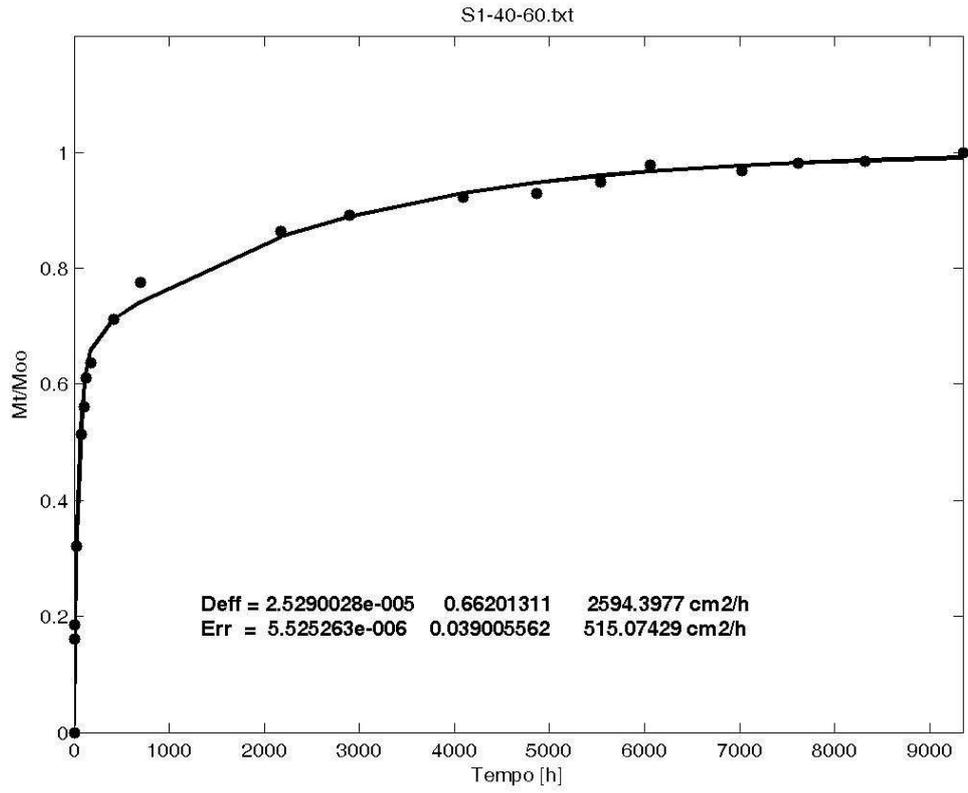
Figura 4.5-4 Assorbimento di acqua nei sandwich con syncore a 80°C e RH 100%

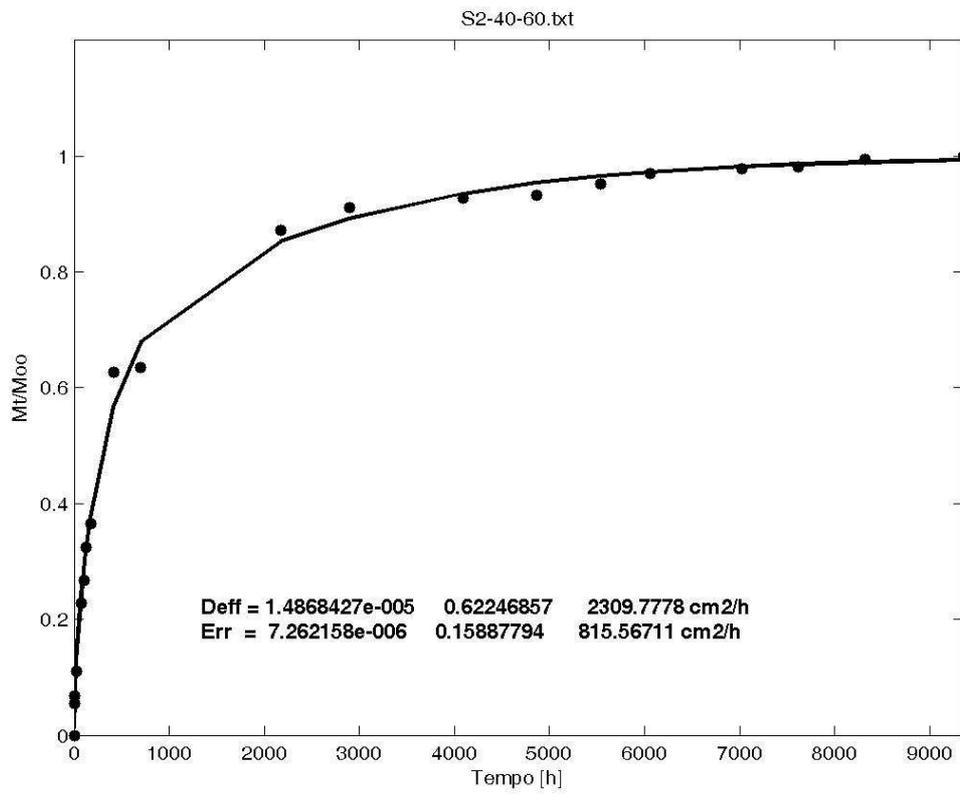
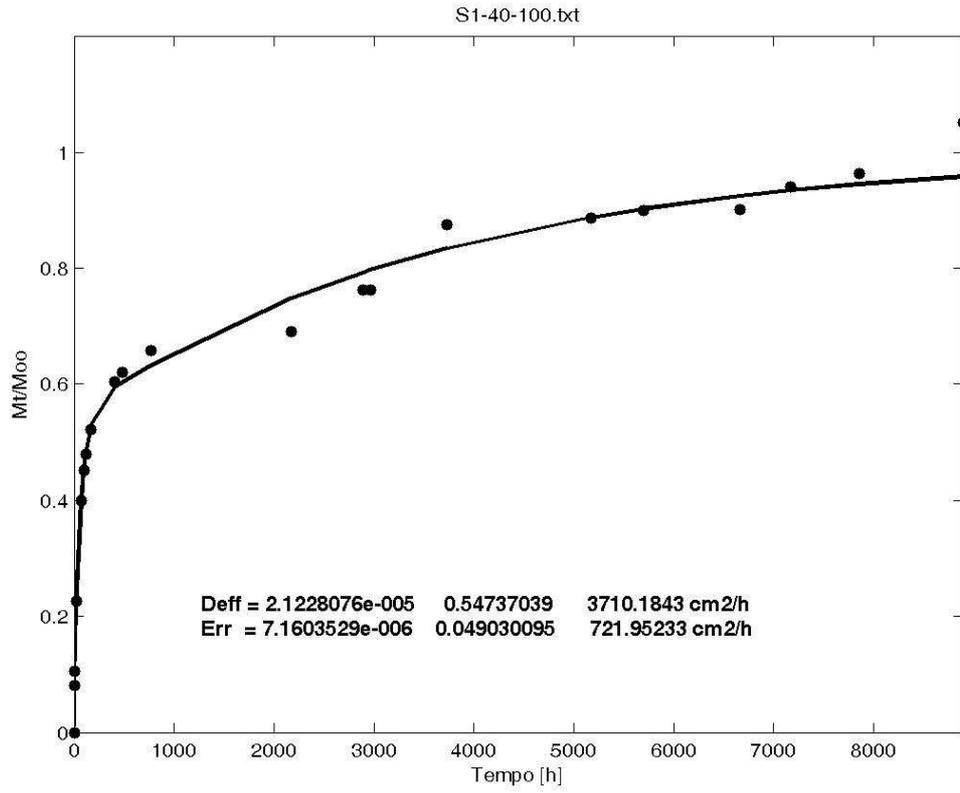
4.6 Cinetiche di assorbimento per le diverse condizioni di prova

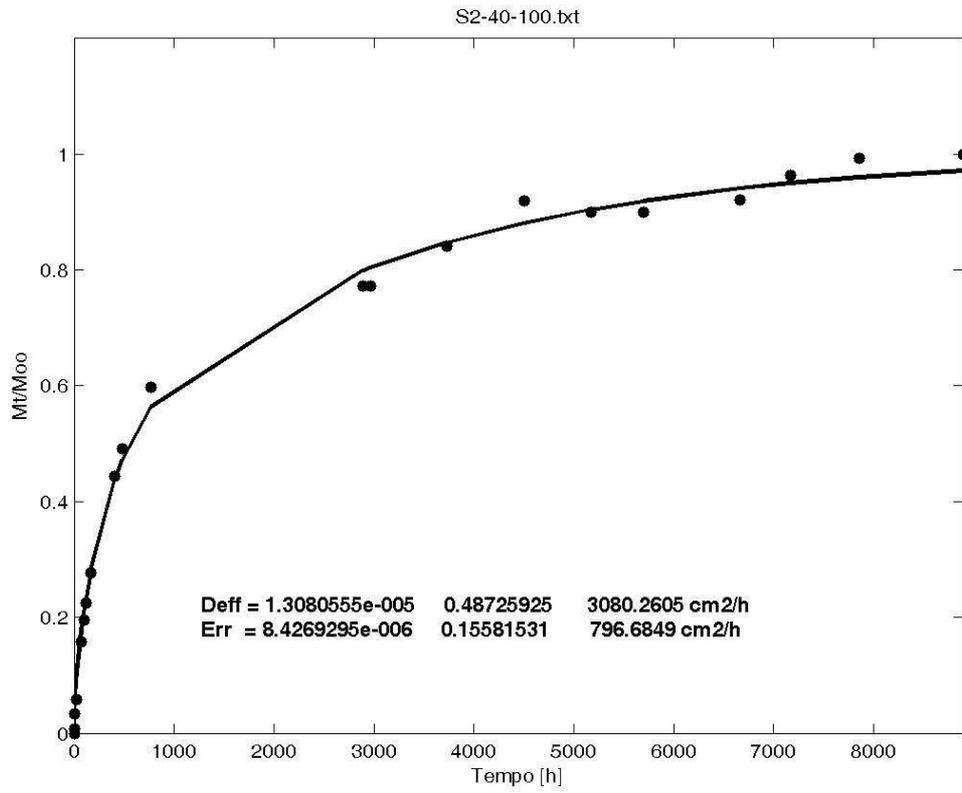
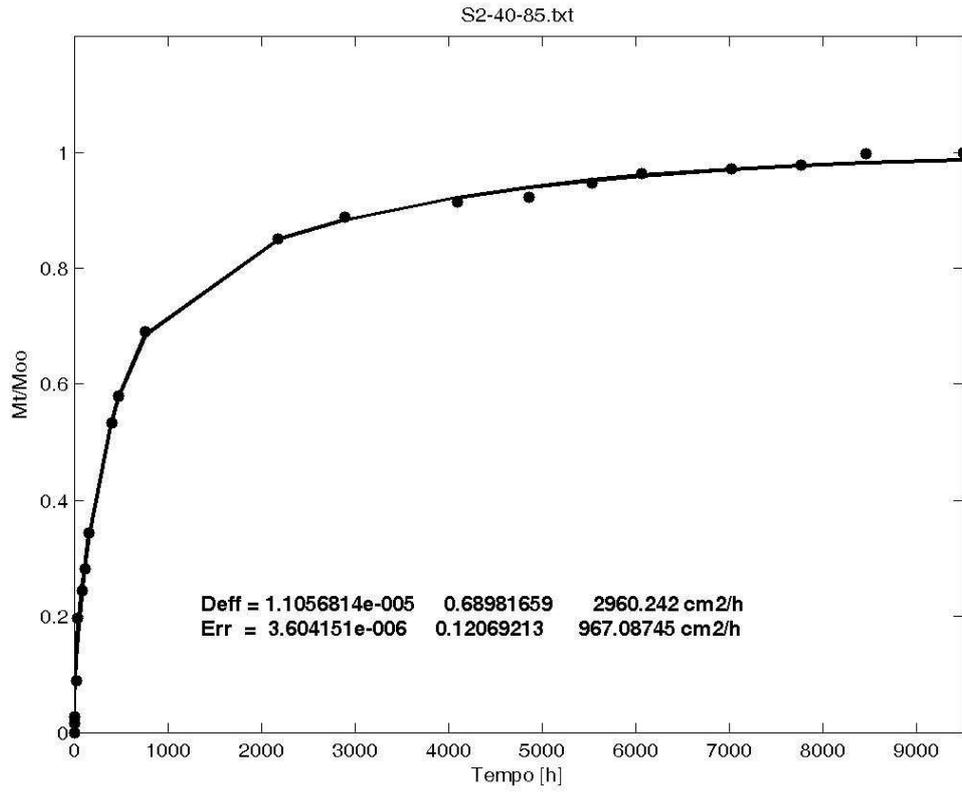
PROVE 40°C

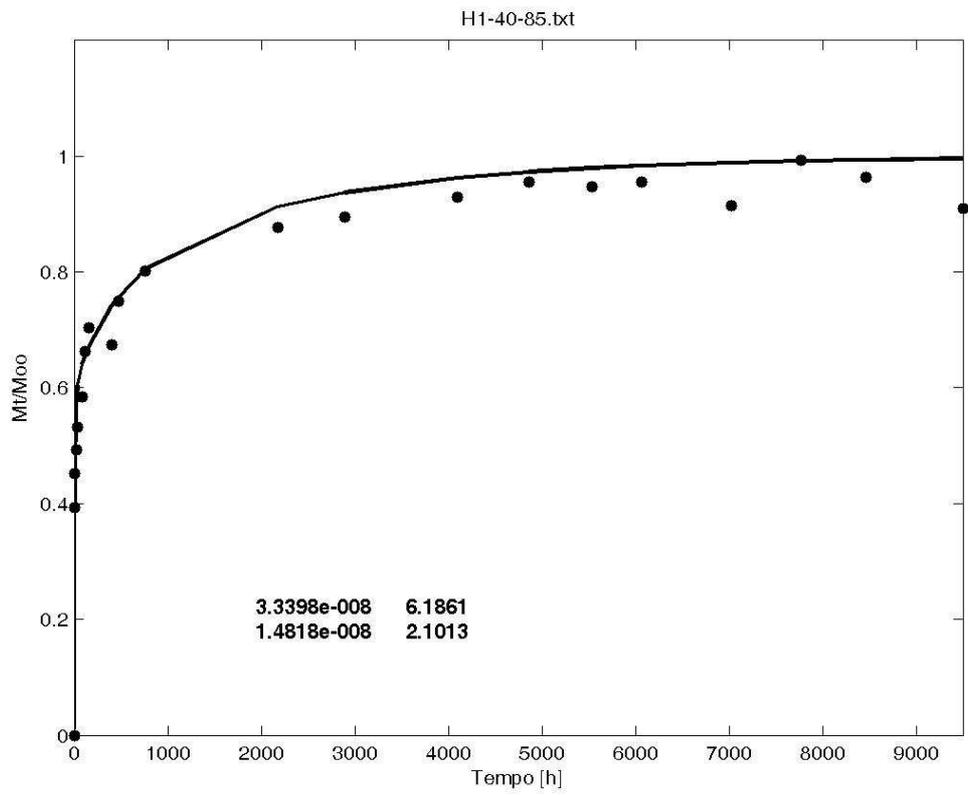
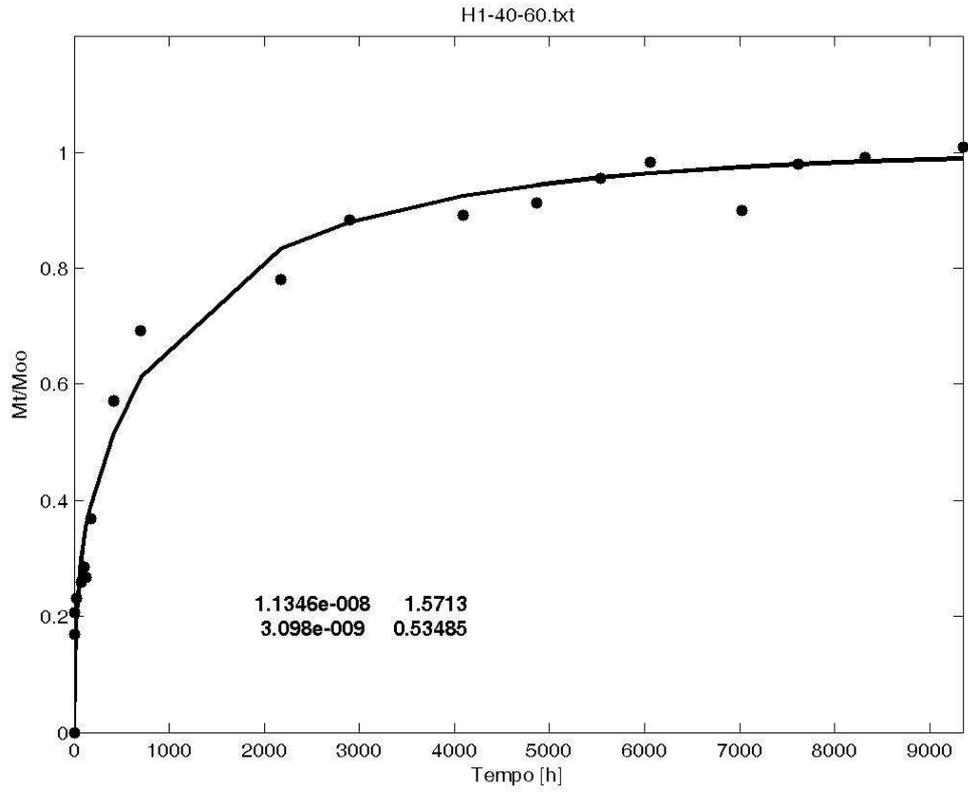


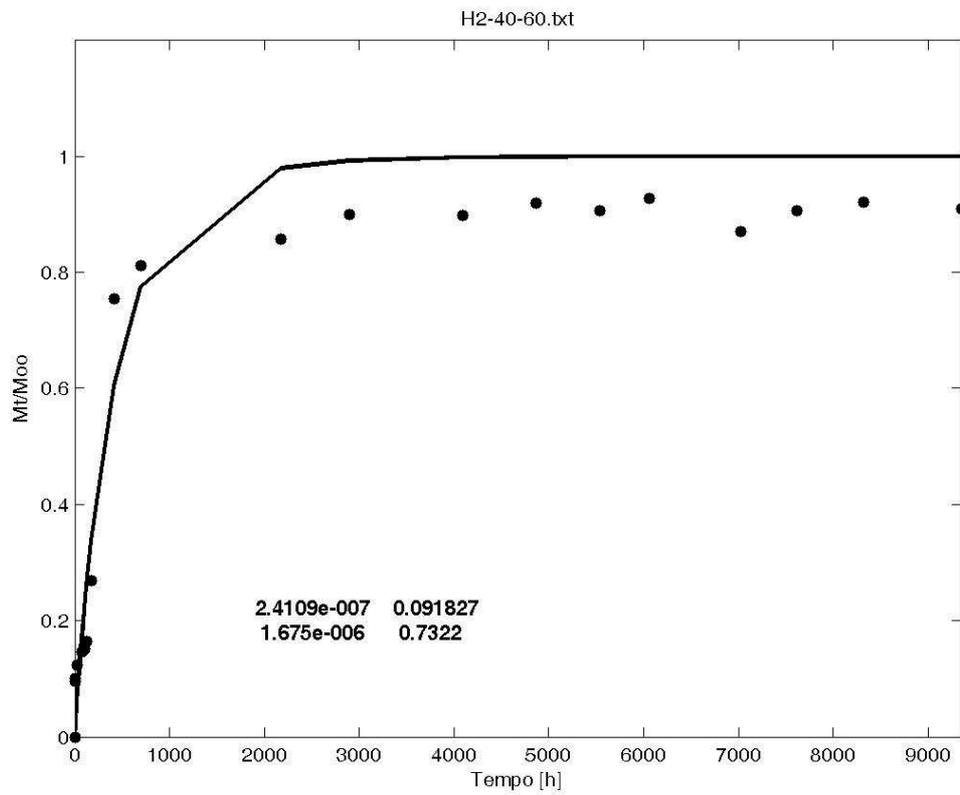
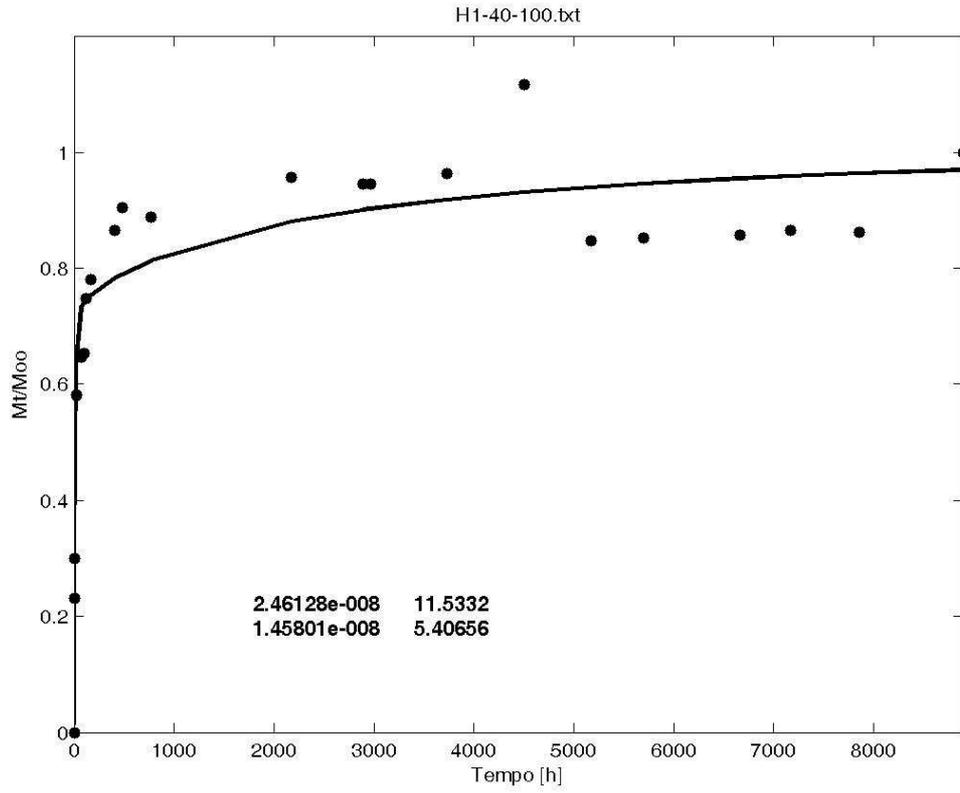


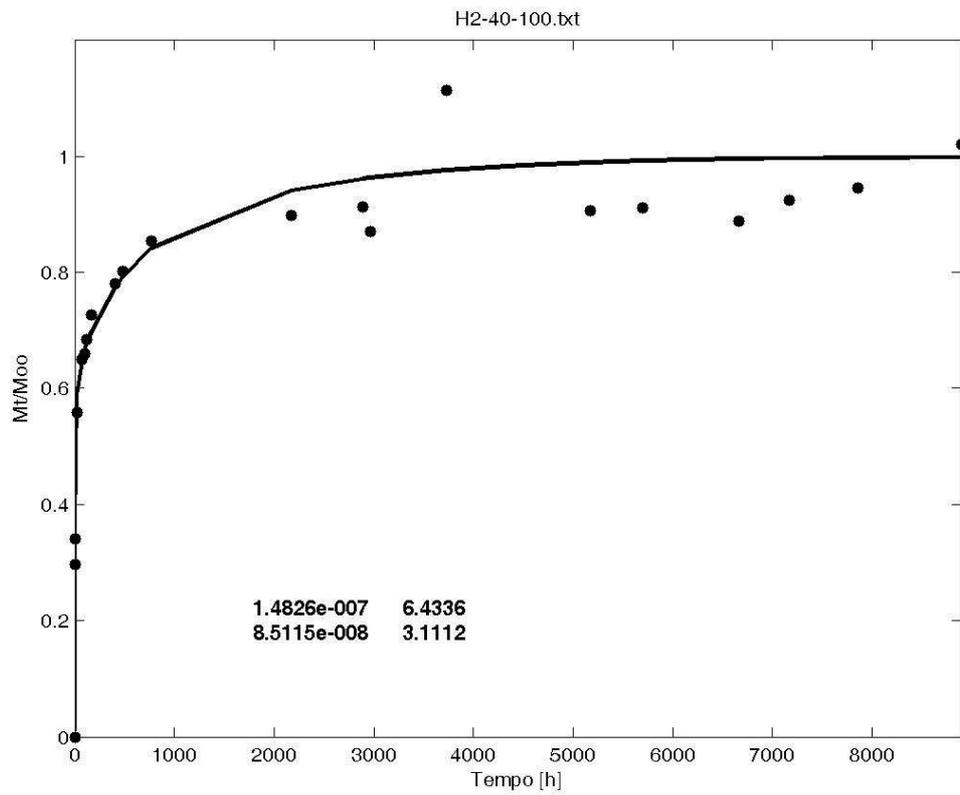
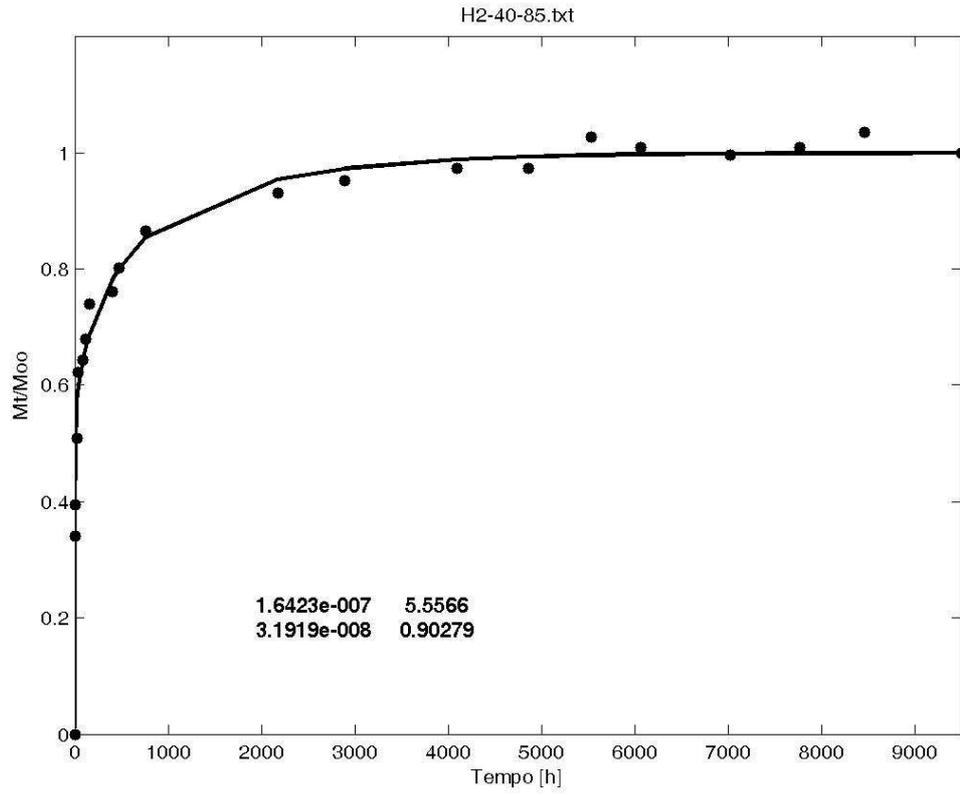


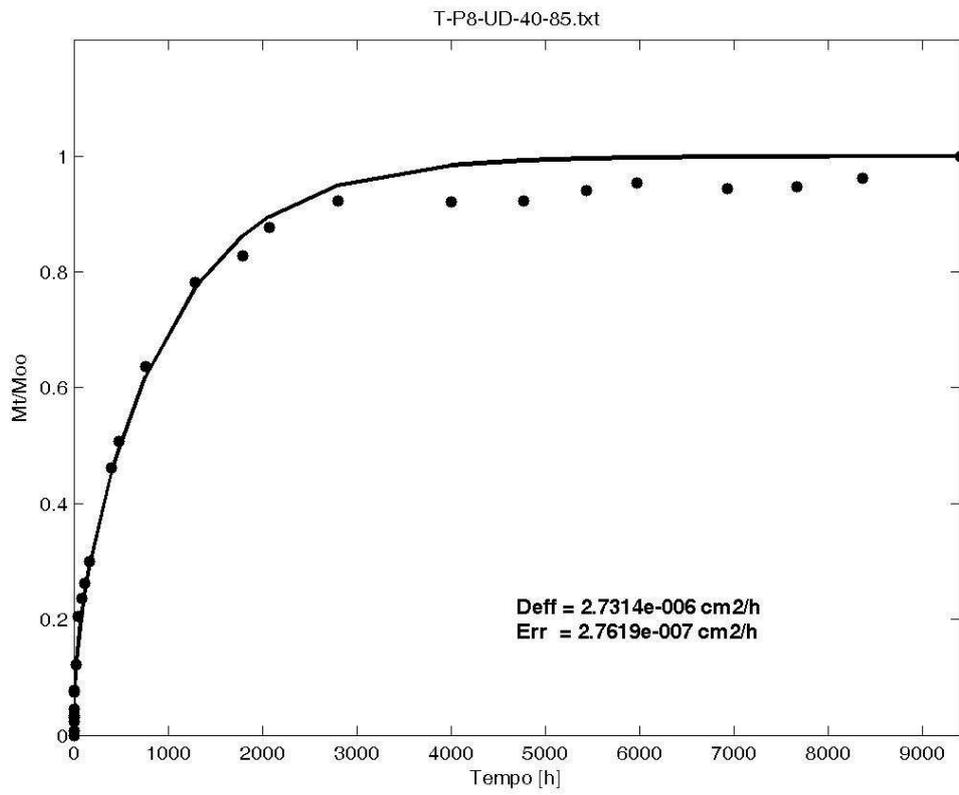
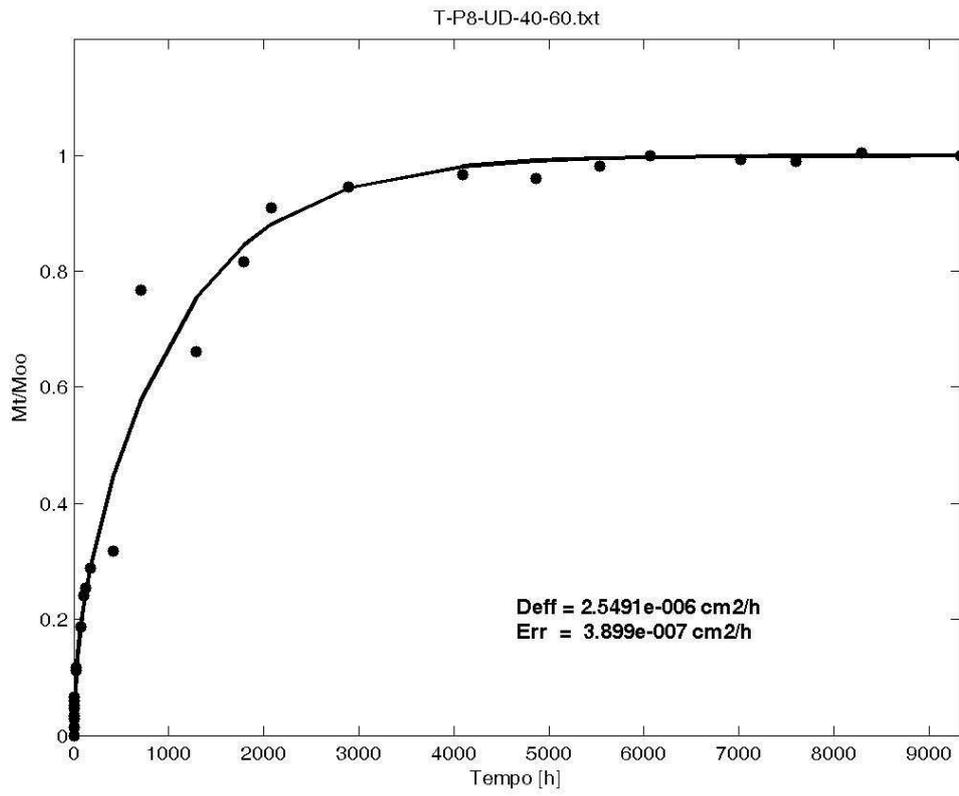




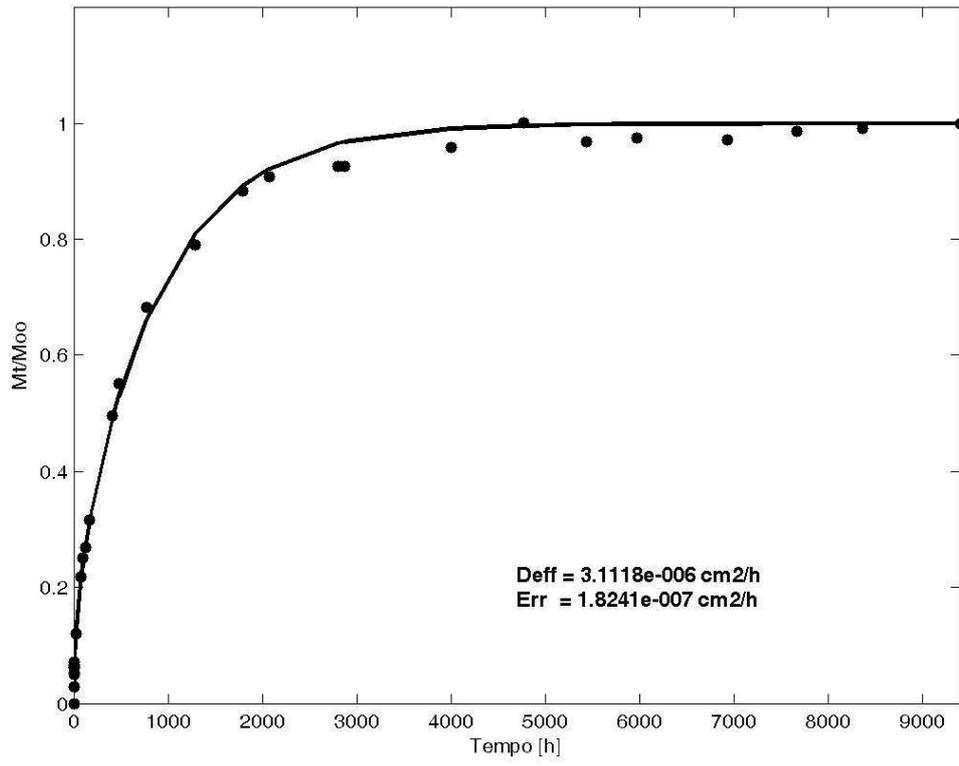




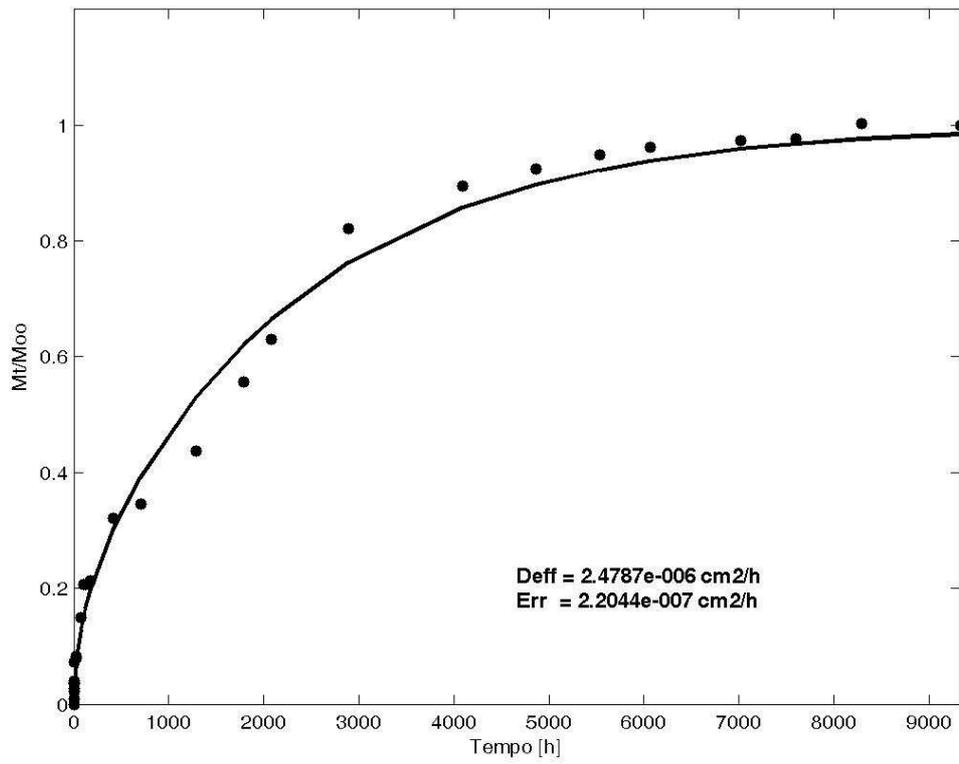




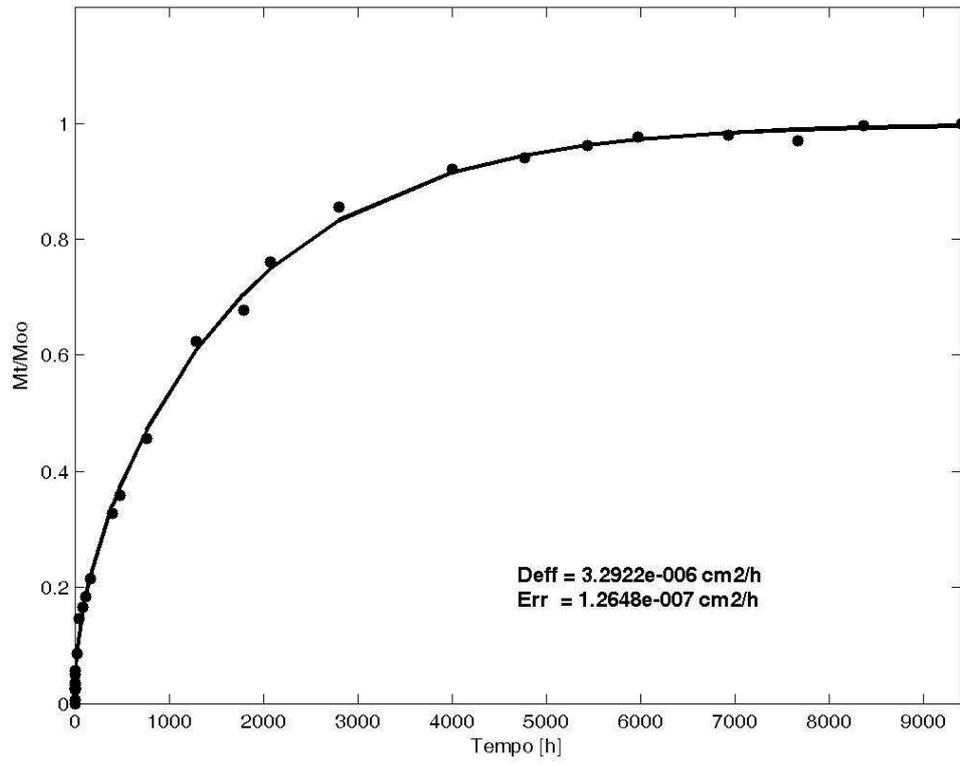
T-P8-UD-40-100.txt



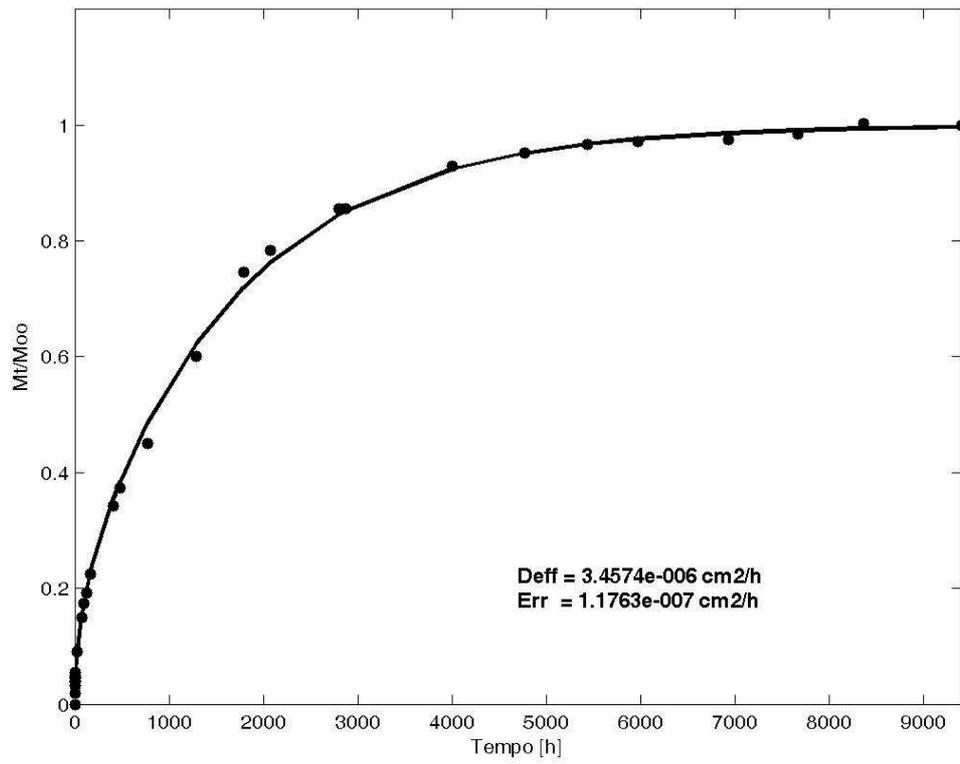
T-P12-UD-40-60.txt



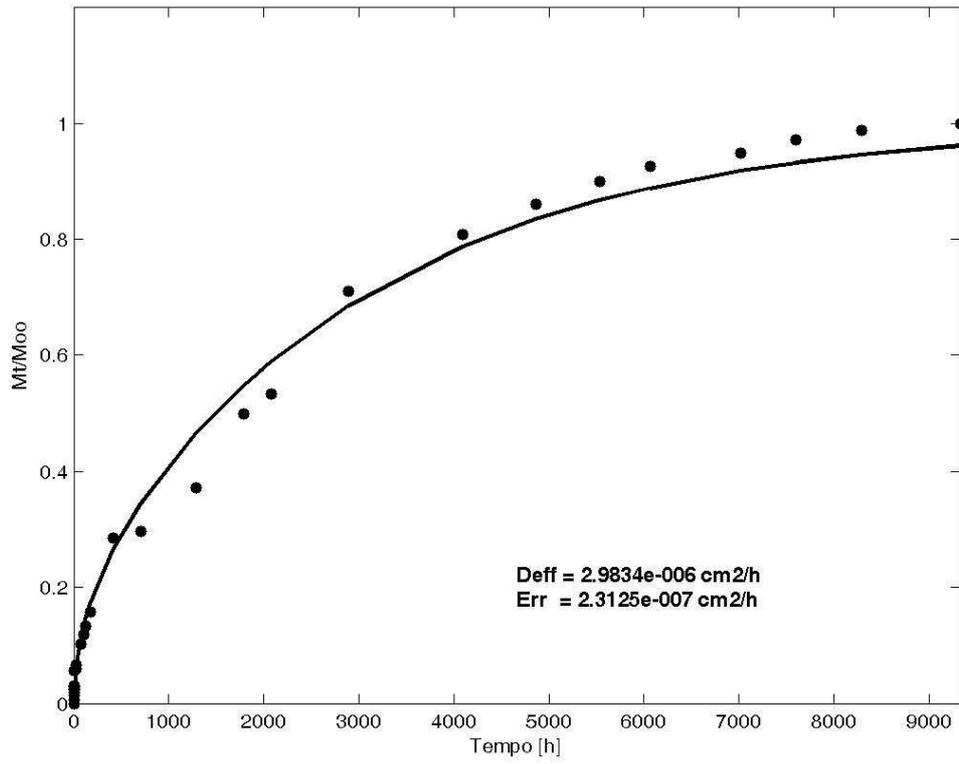
T-P12-UD-40-85.txt



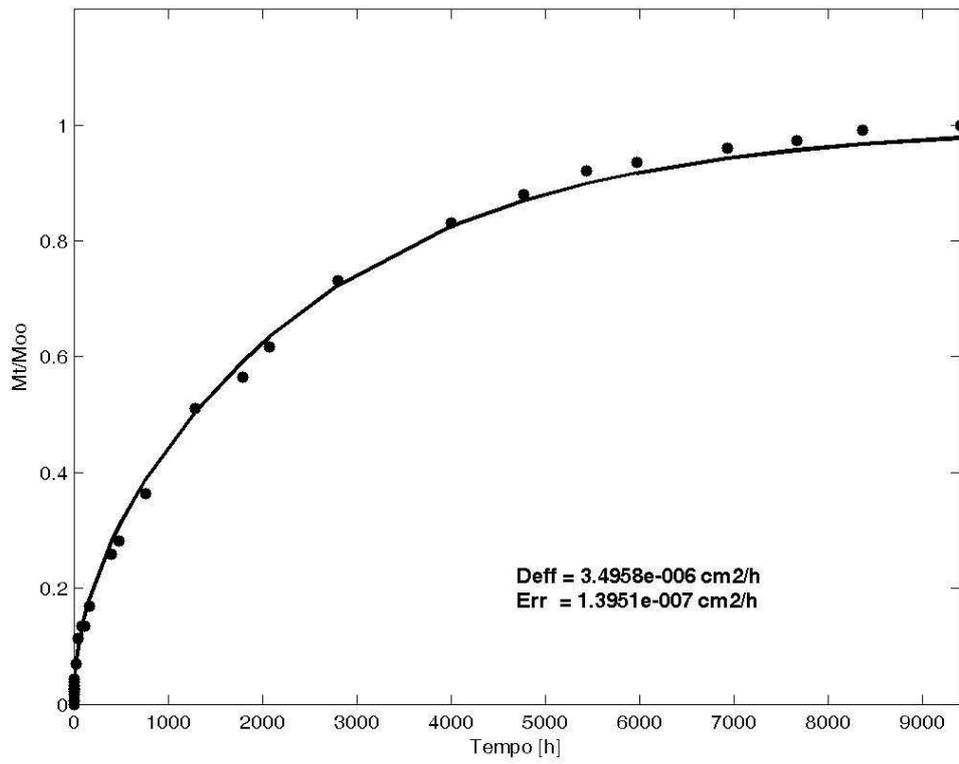
T-P12-UD-40-100.txt



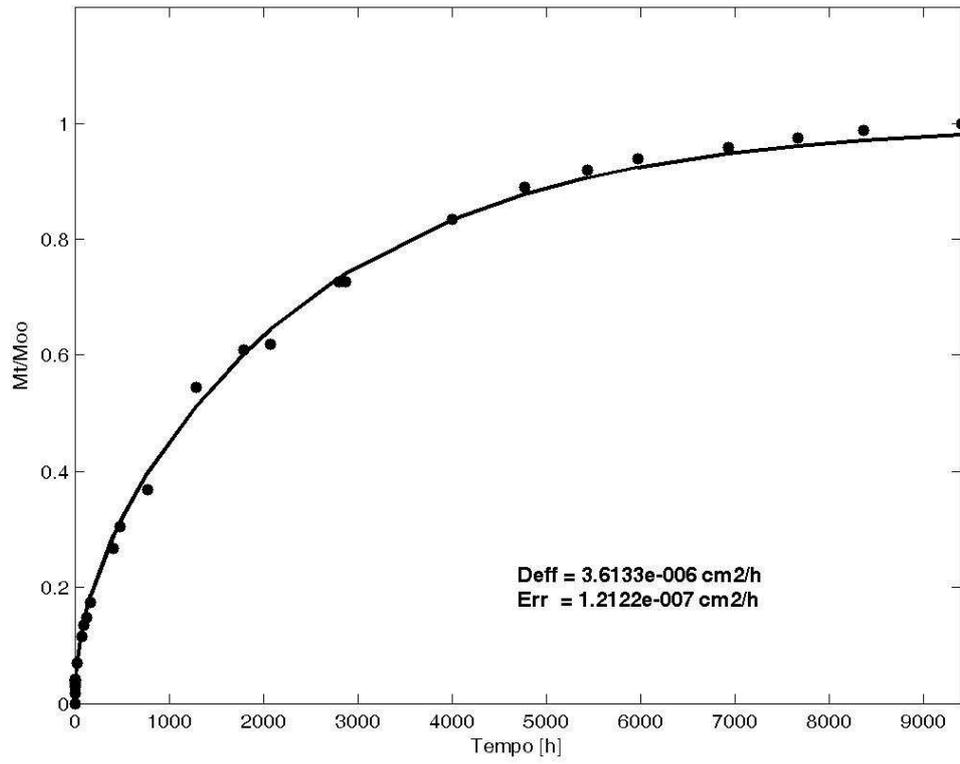
T-P16-UD-40-60.txt



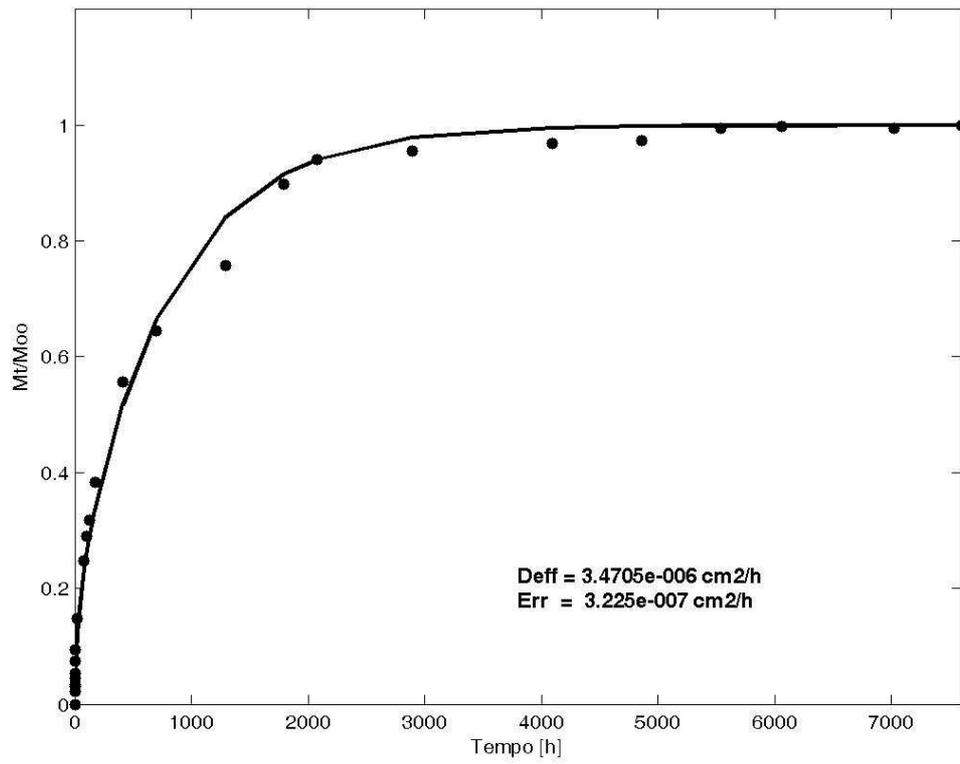
T-P16-UD-40-85.txt

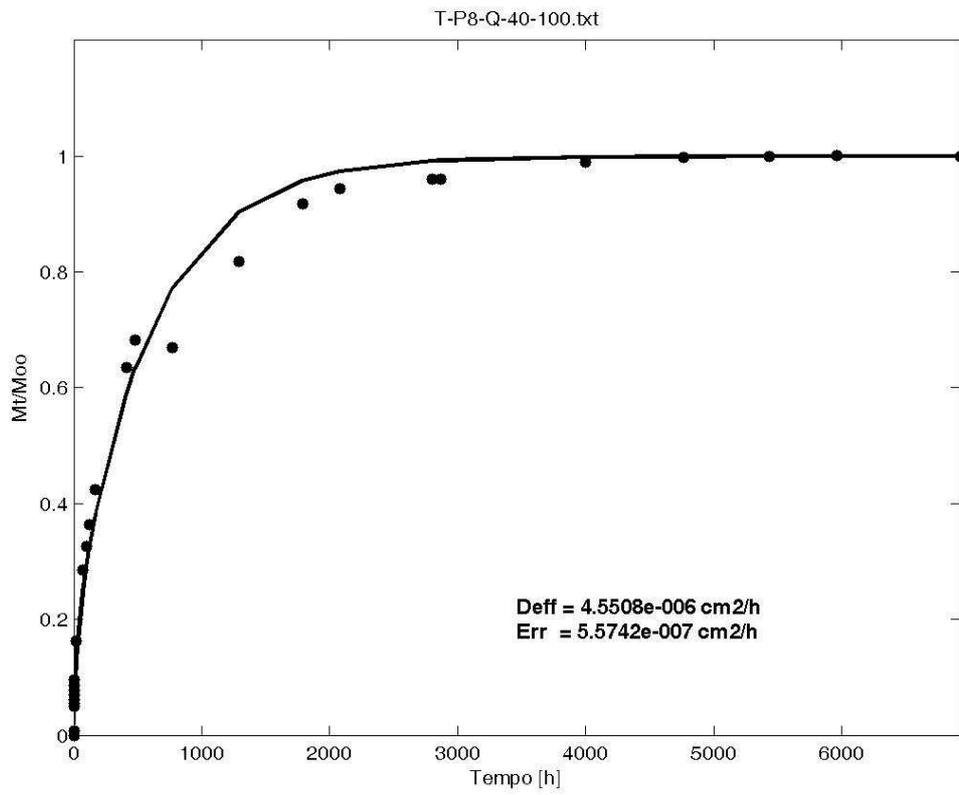
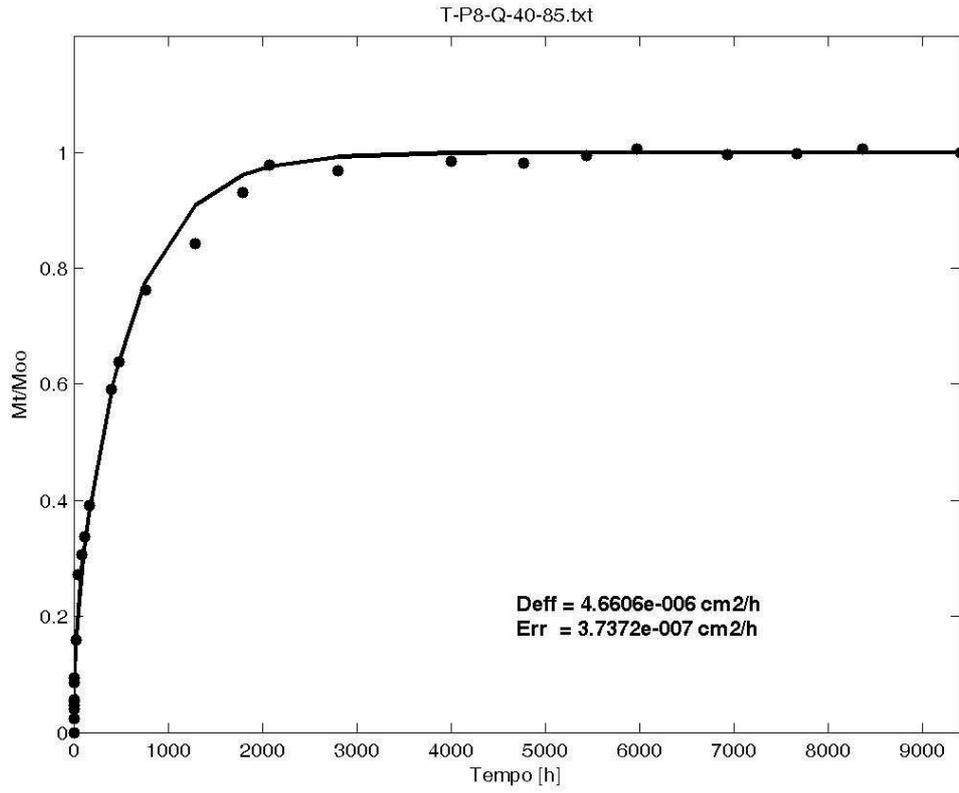


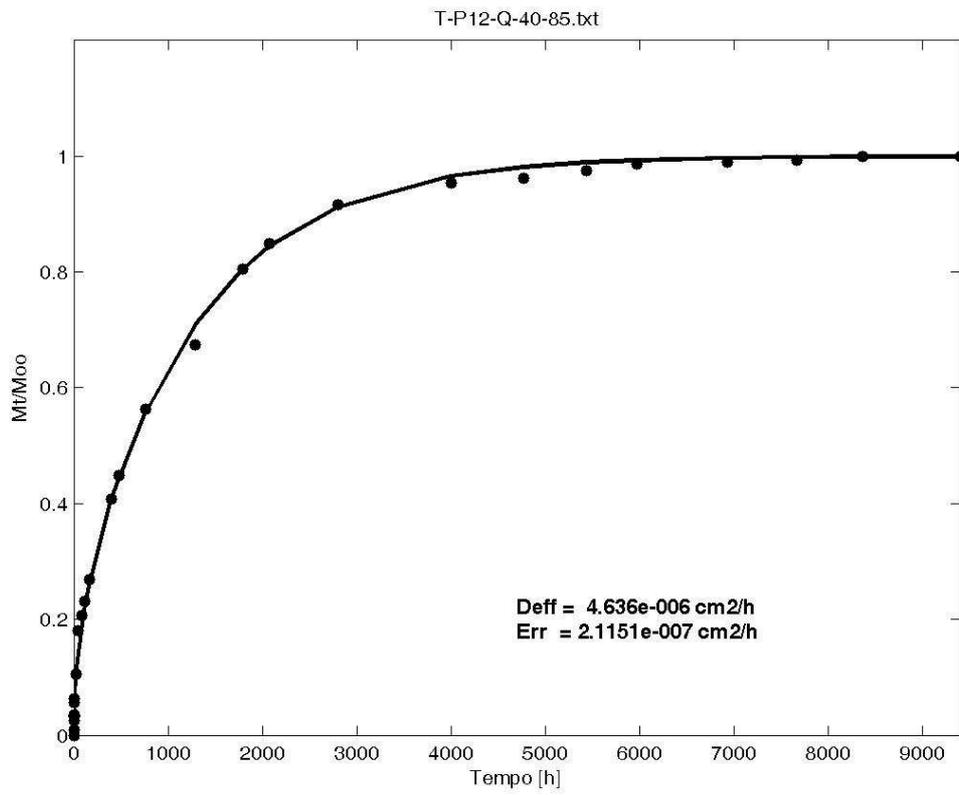
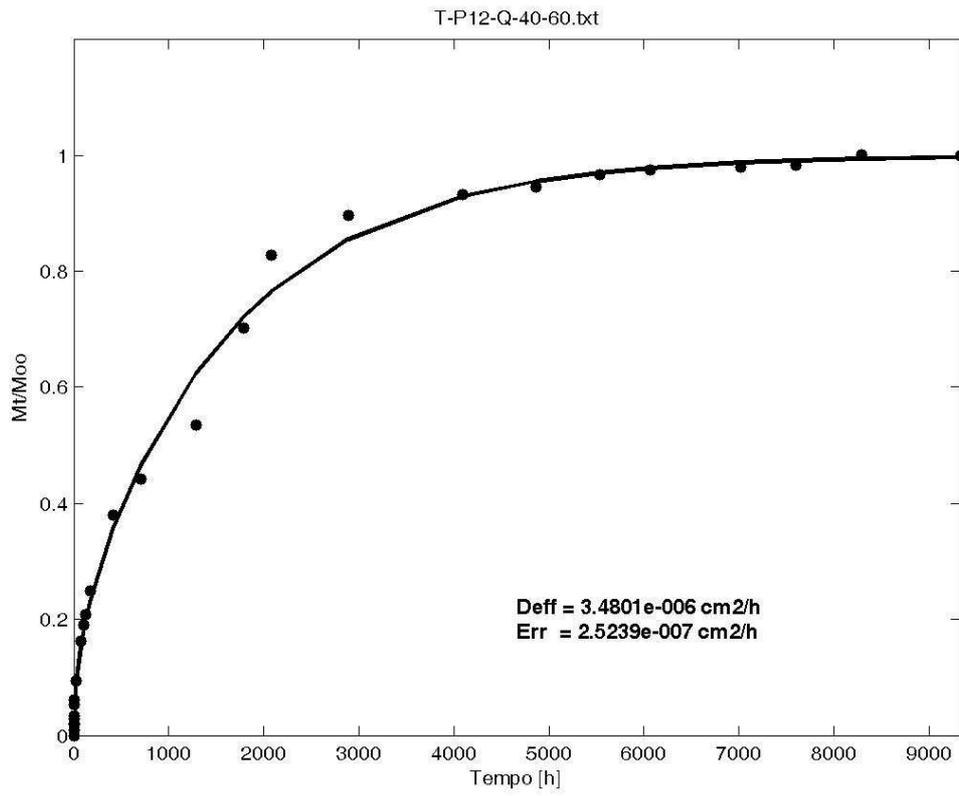
T-P16-UD-40-100.txt



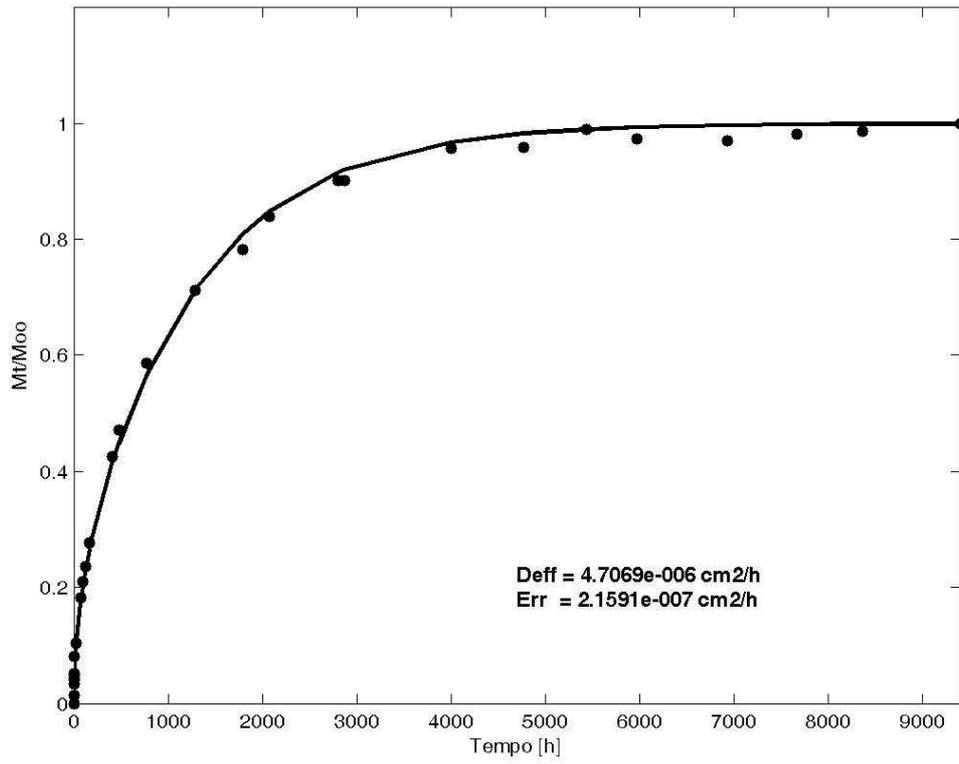
T-P8-Q-40-60.txt



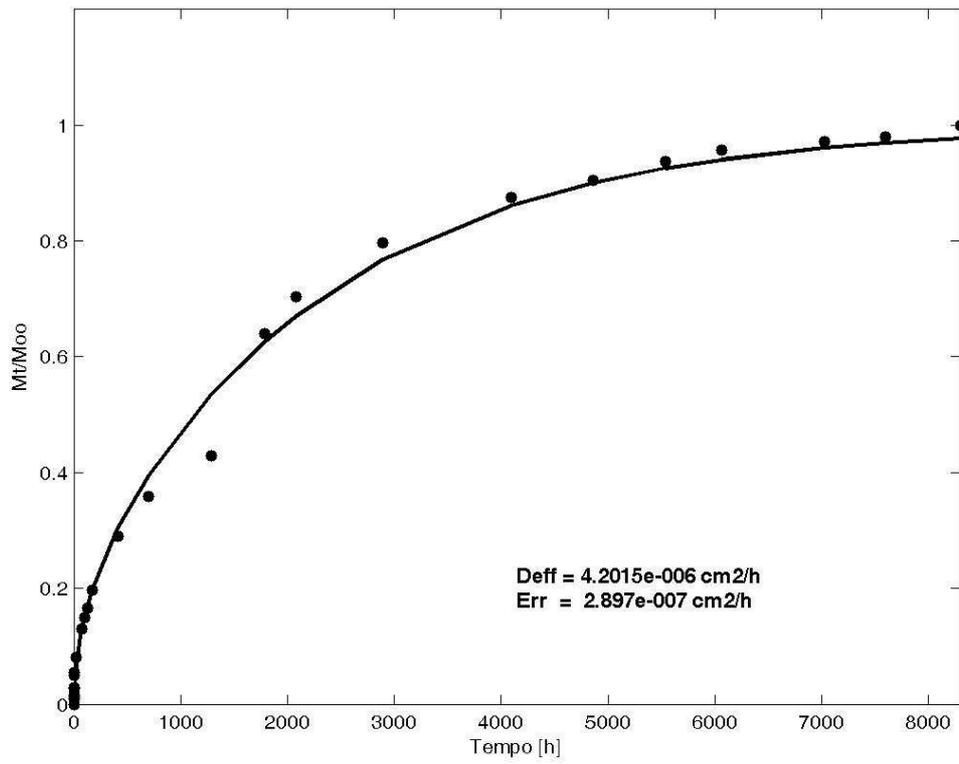


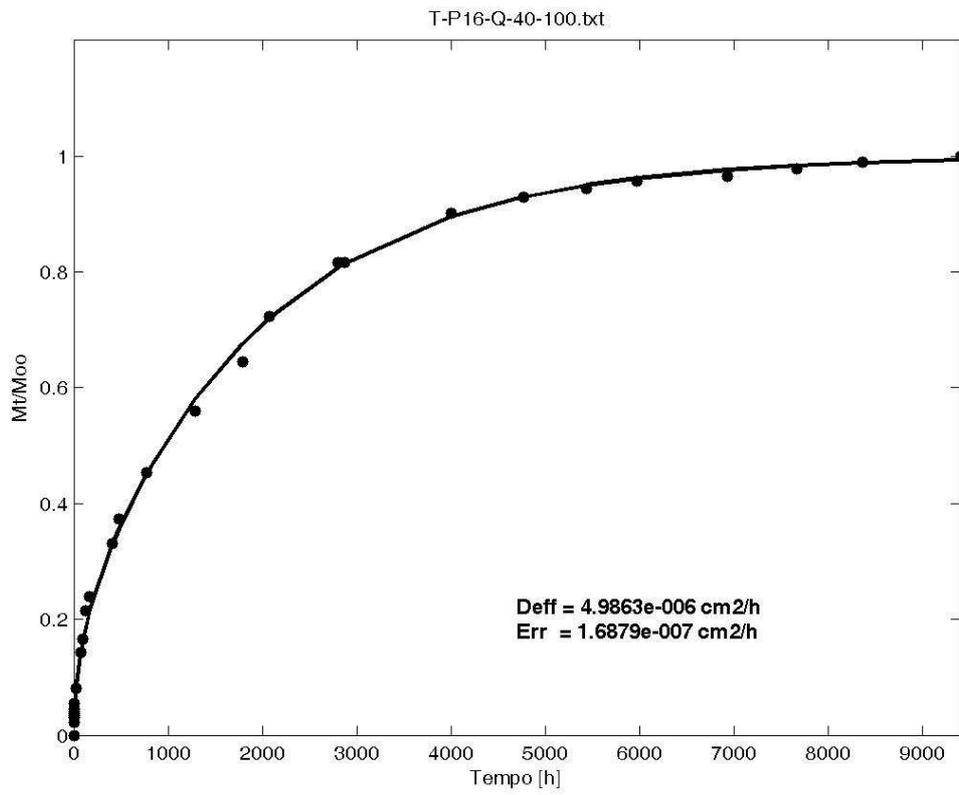
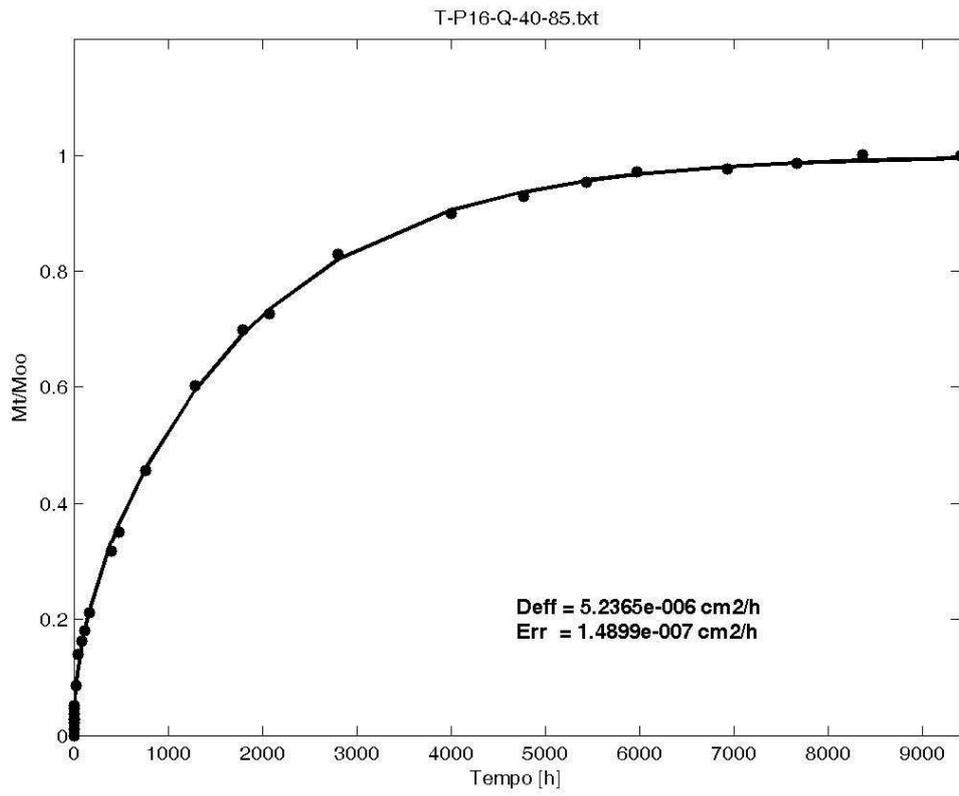


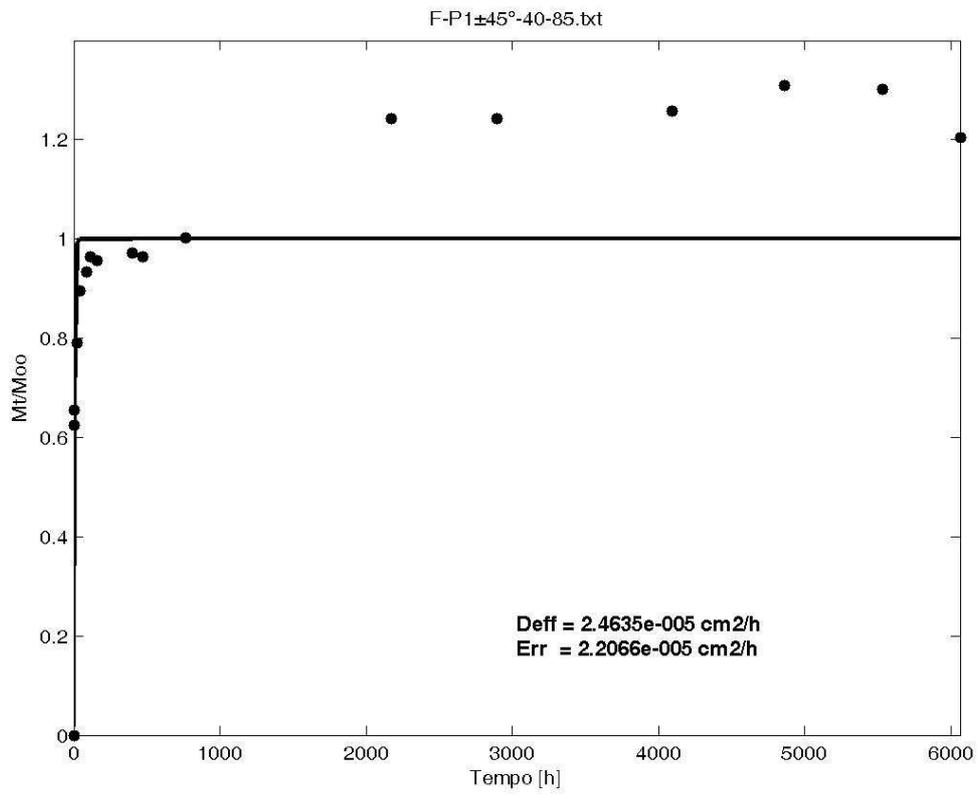
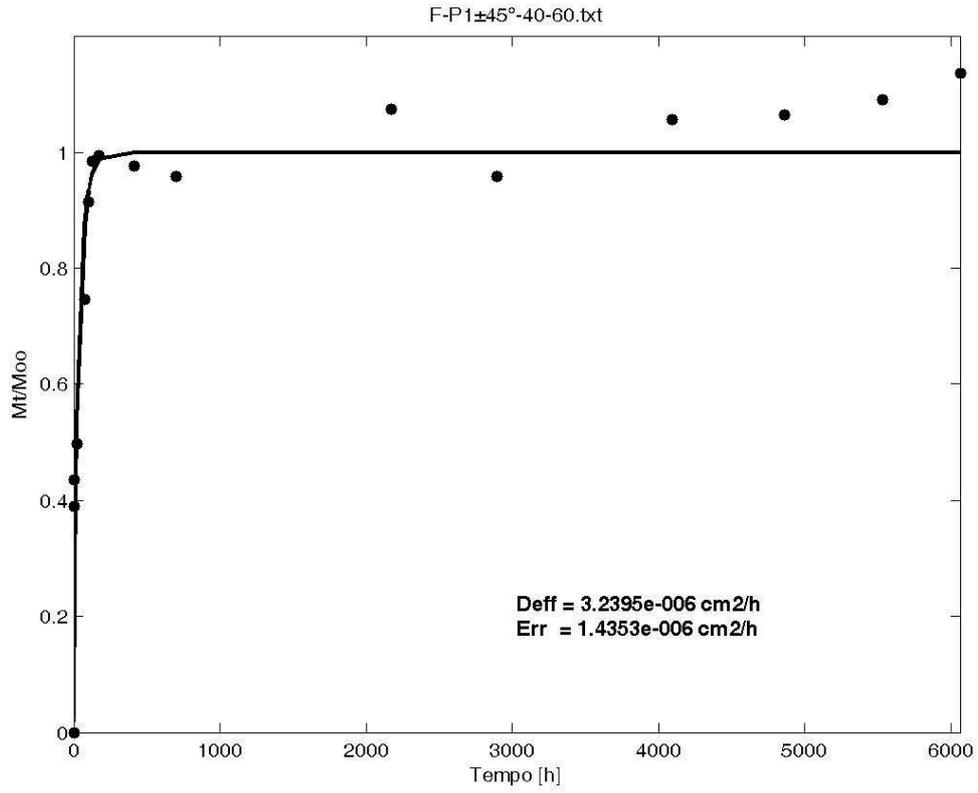
T-P12-Q-40-100.txt

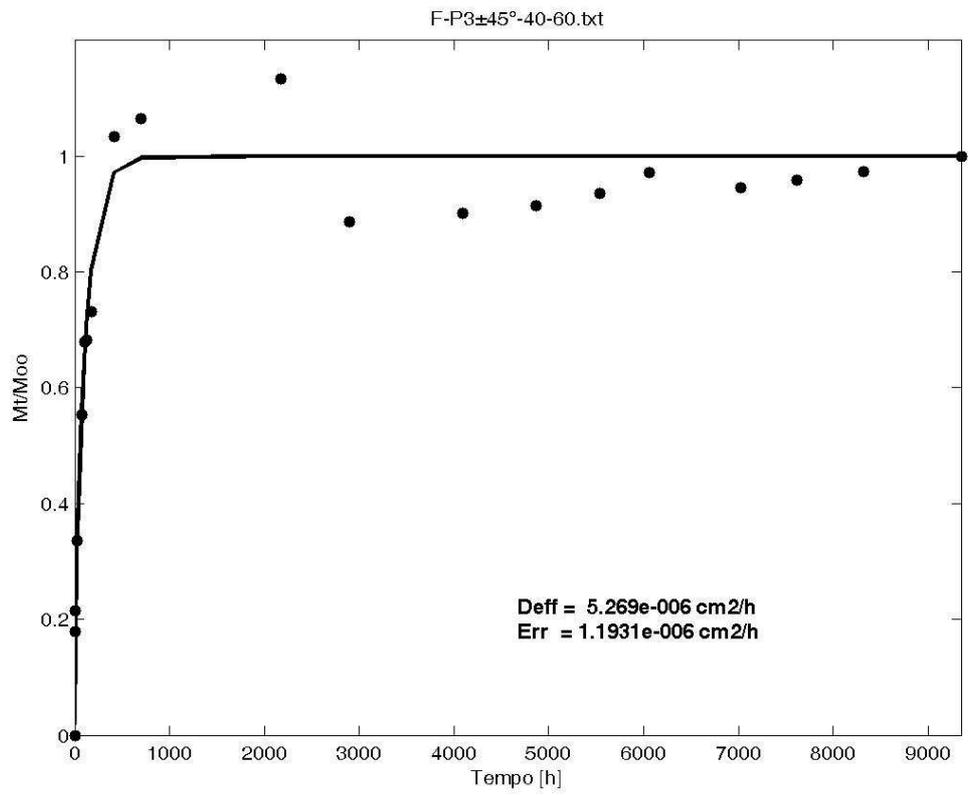
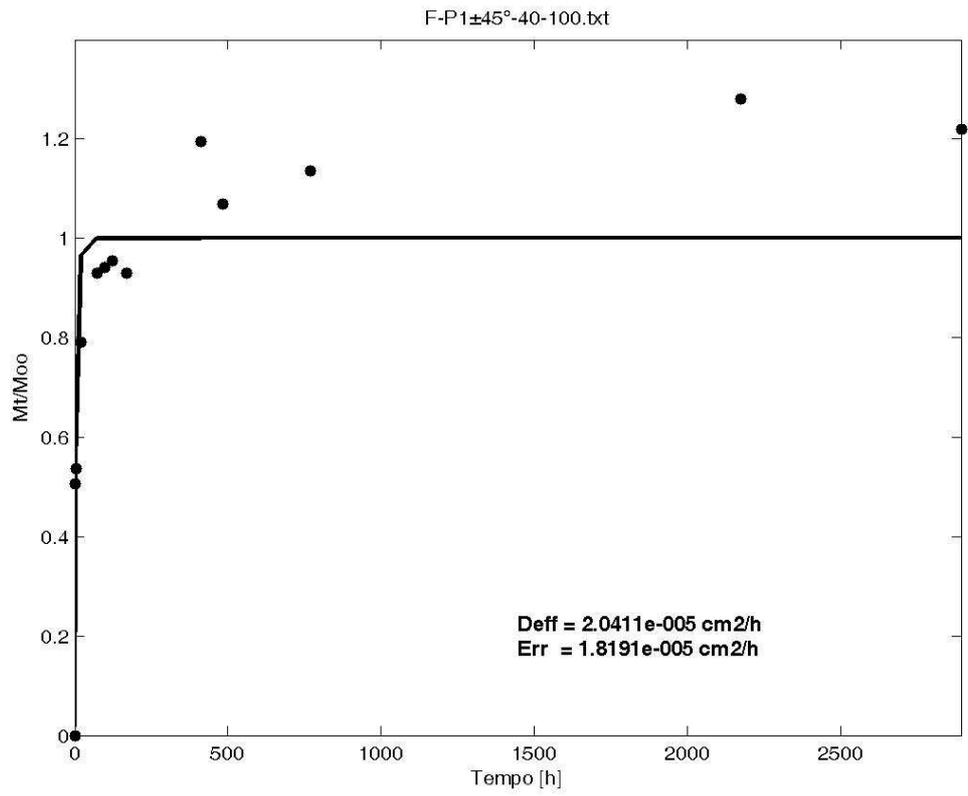


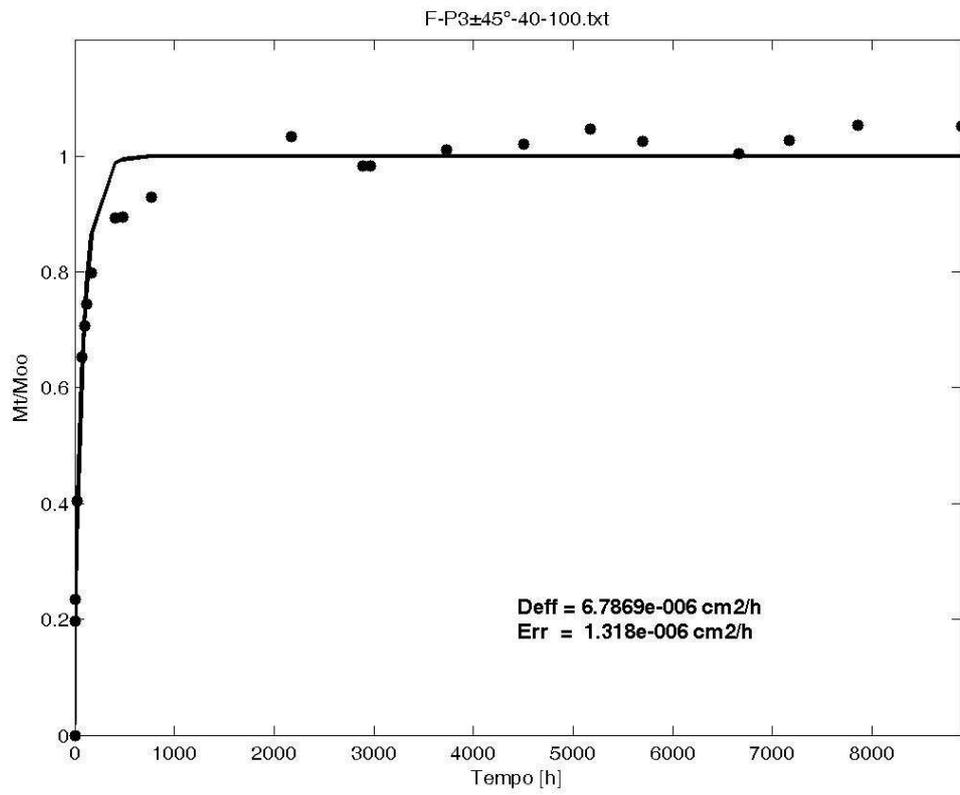
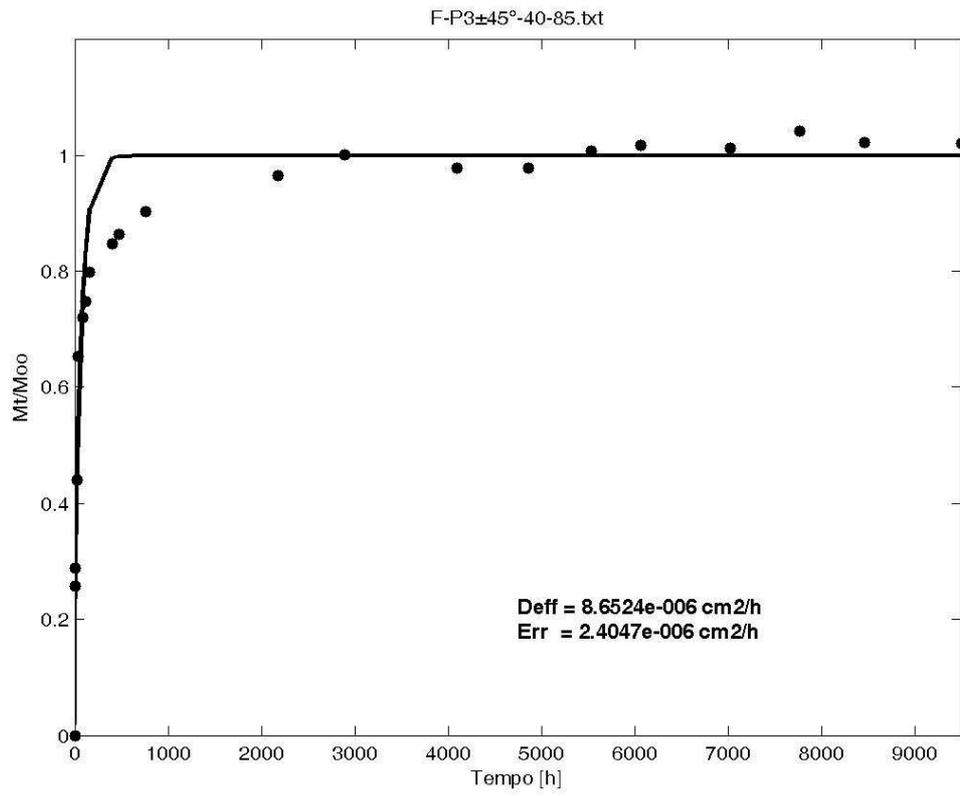
T-P16-Q-40-60.txt

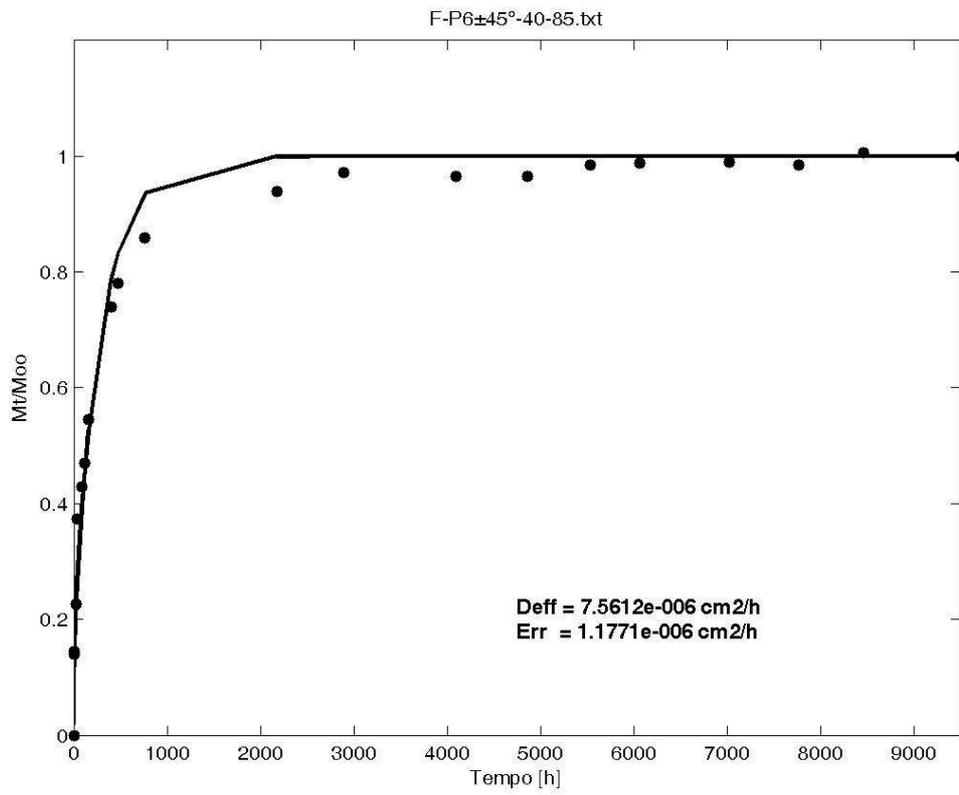
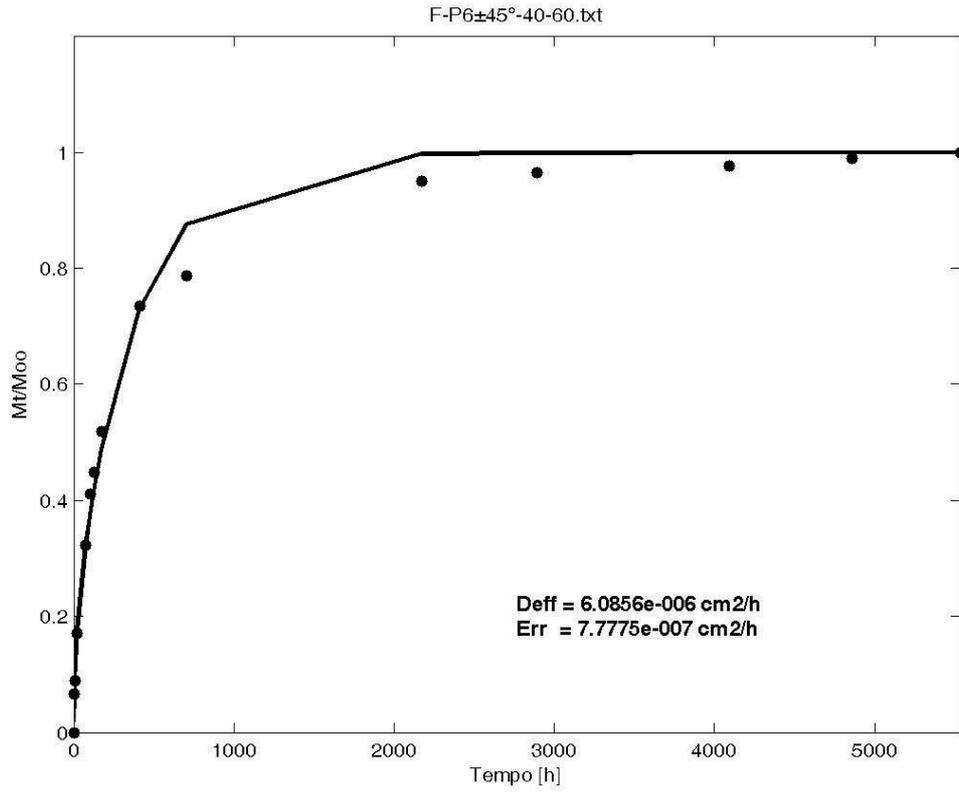




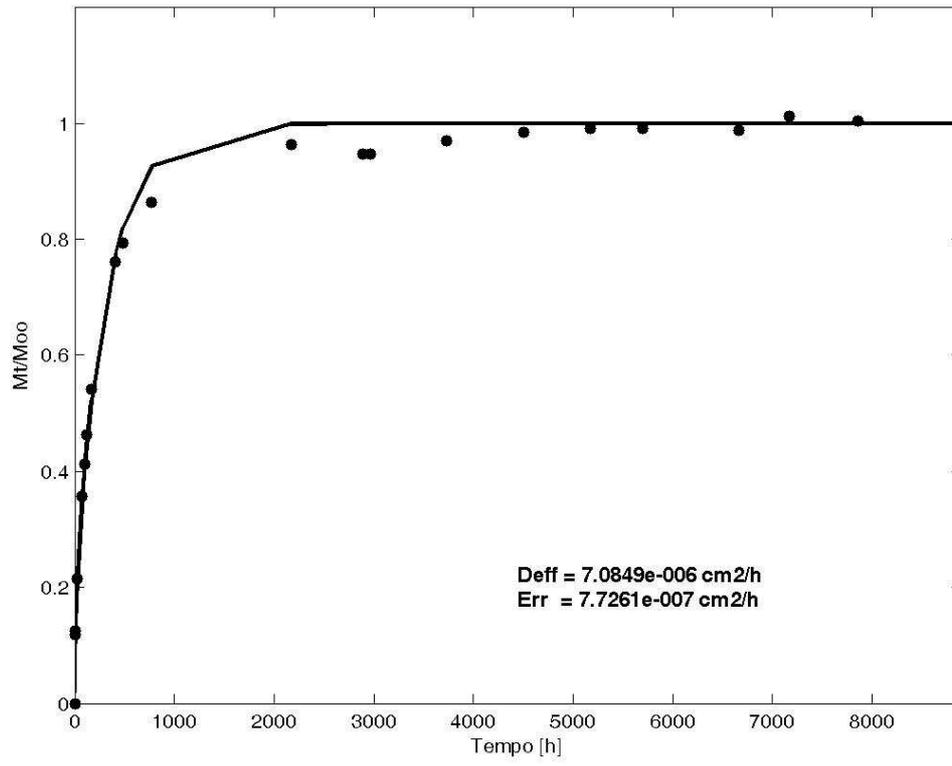




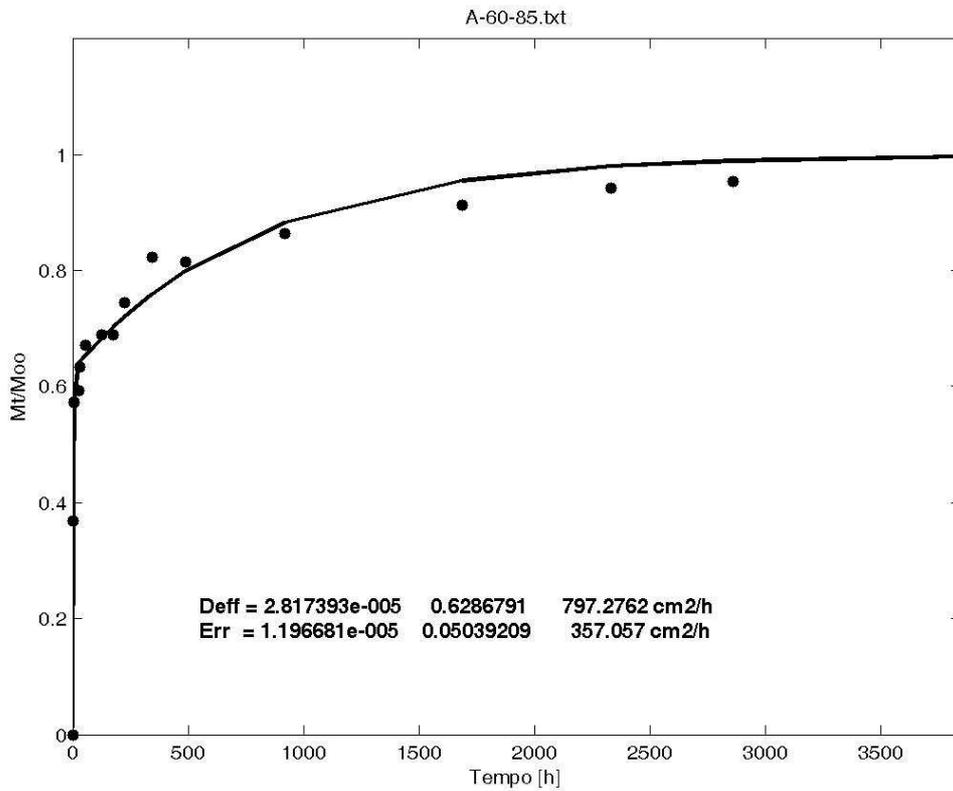
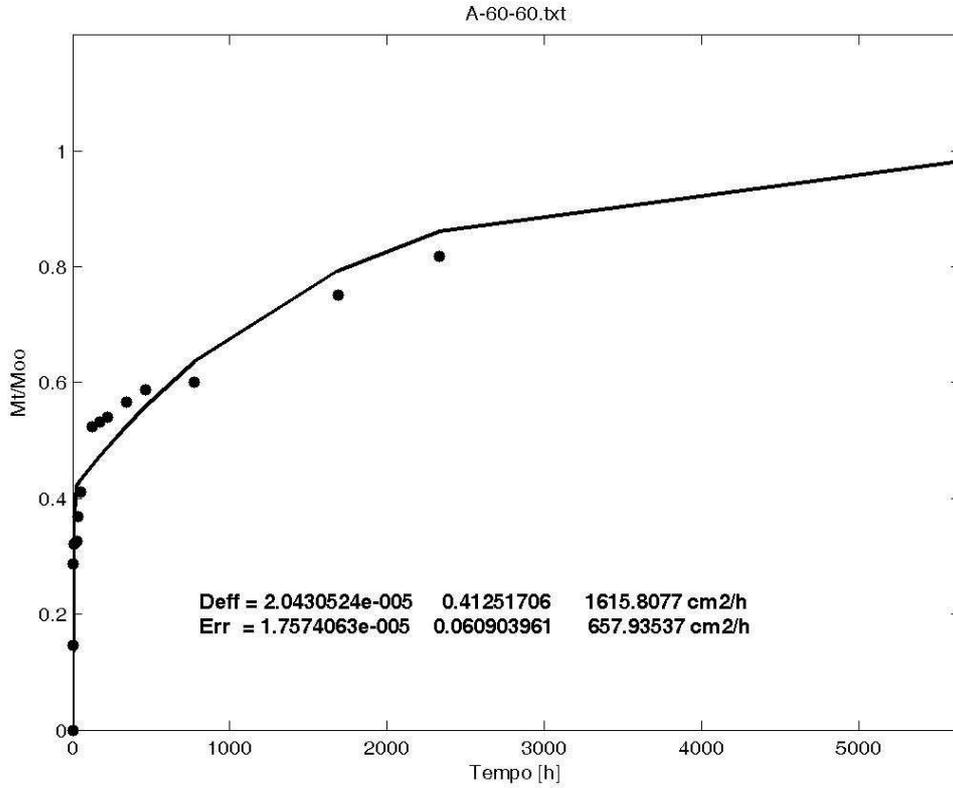


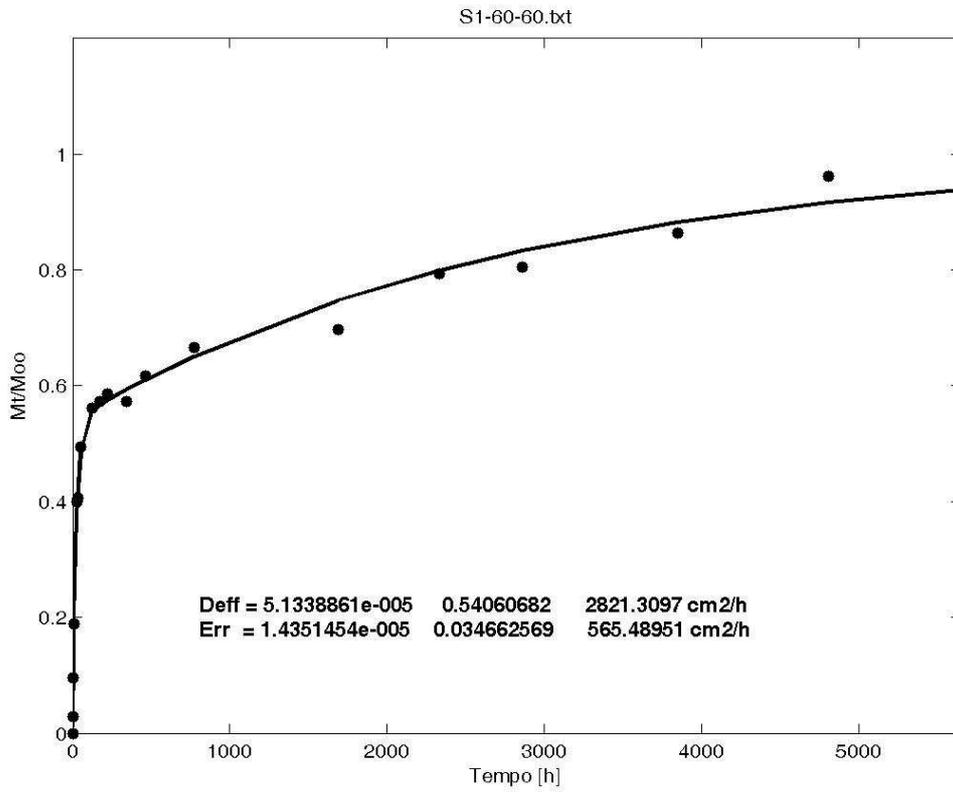
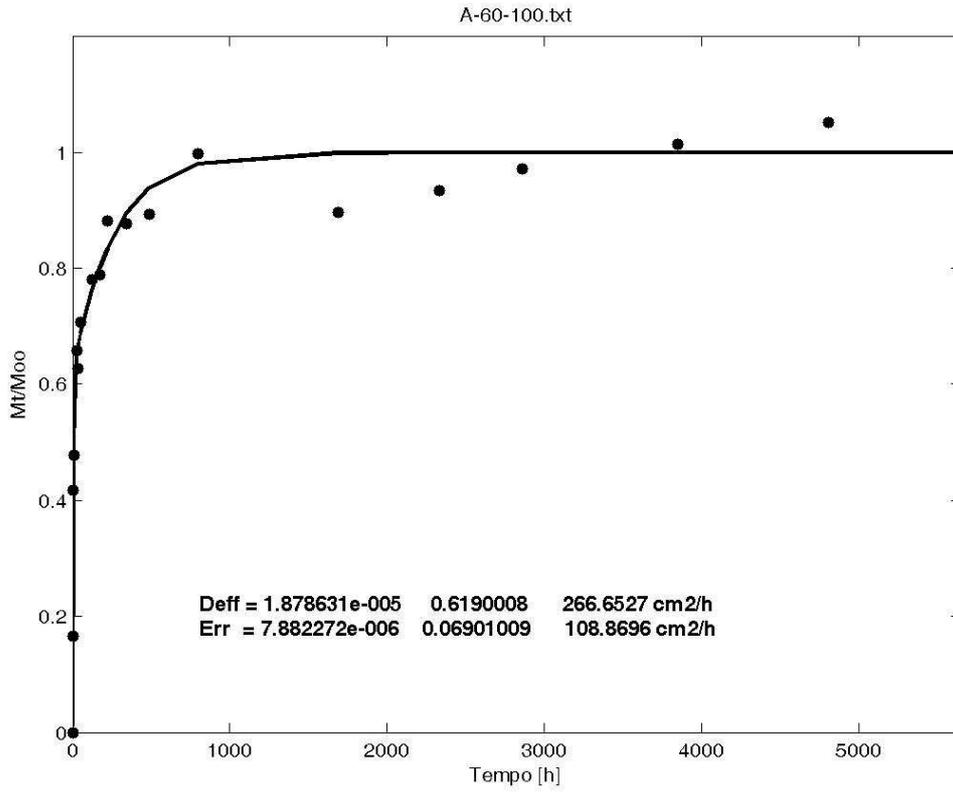


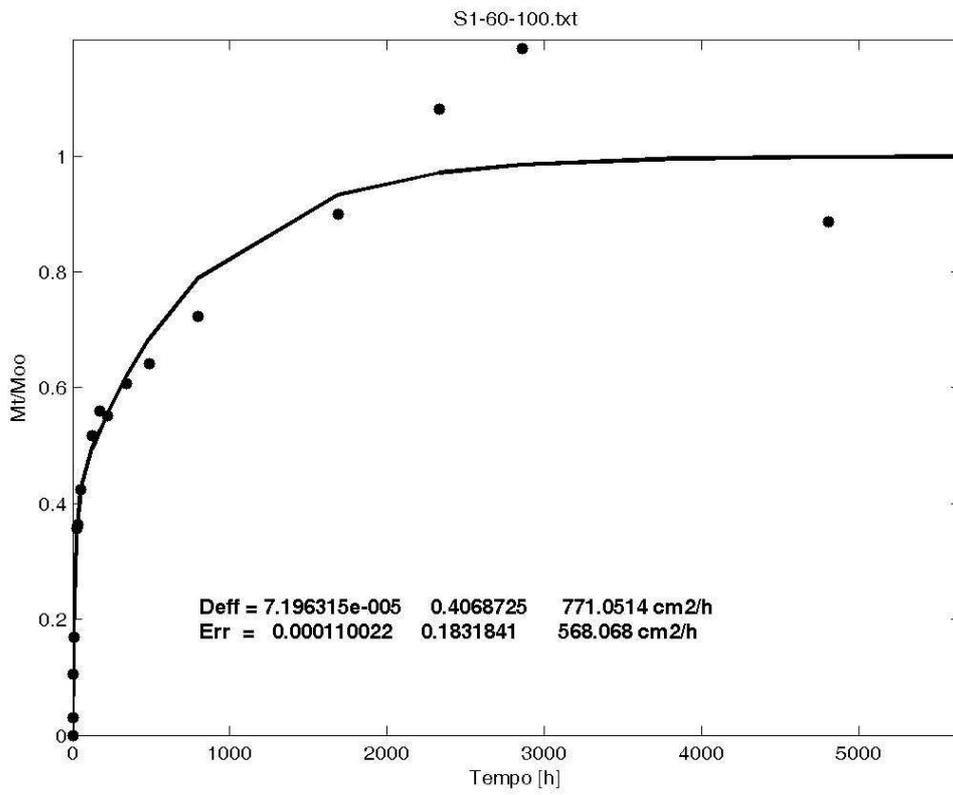
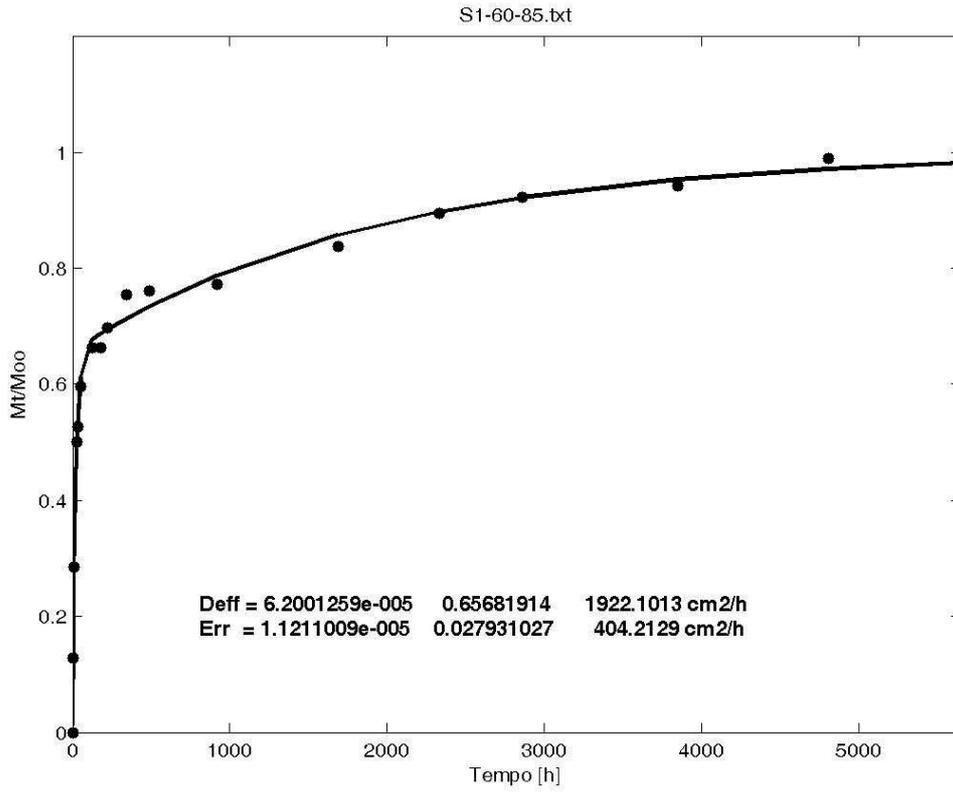
F-P6±45°-40-100.txt



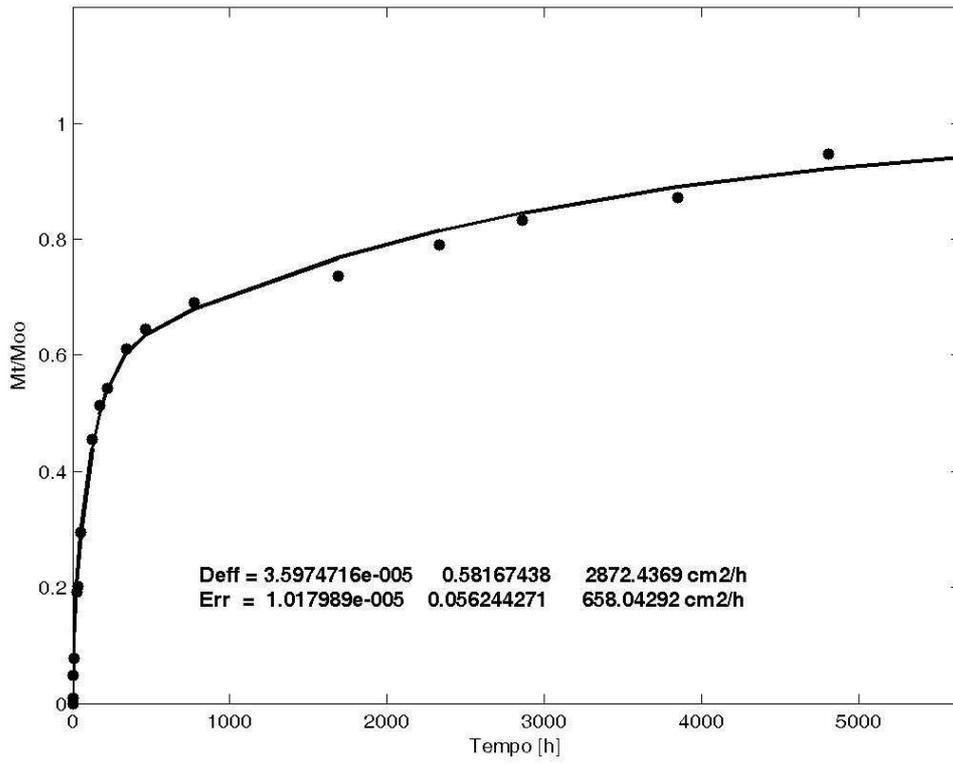
PROVE 60°C



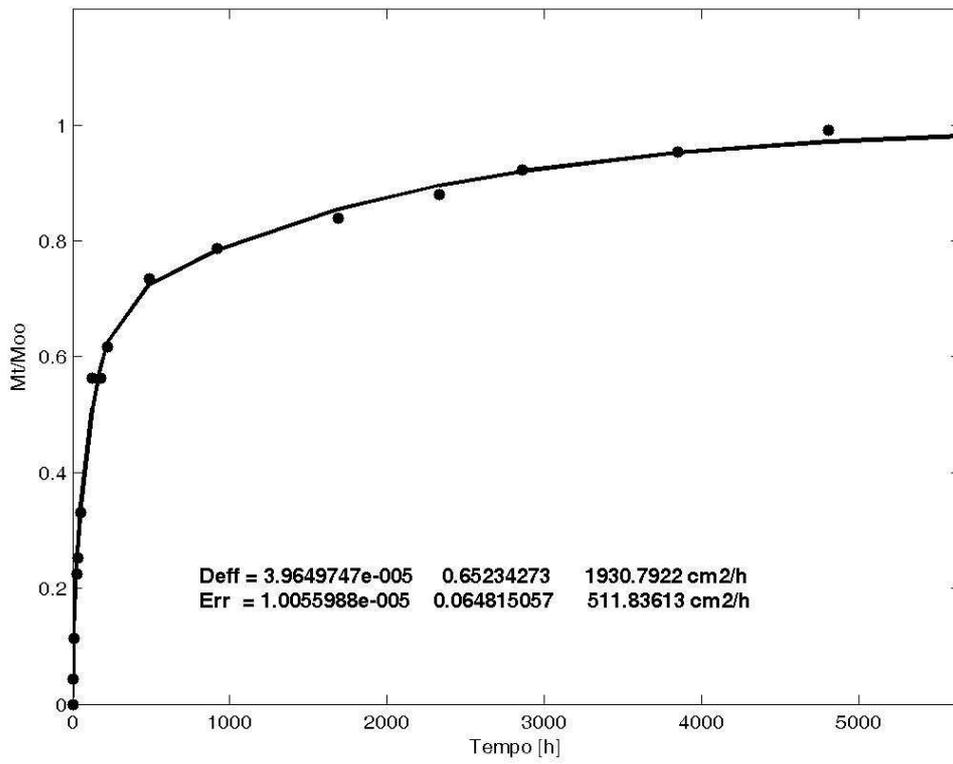


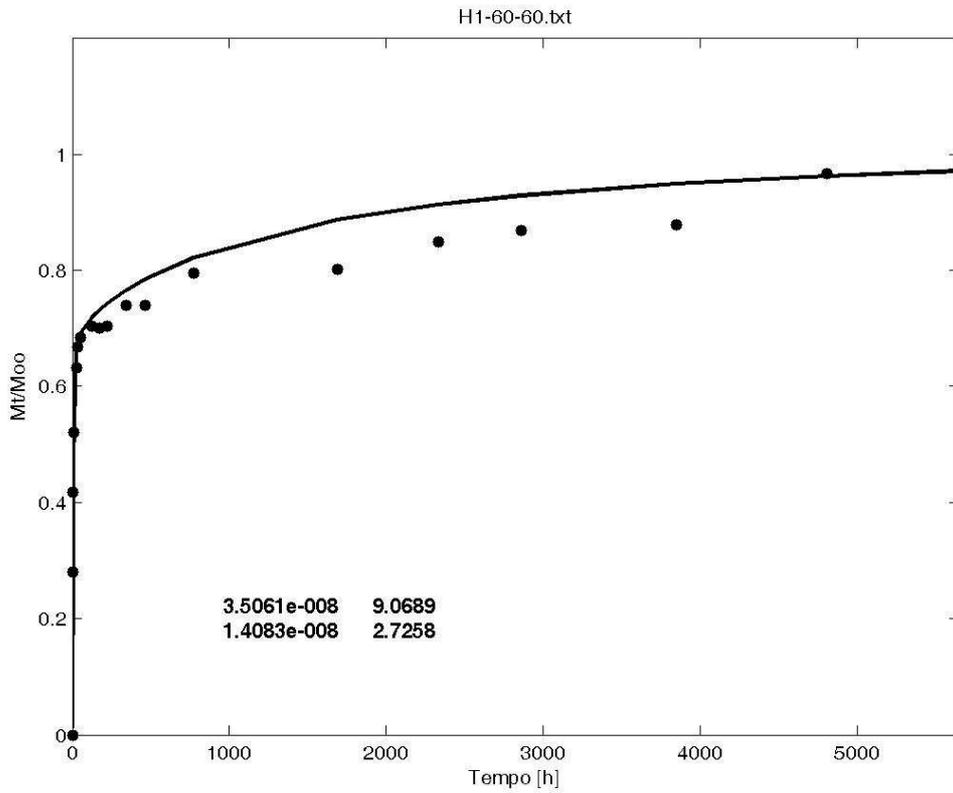
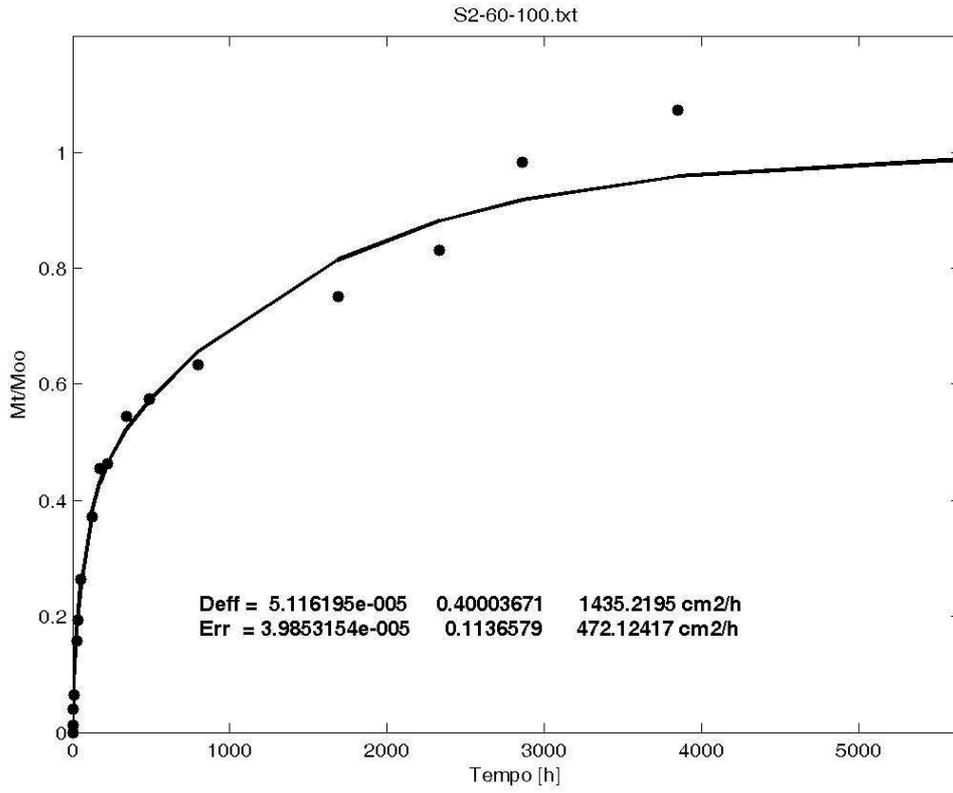


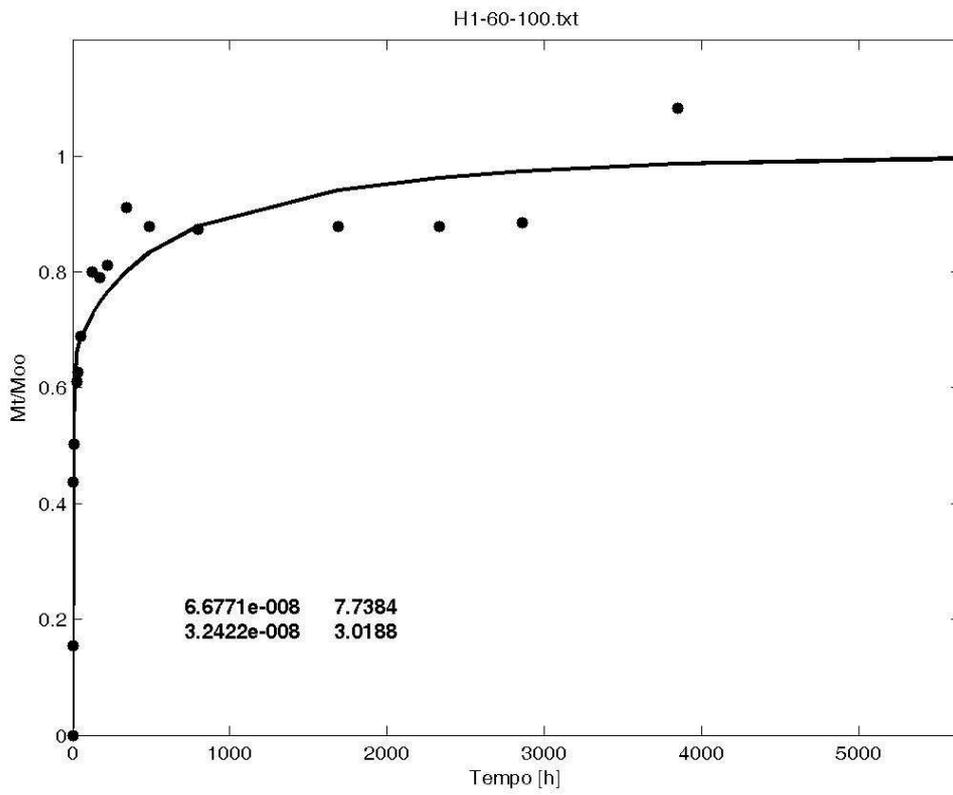
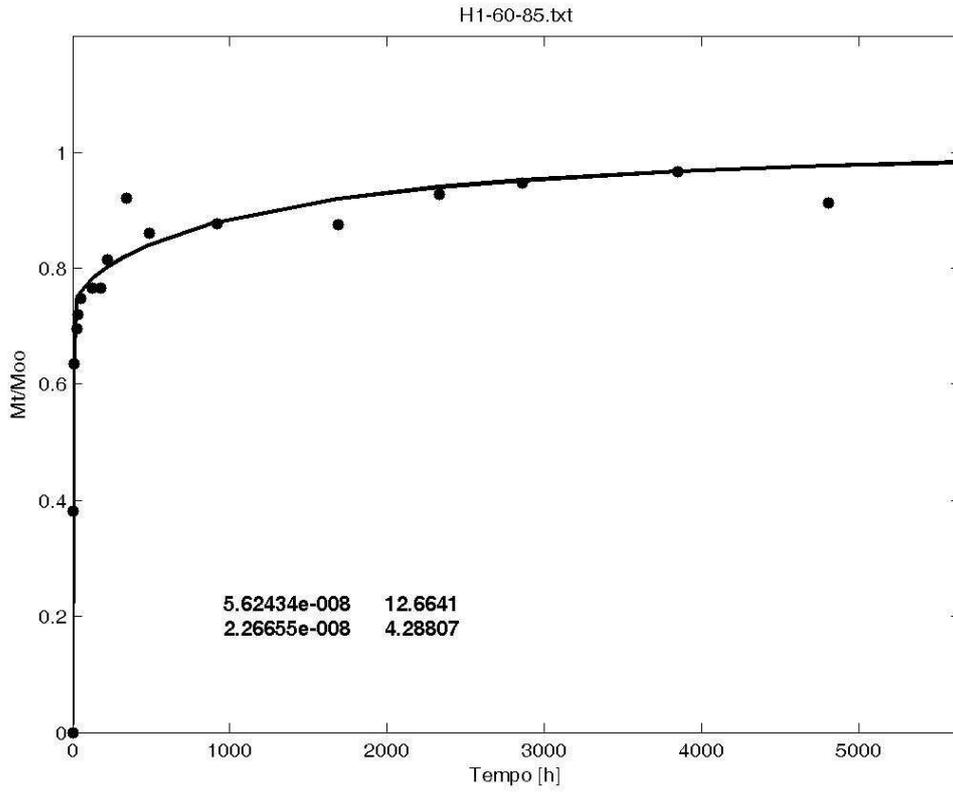
S2-60-60.txt

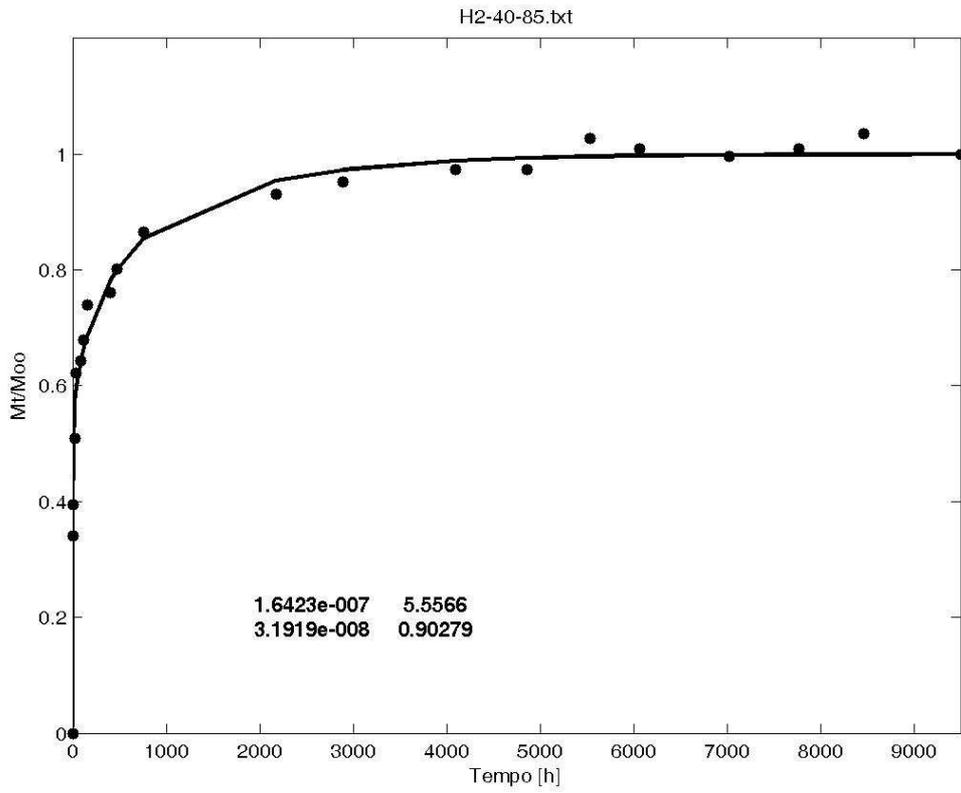
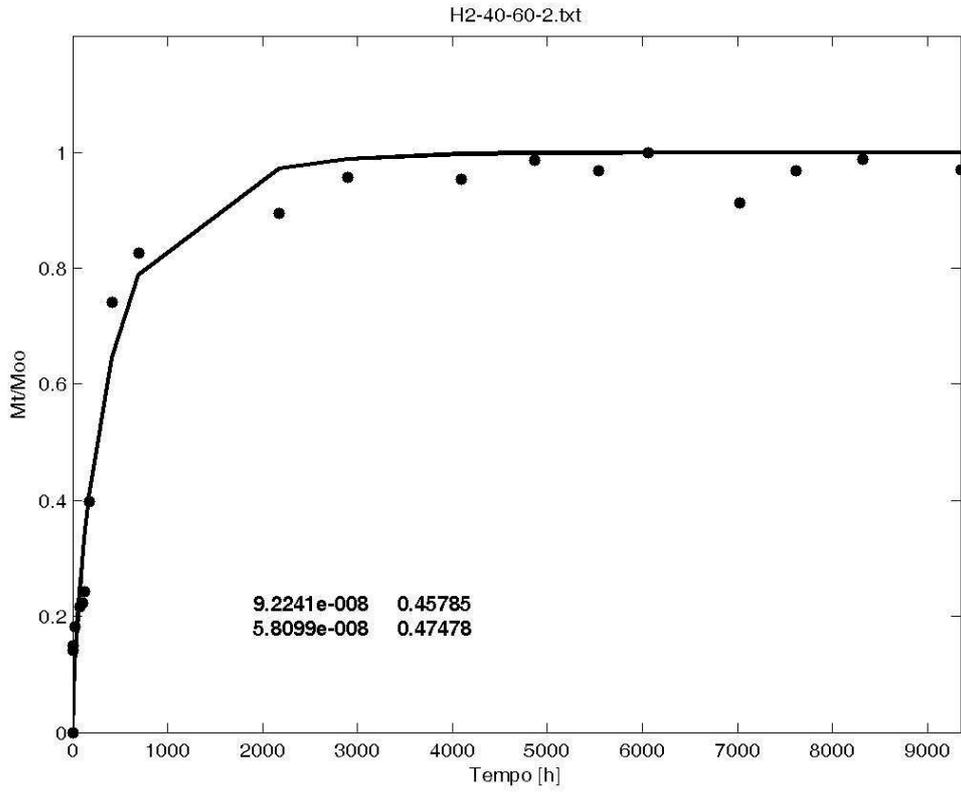


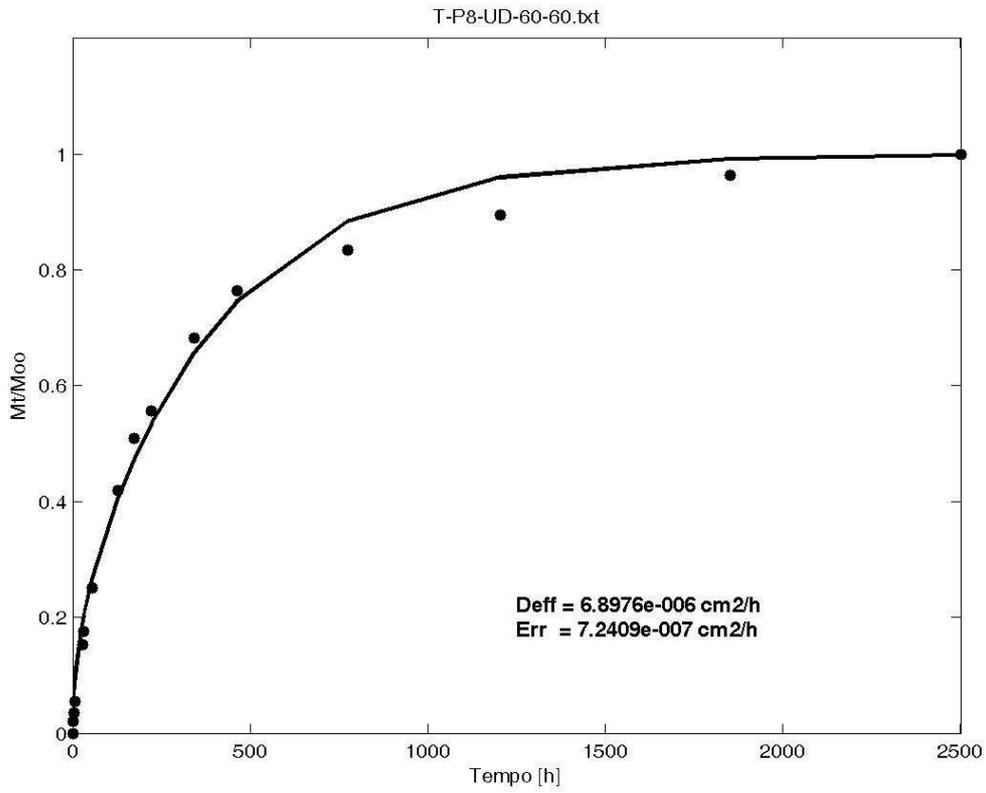
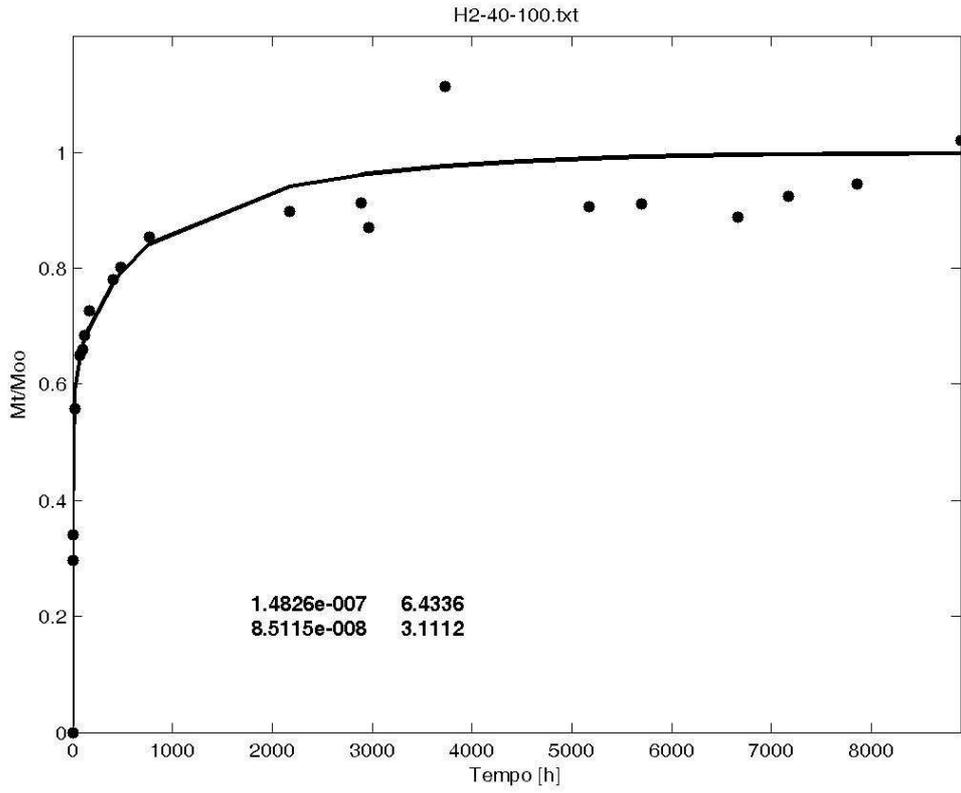
S2-60-85.txt

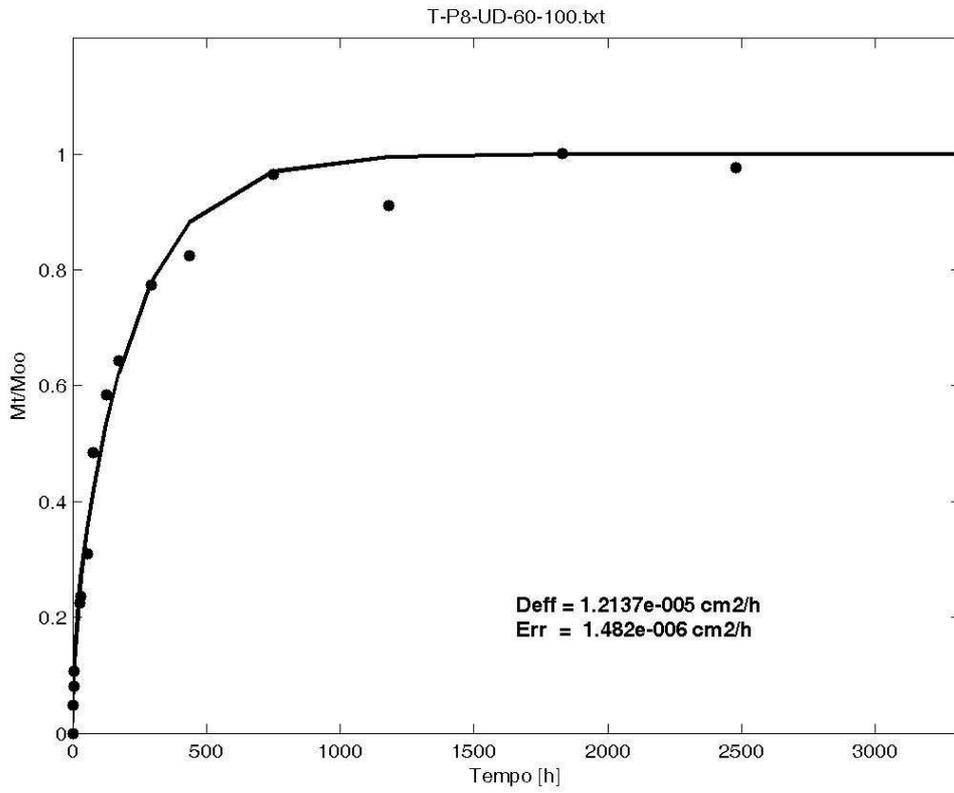
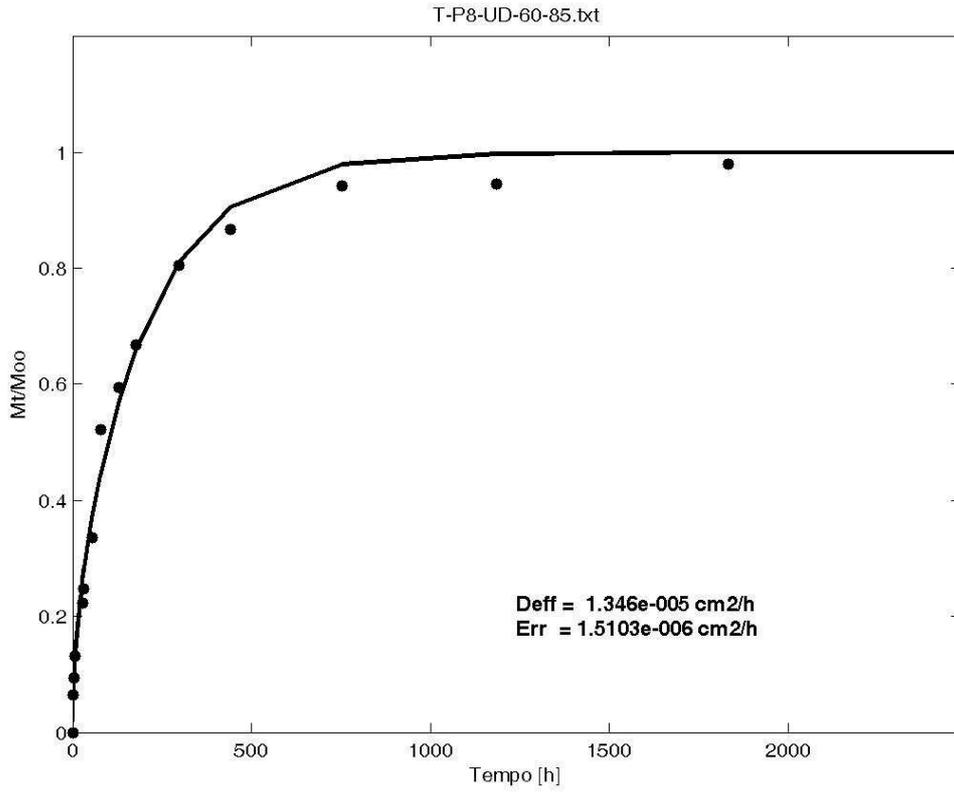


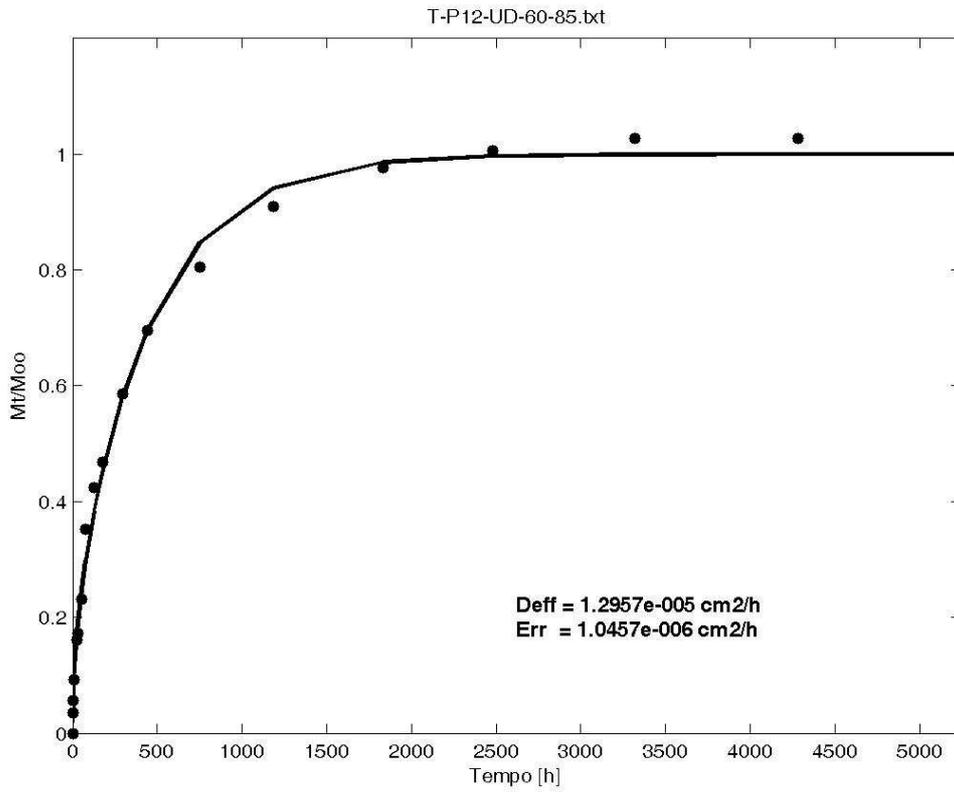
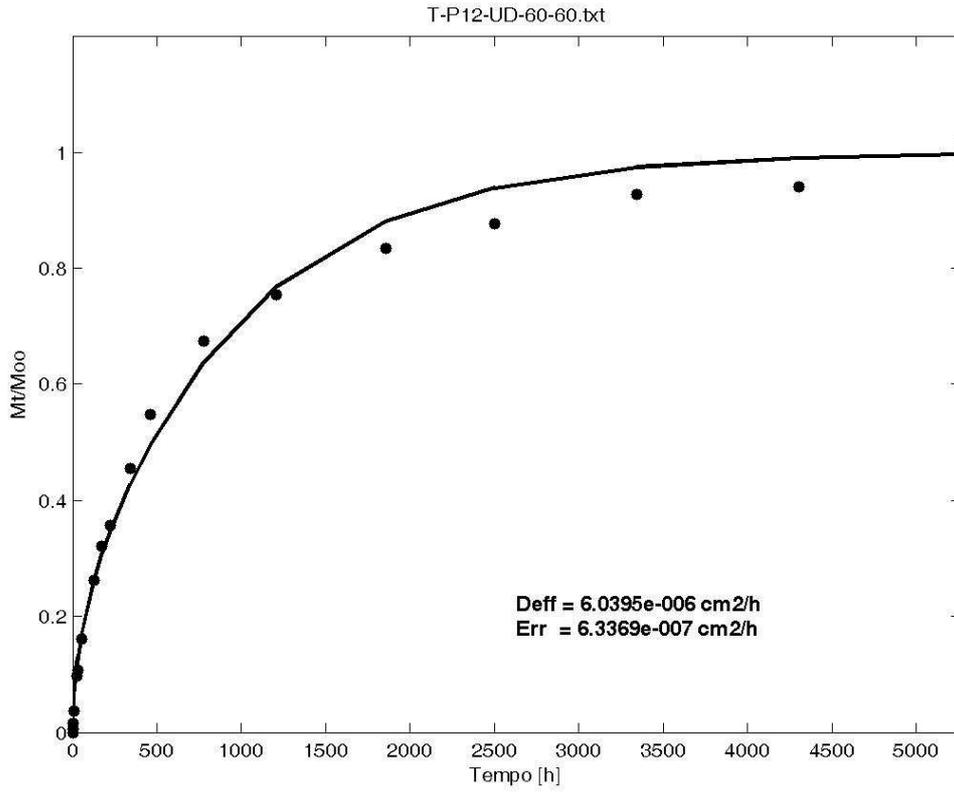


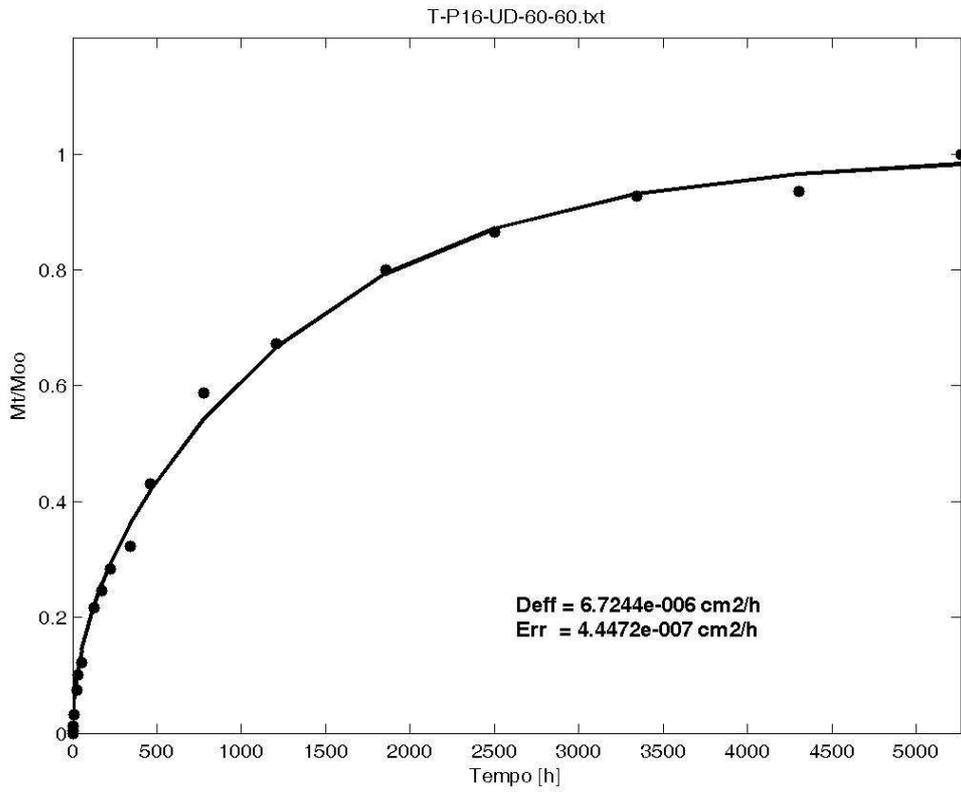
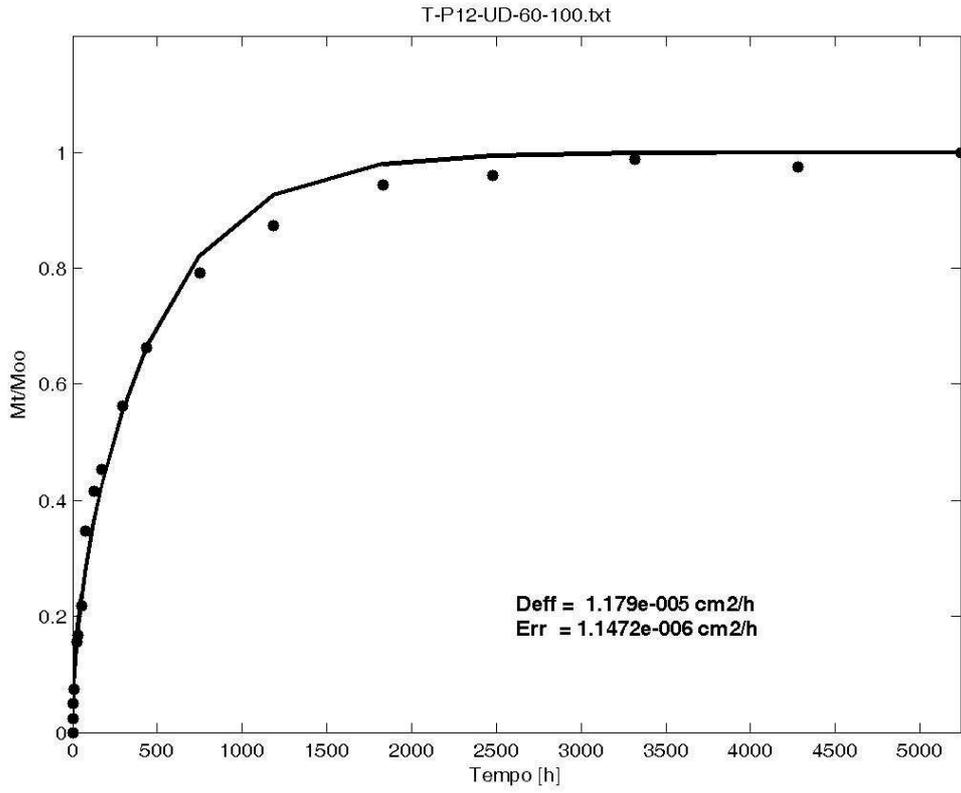


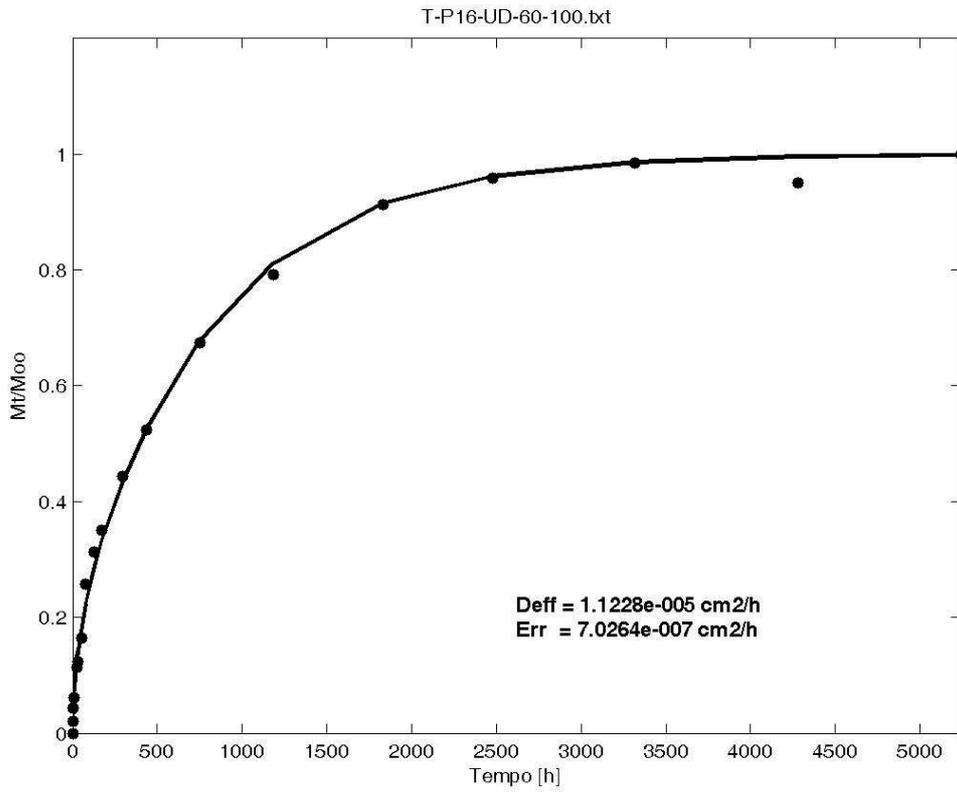
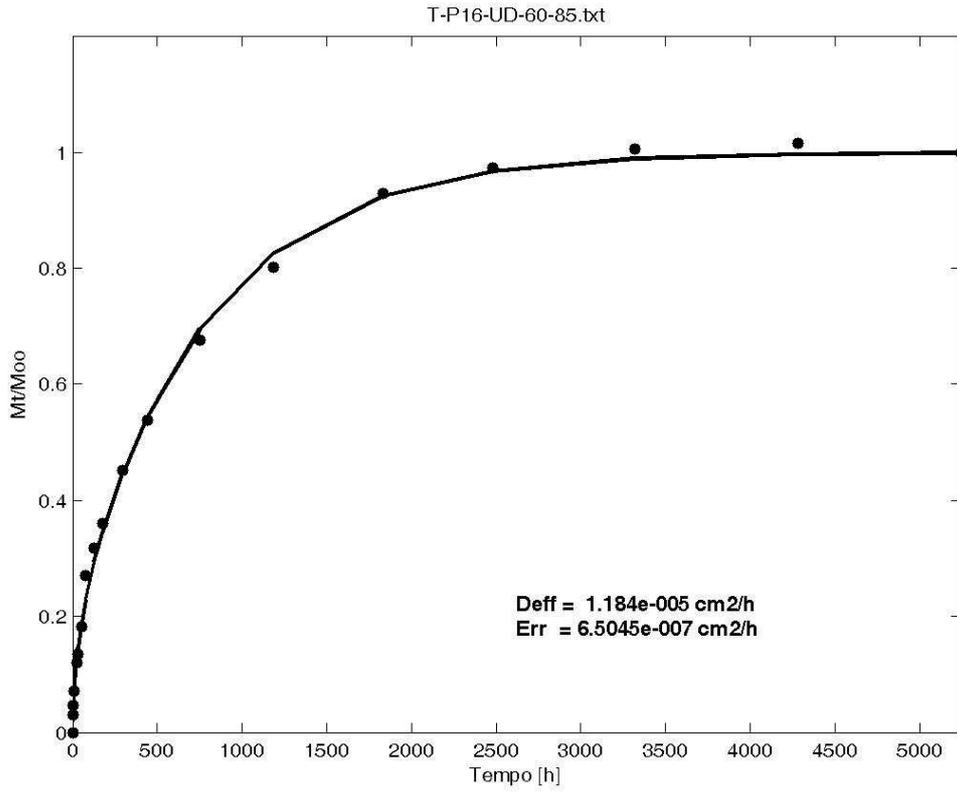


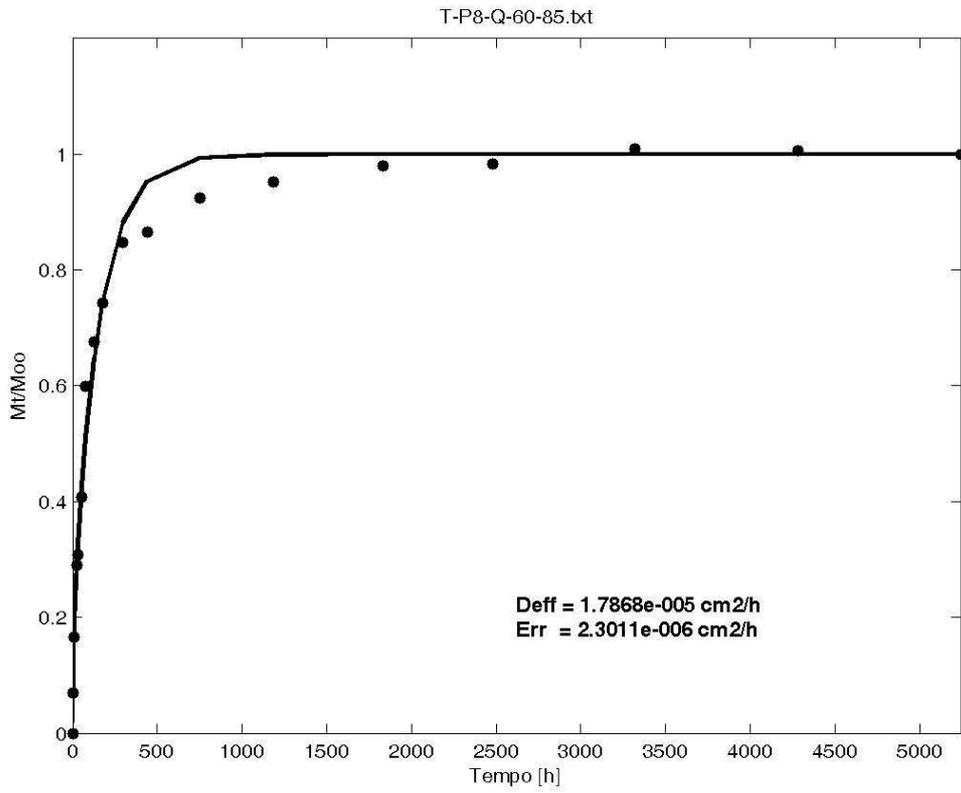
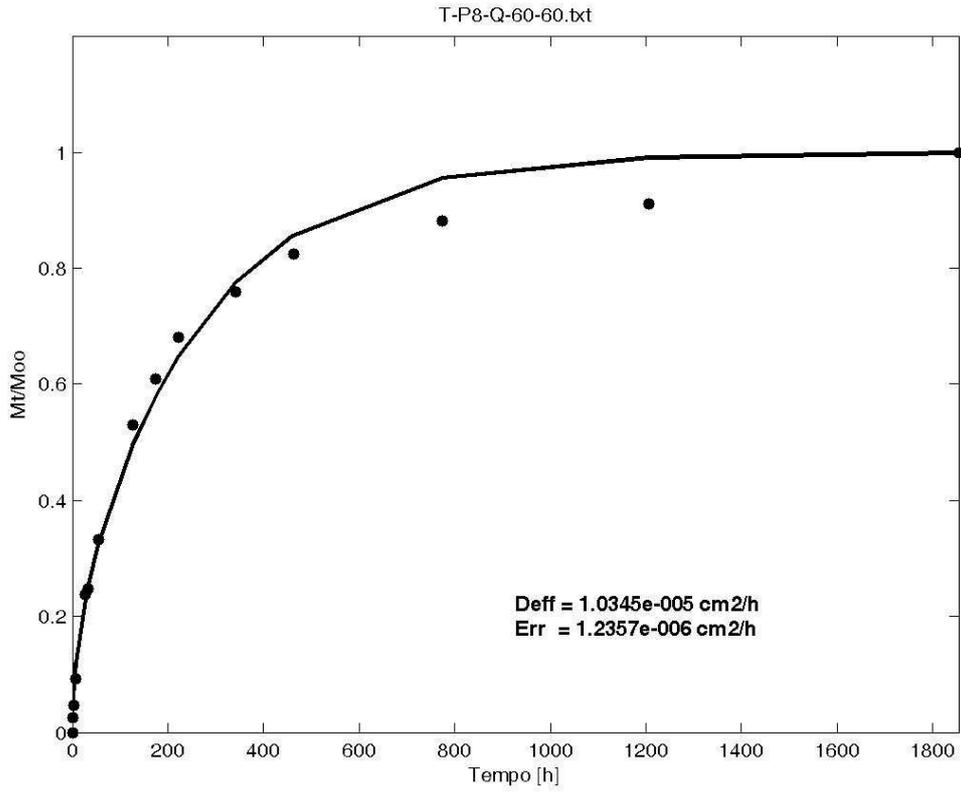


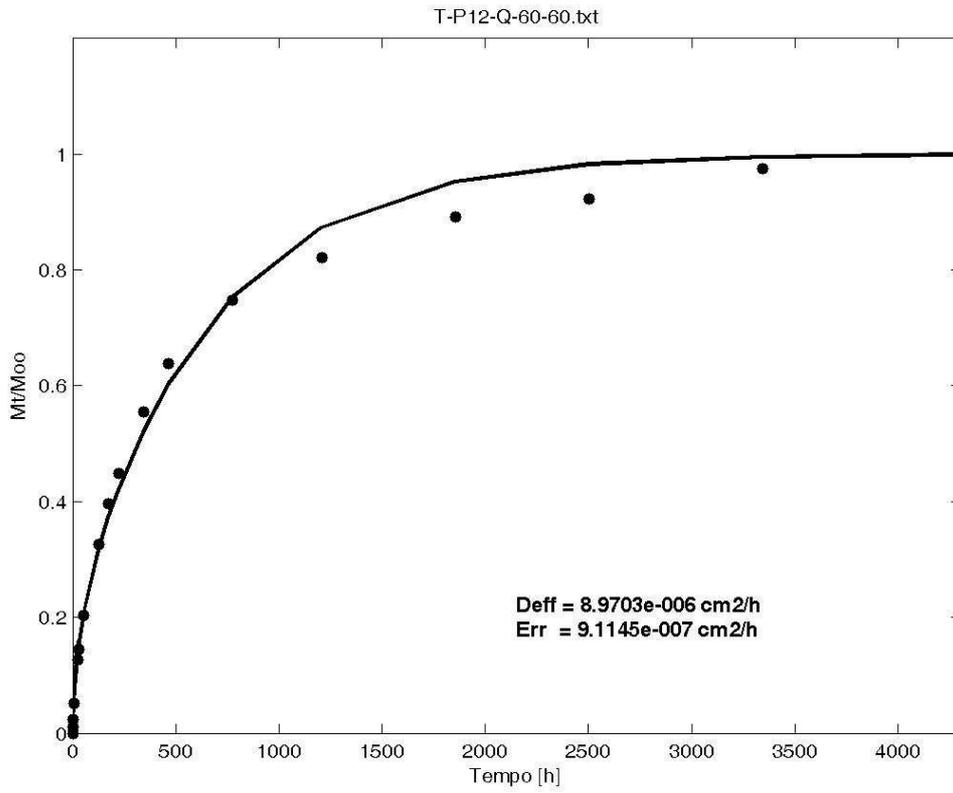
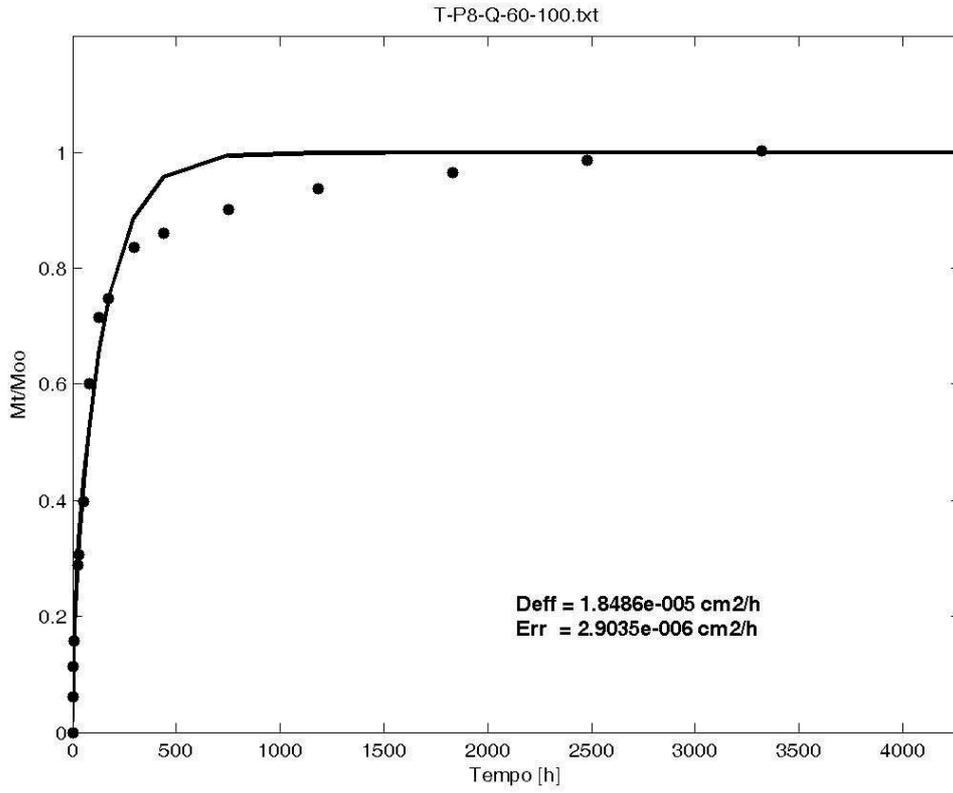


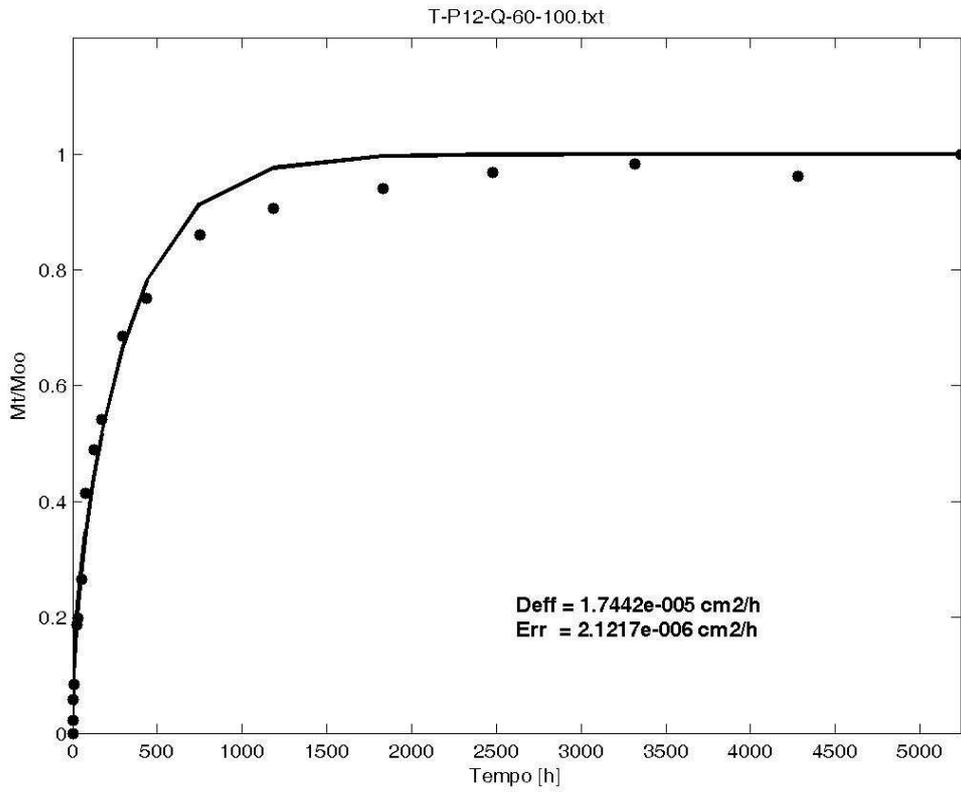
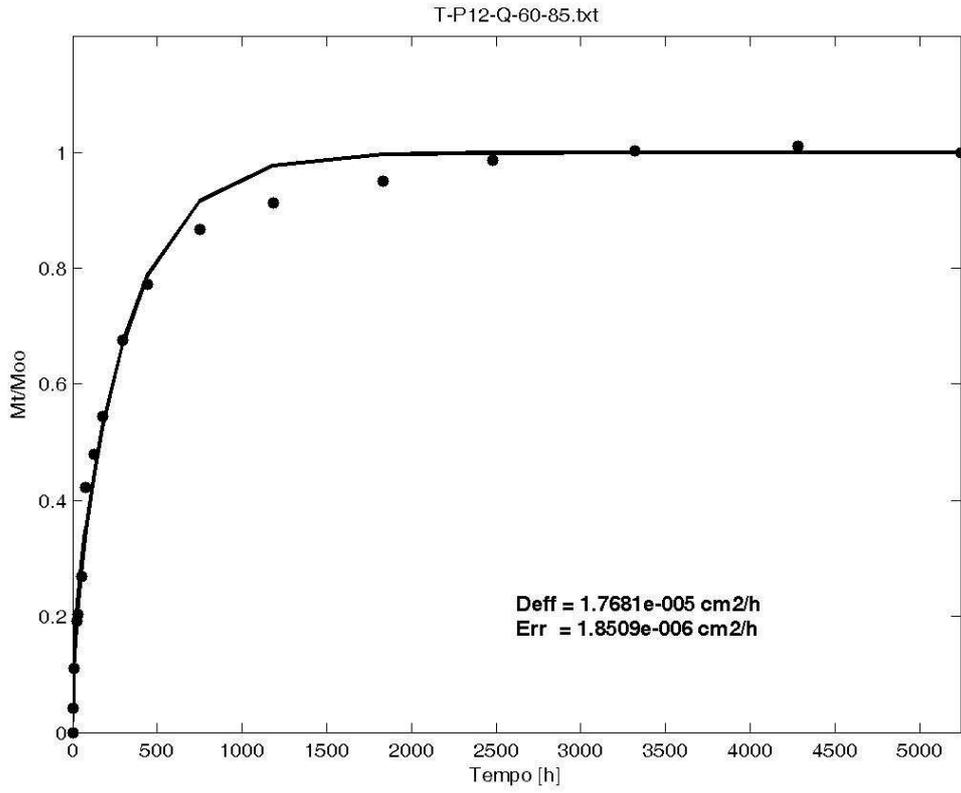


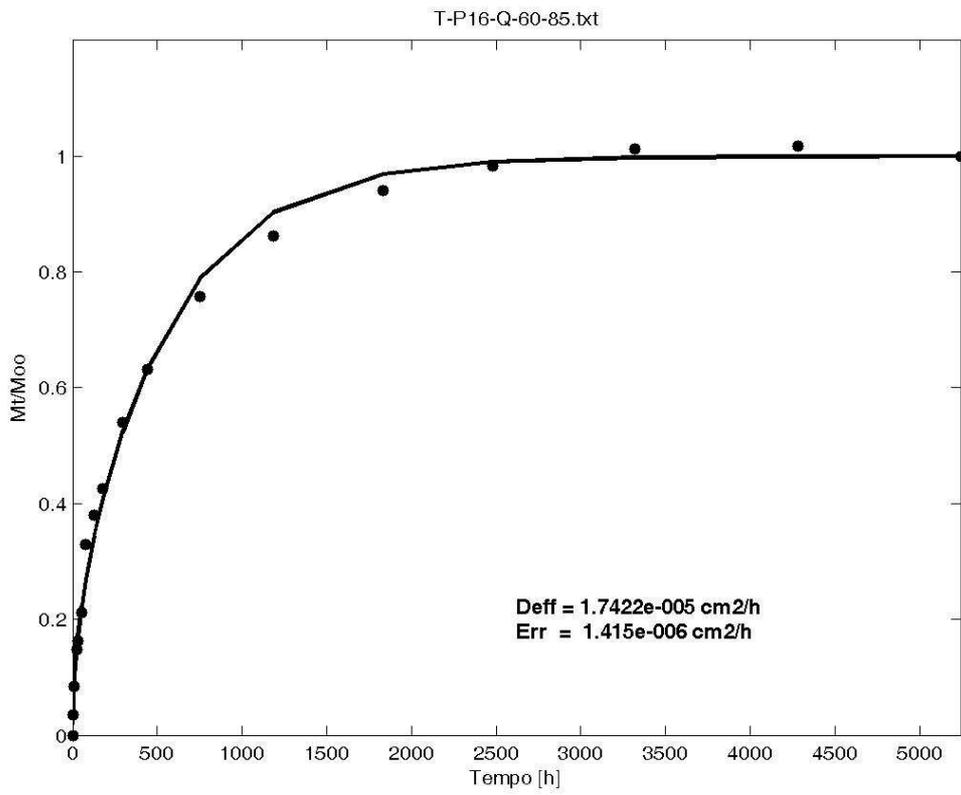
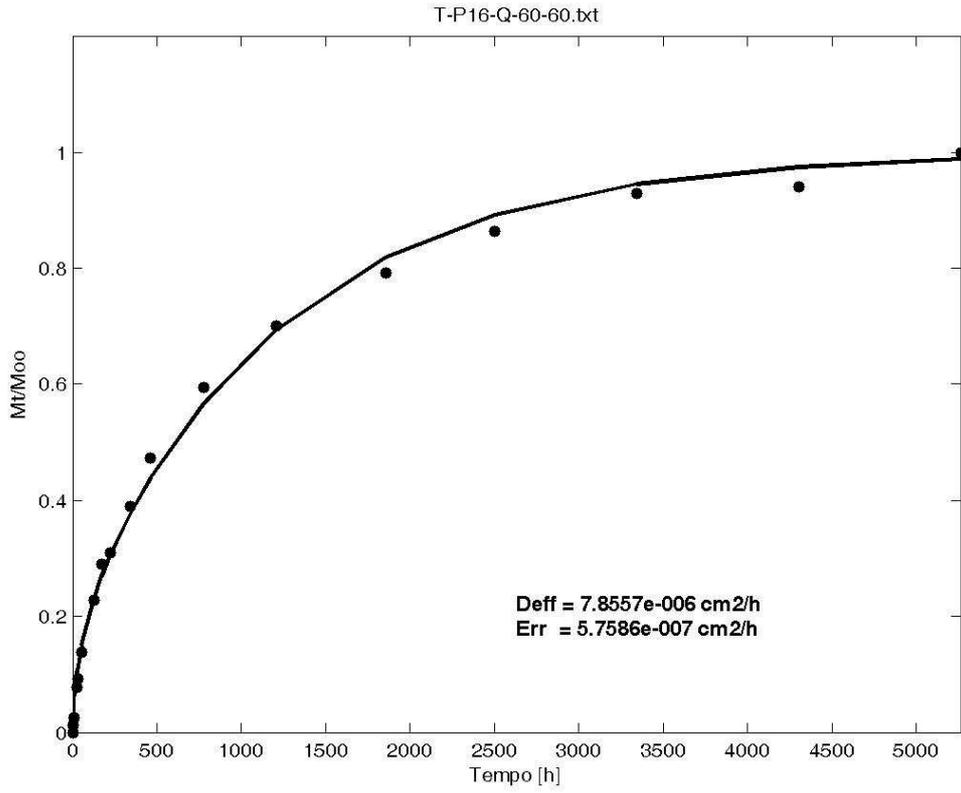


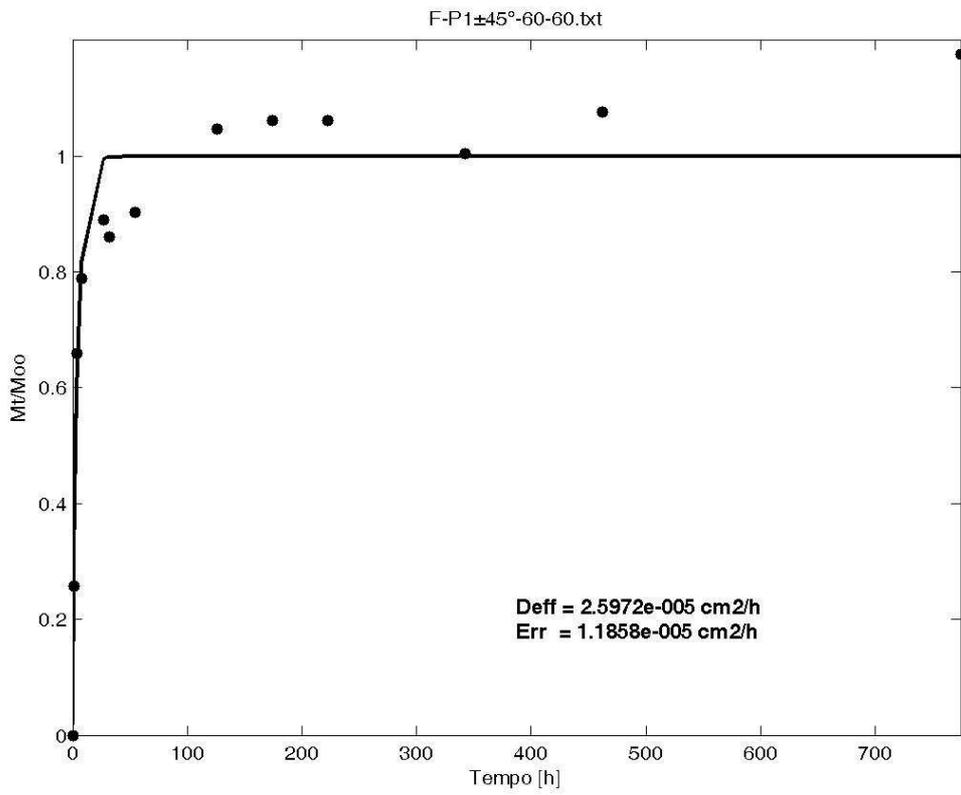
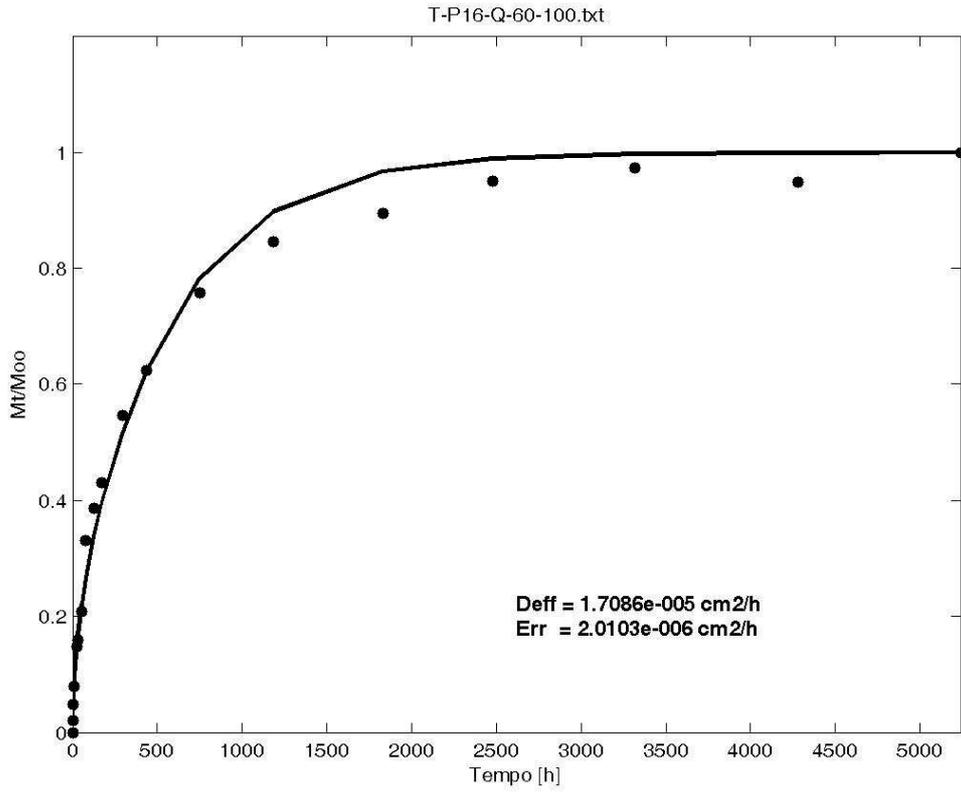


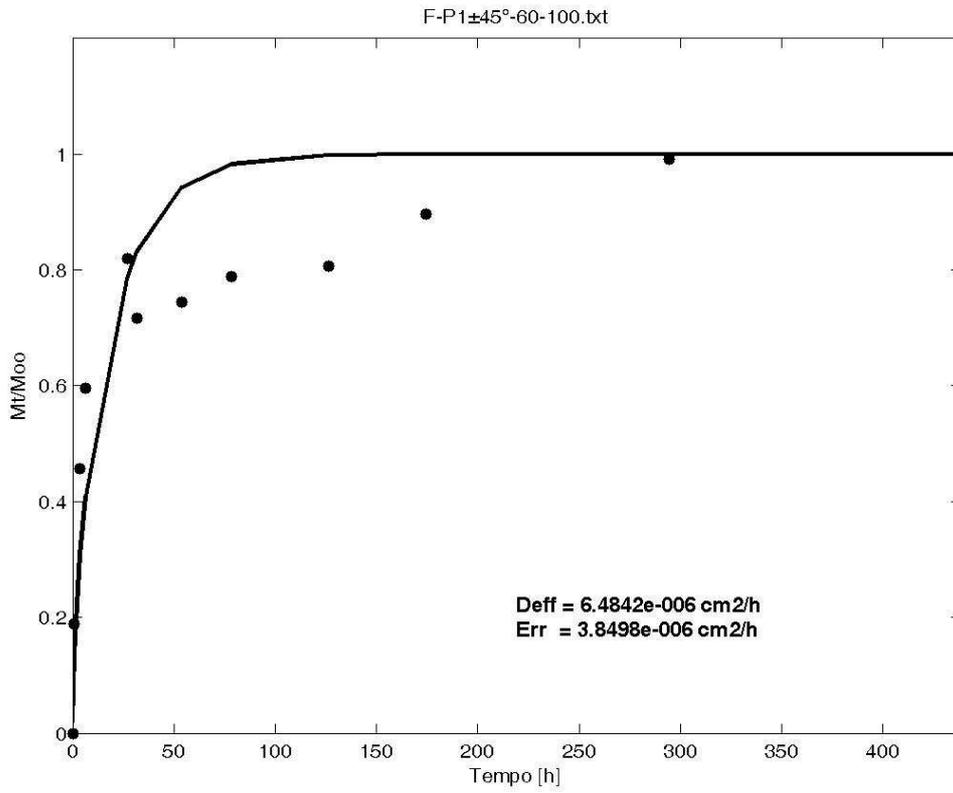
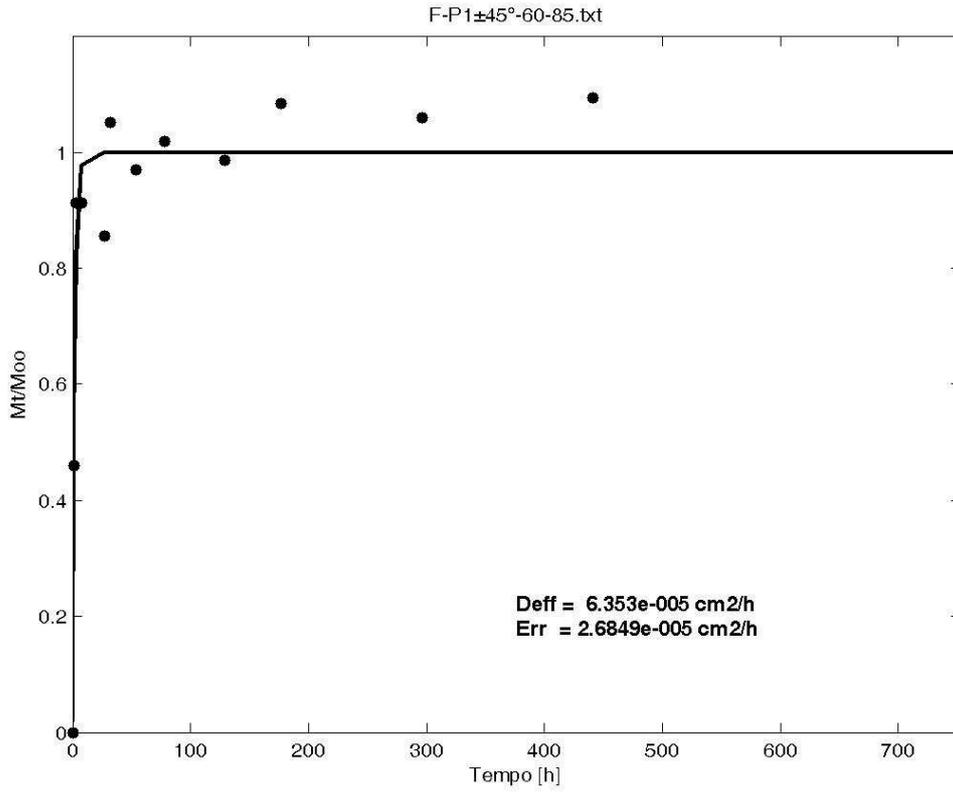


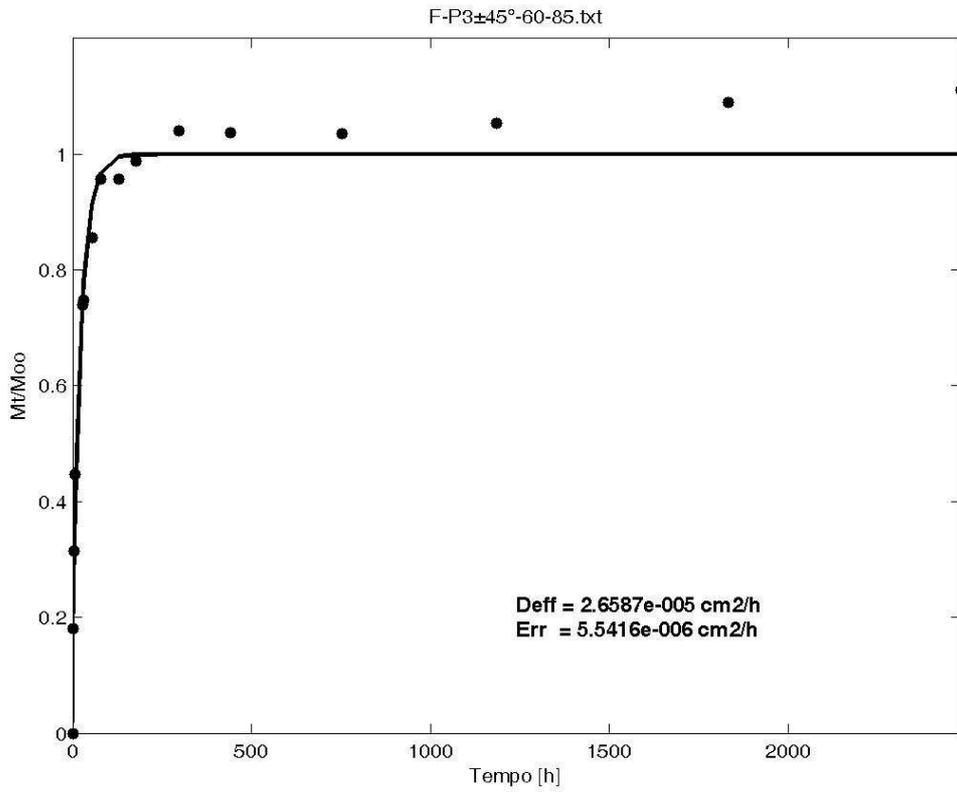
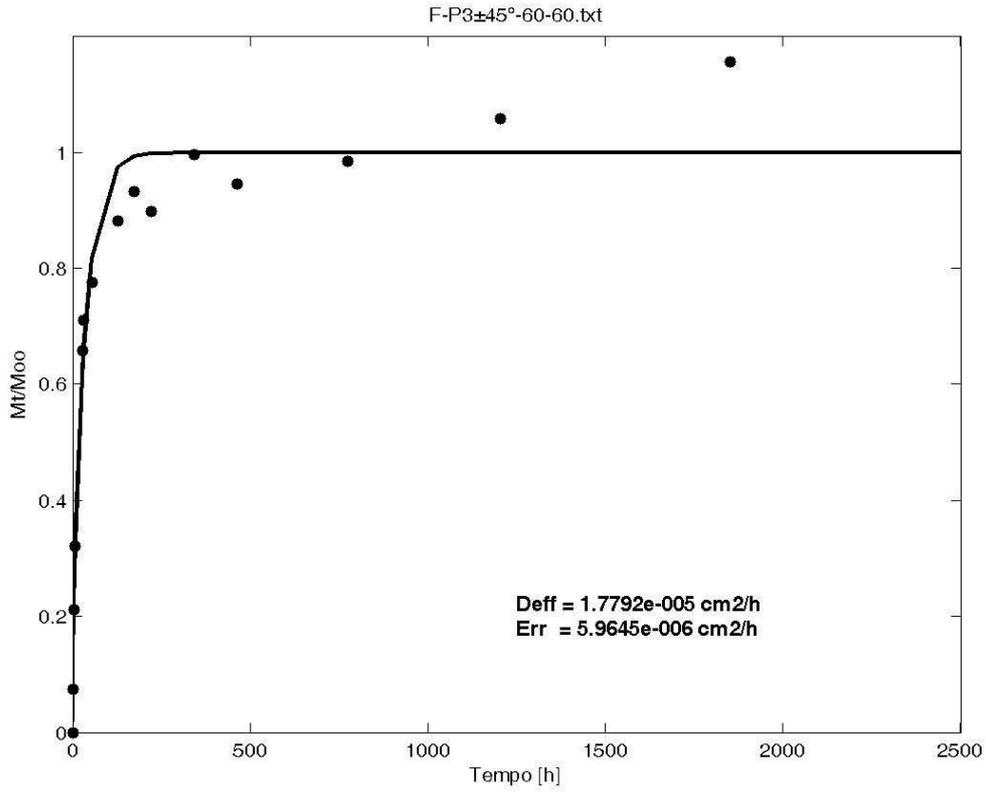


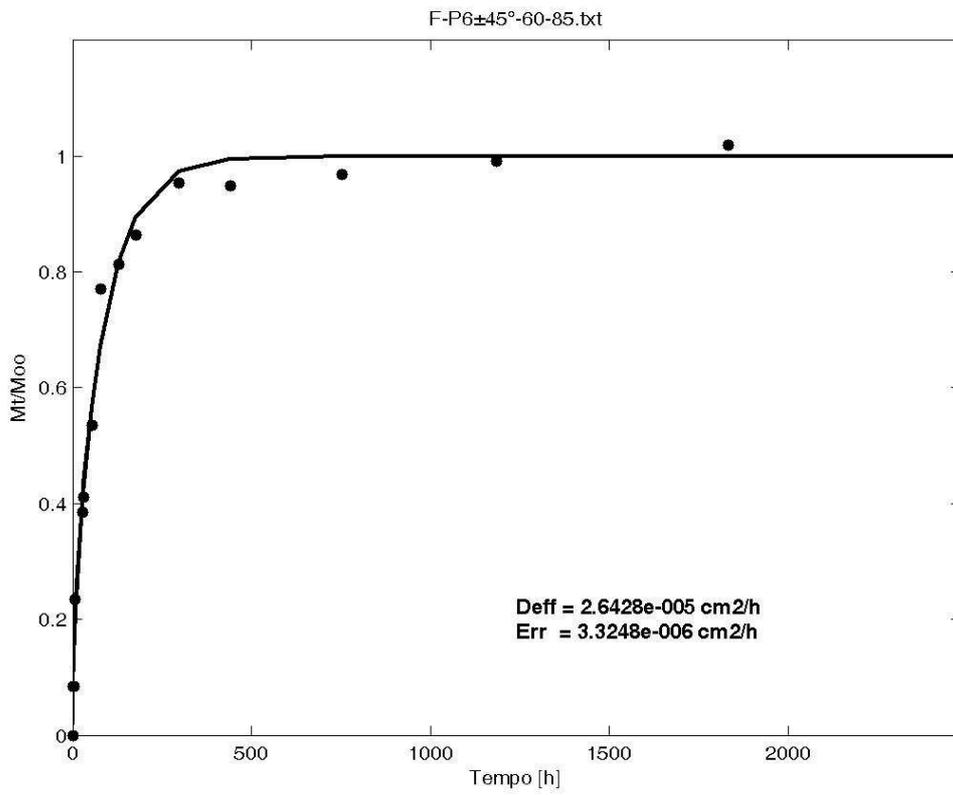
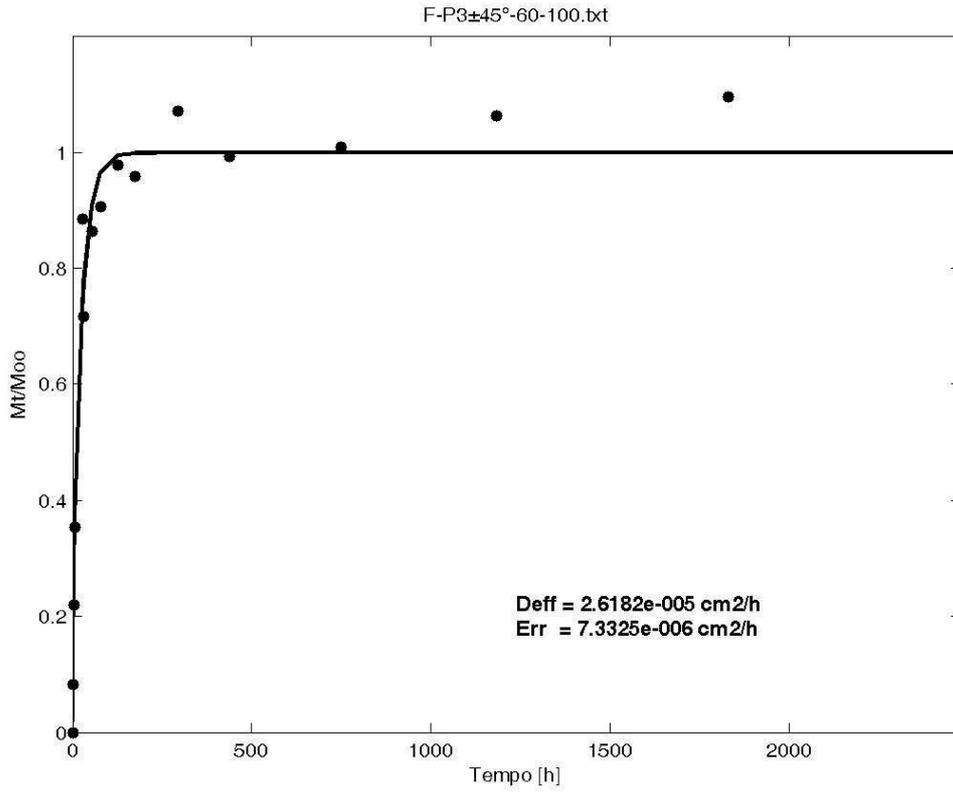


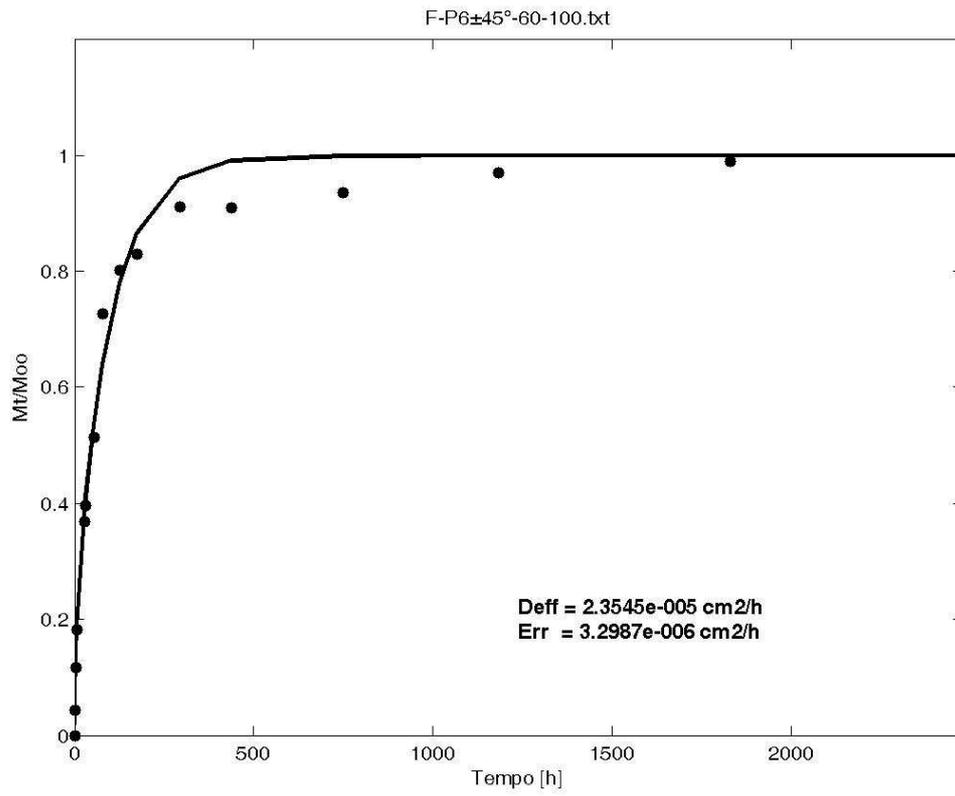




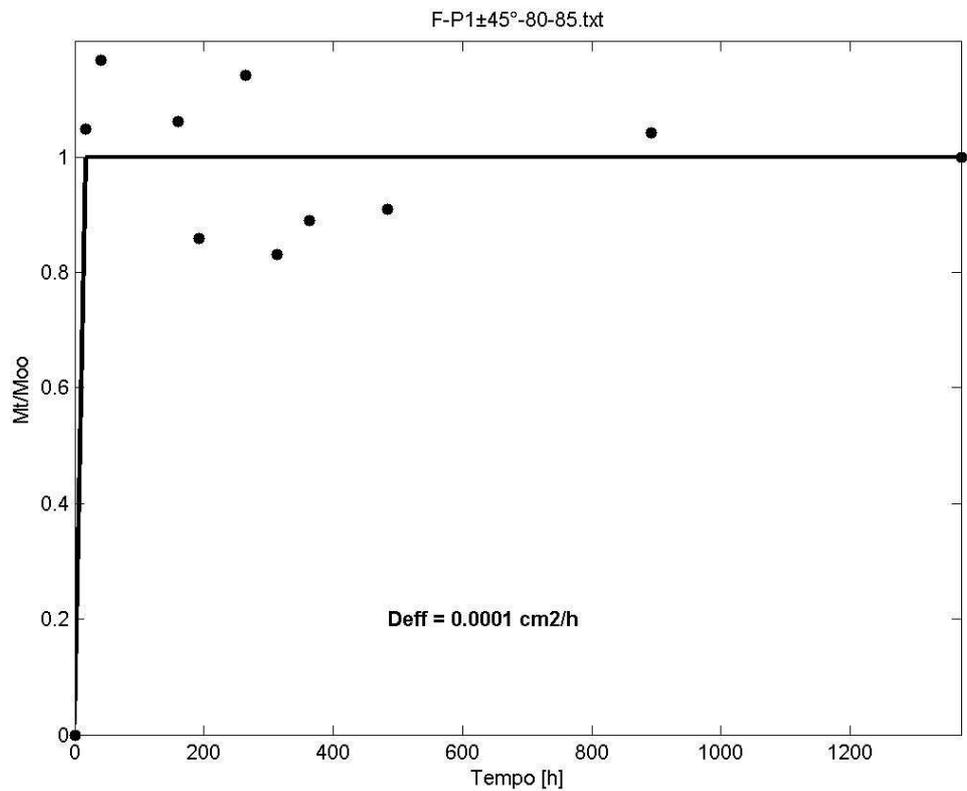
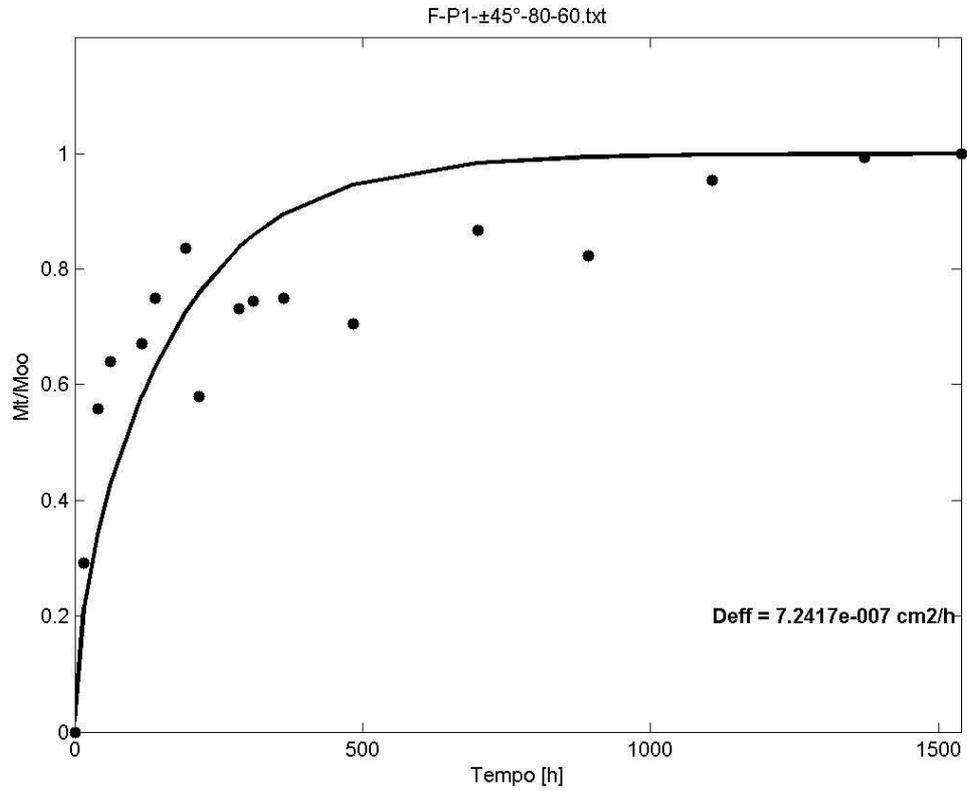


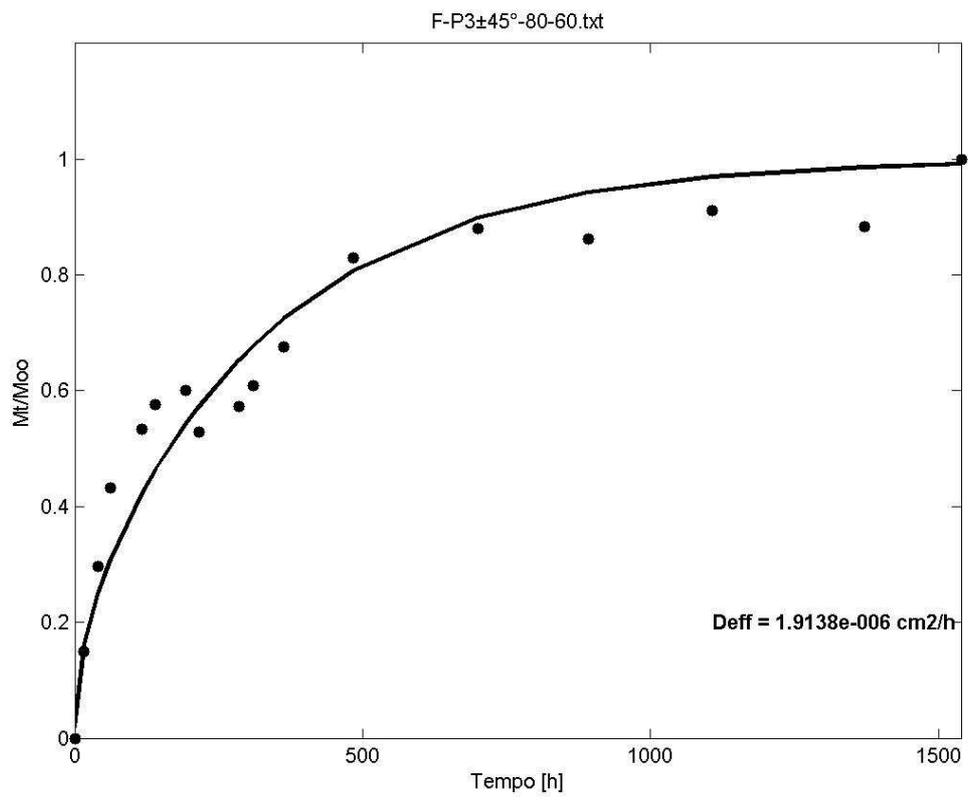
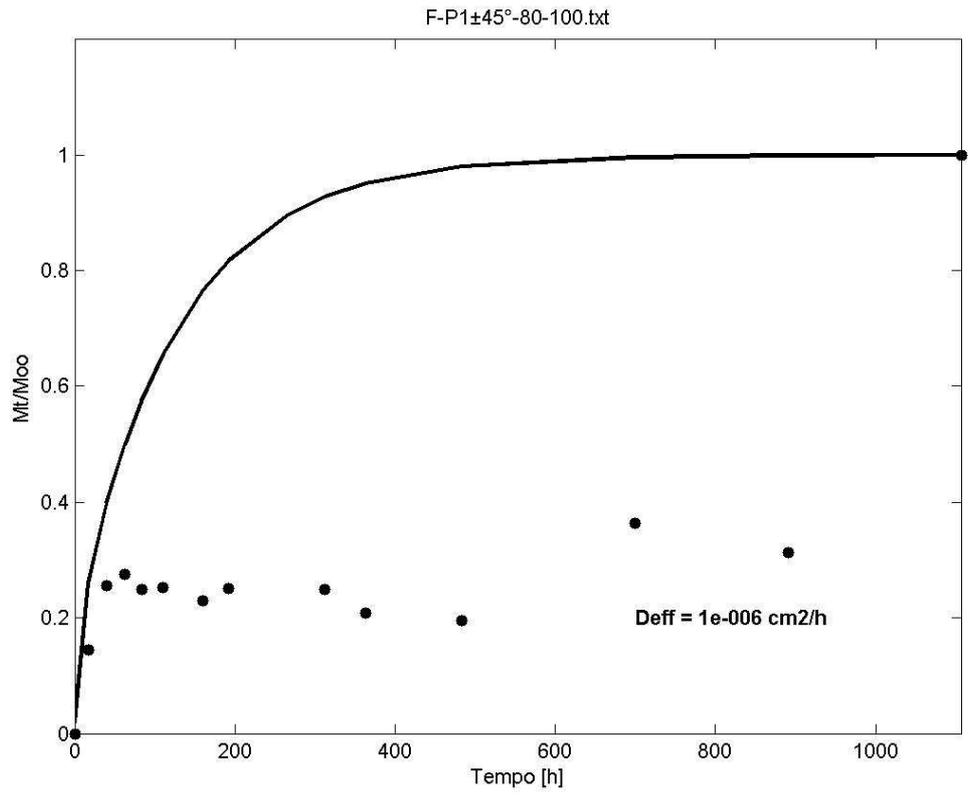


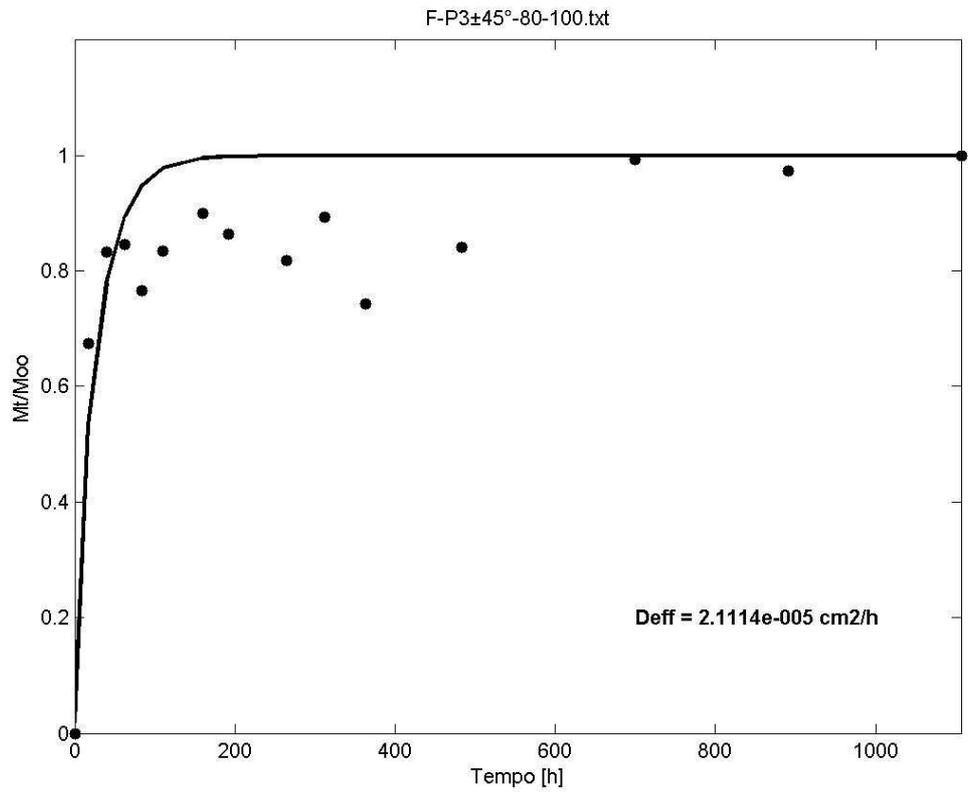
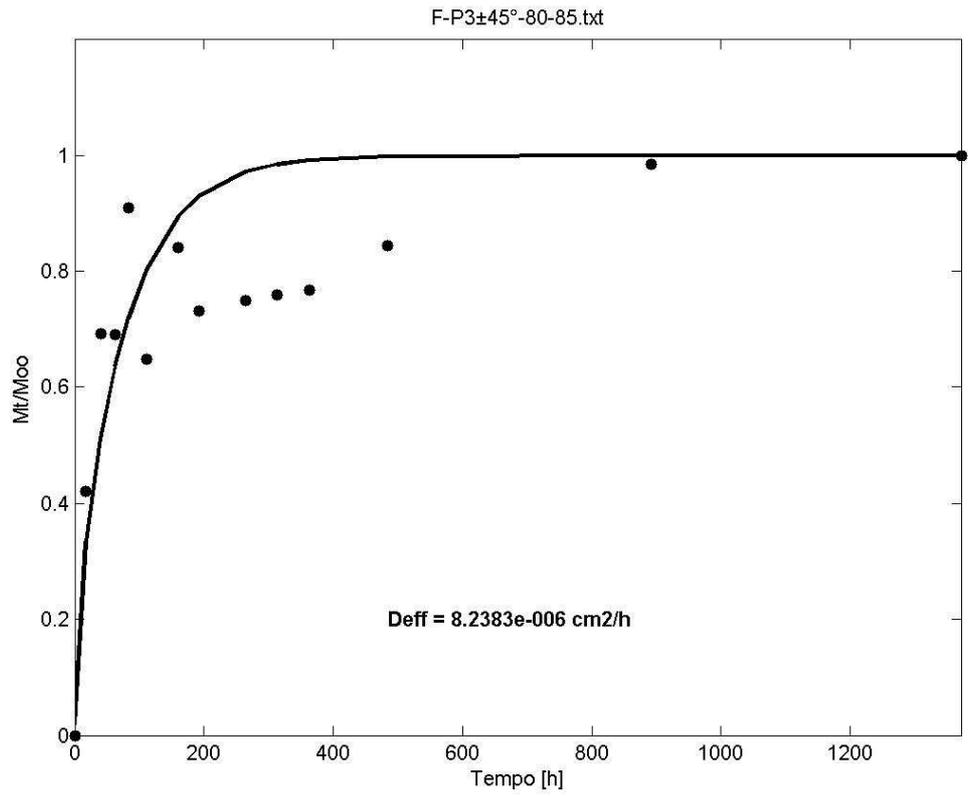


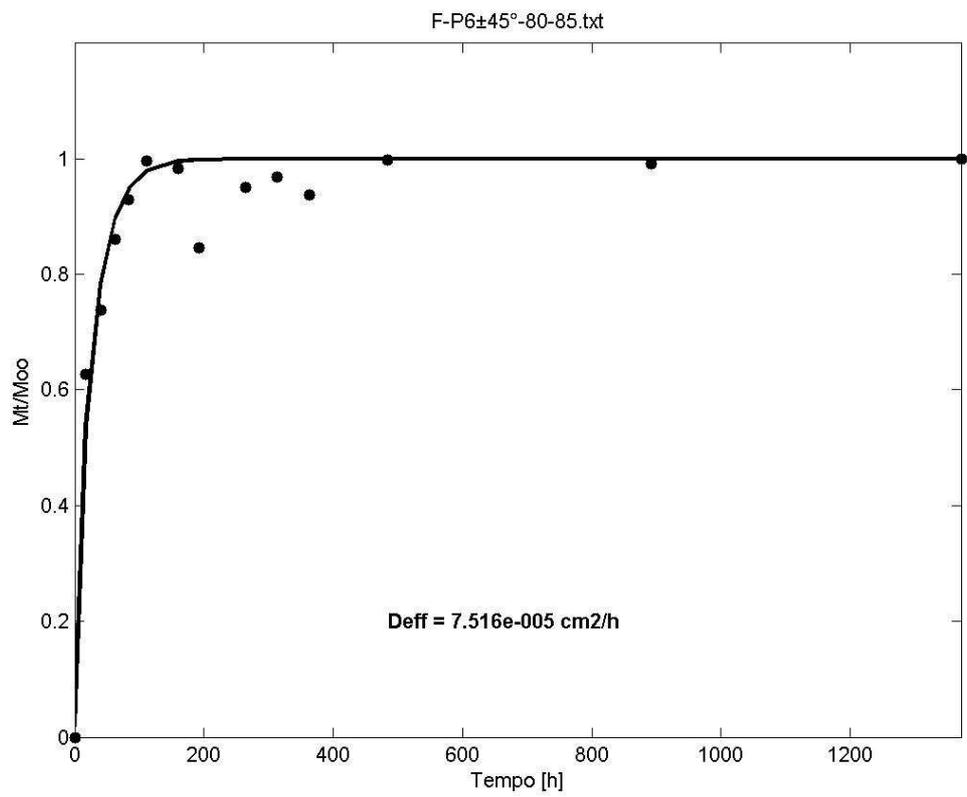
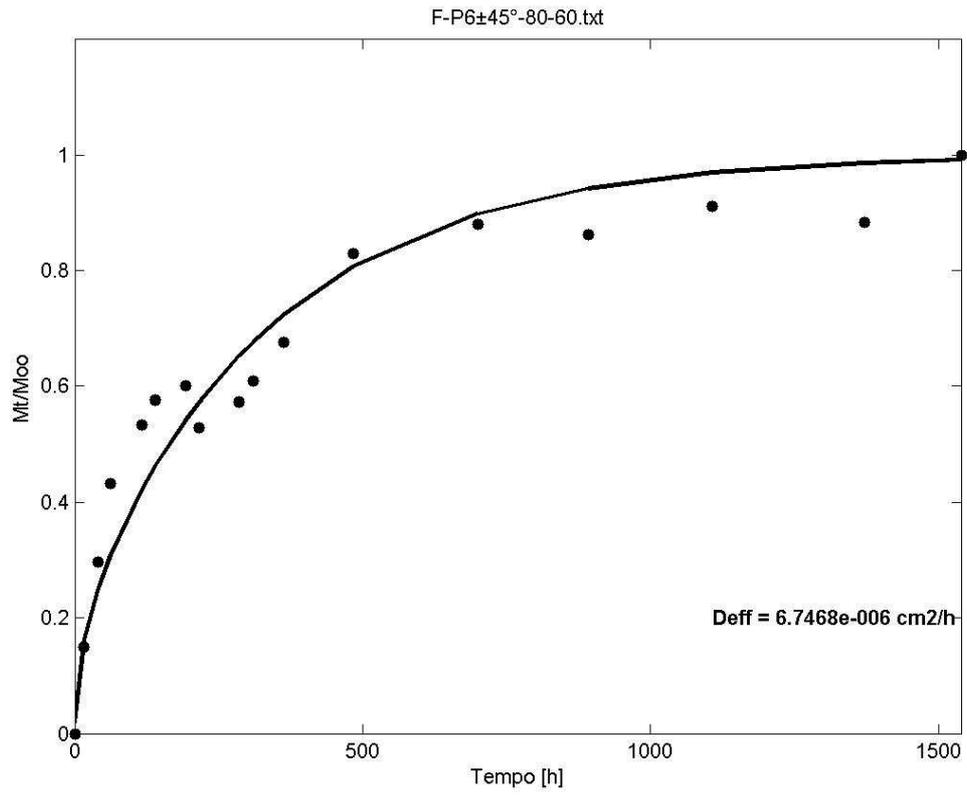


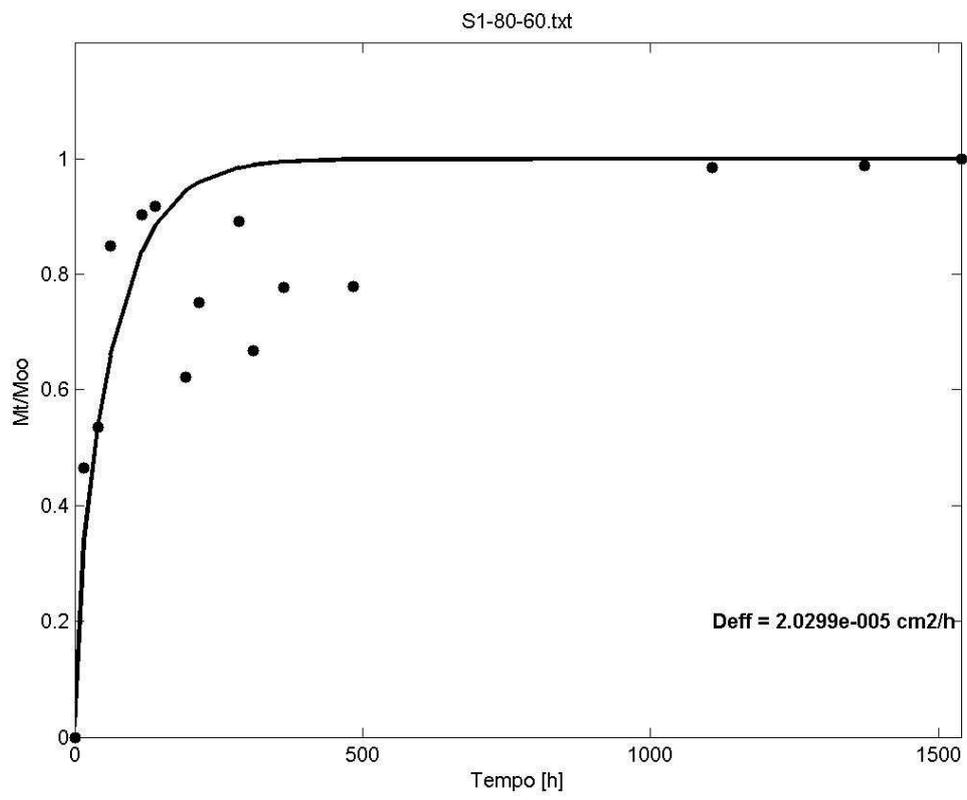
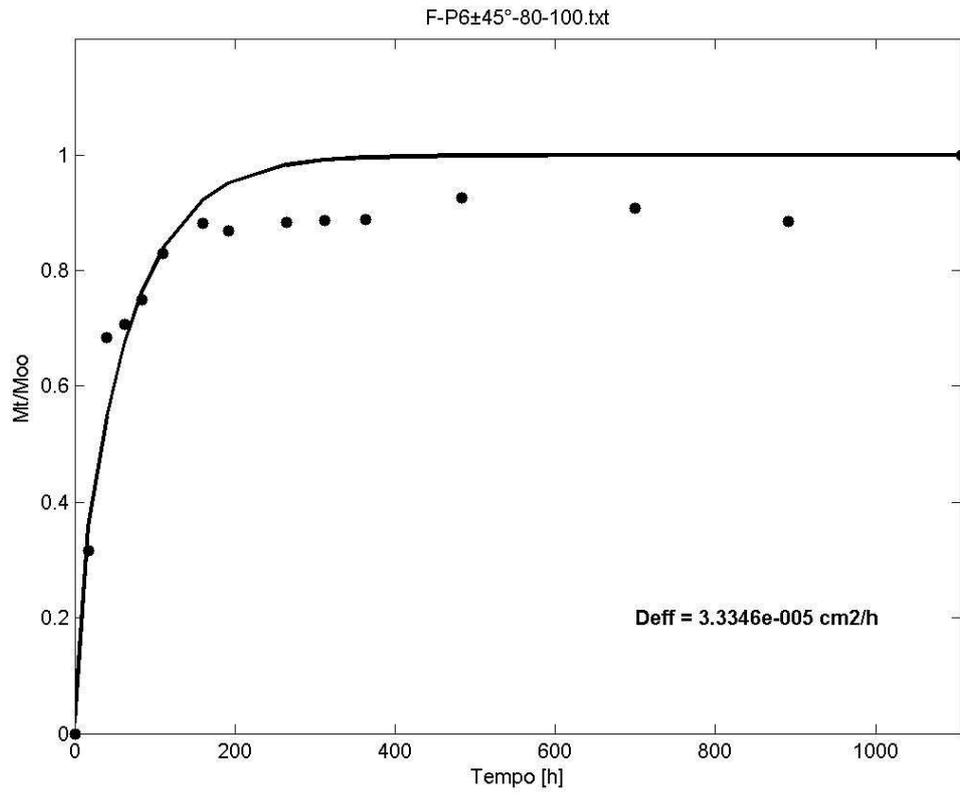
PROVE 80°C

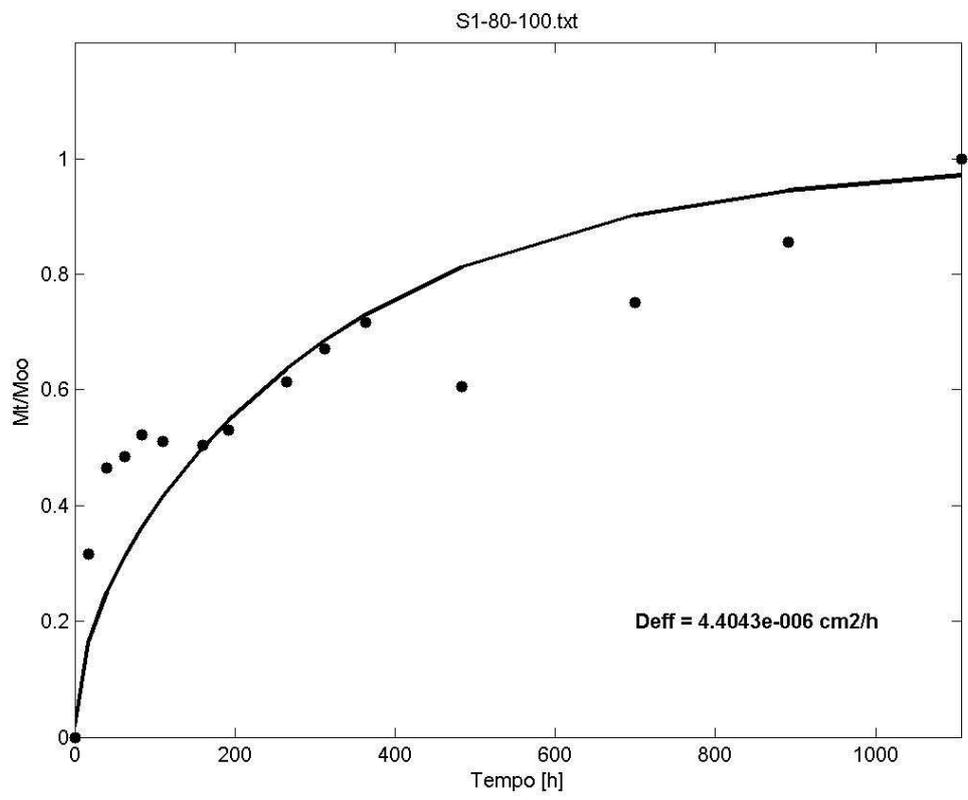
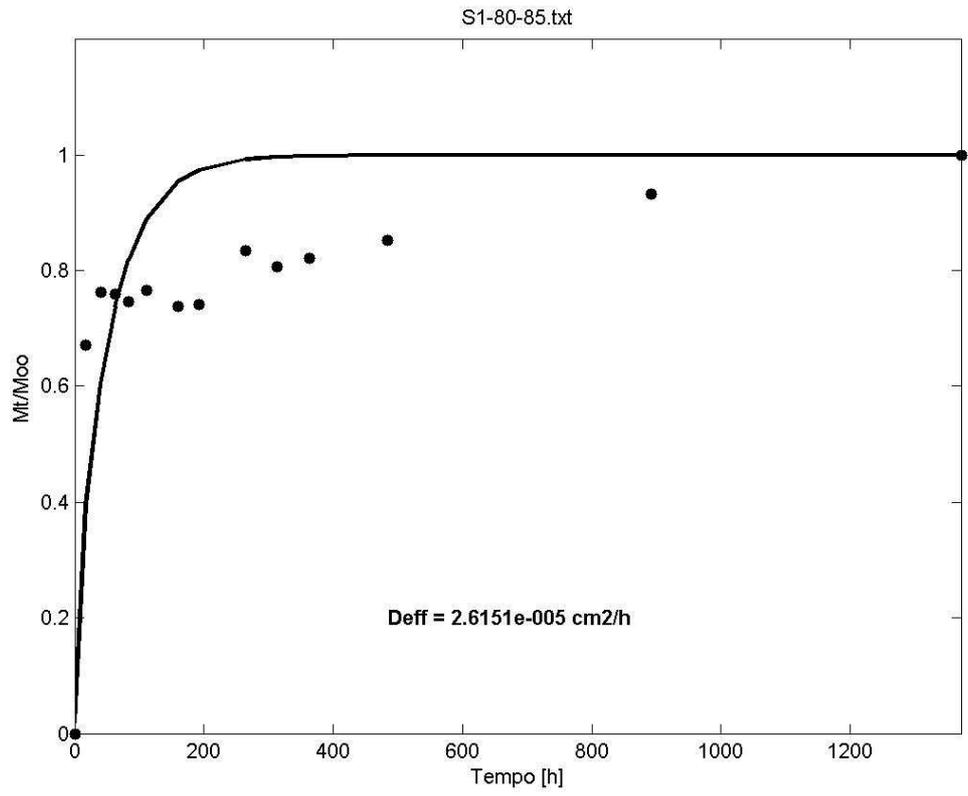


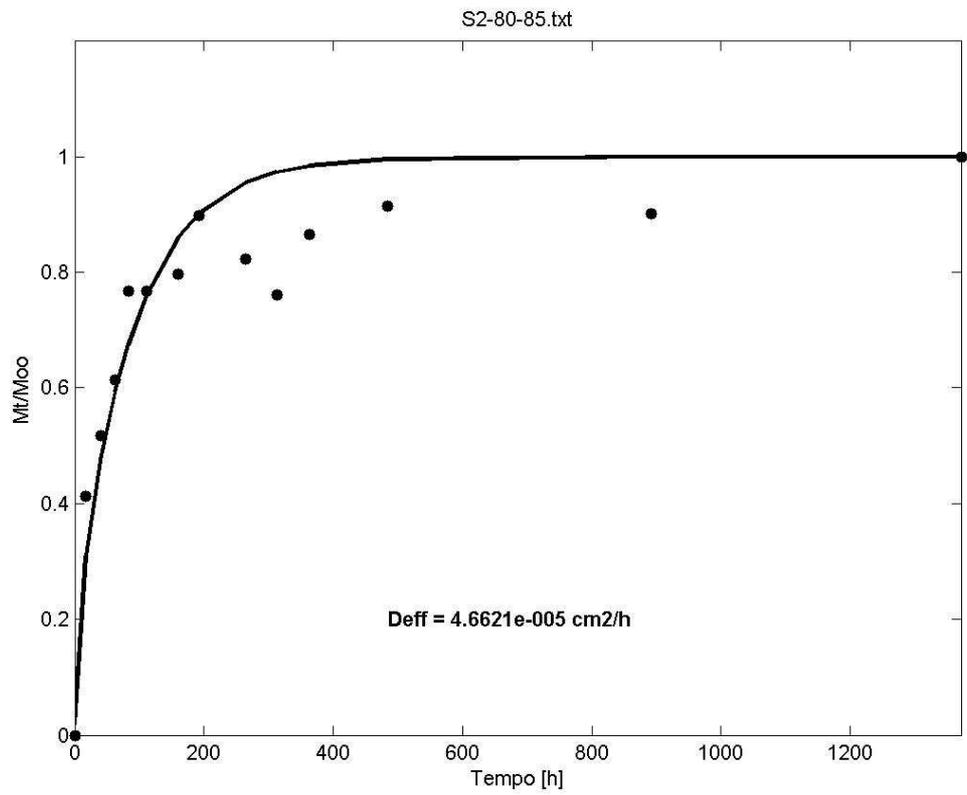
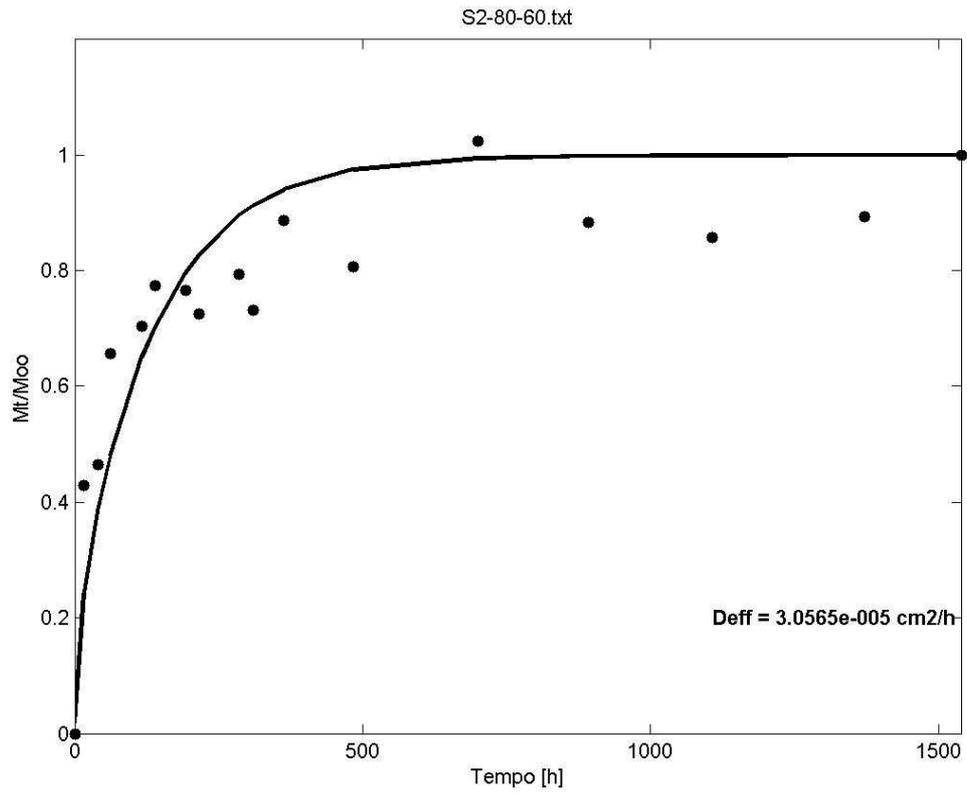


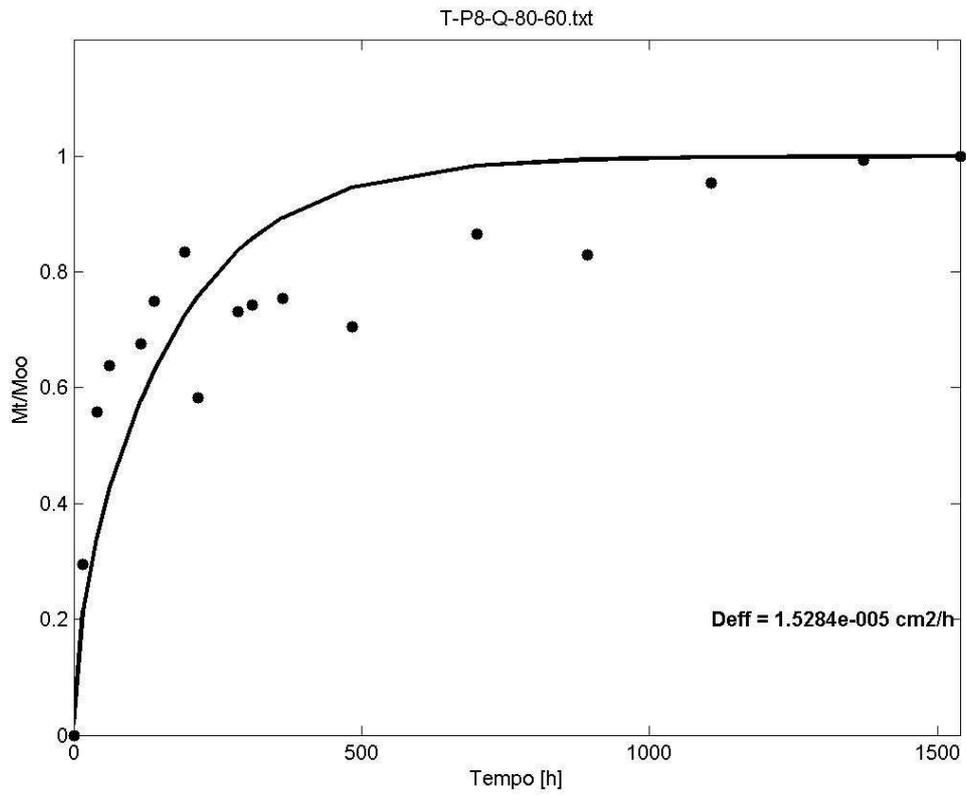
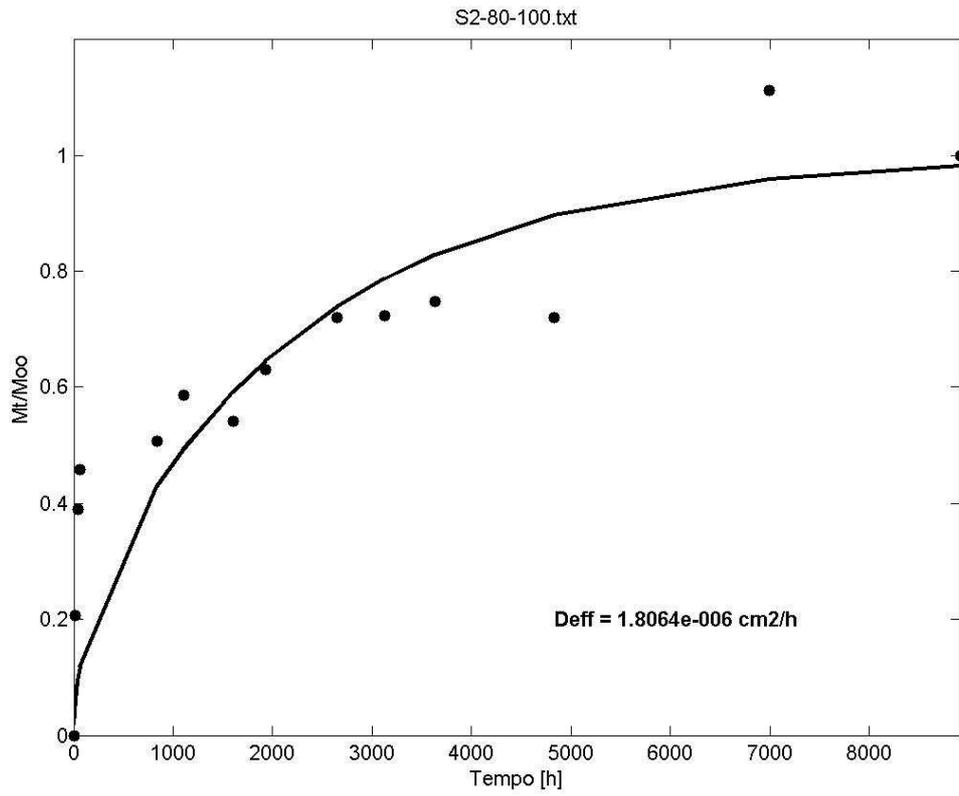


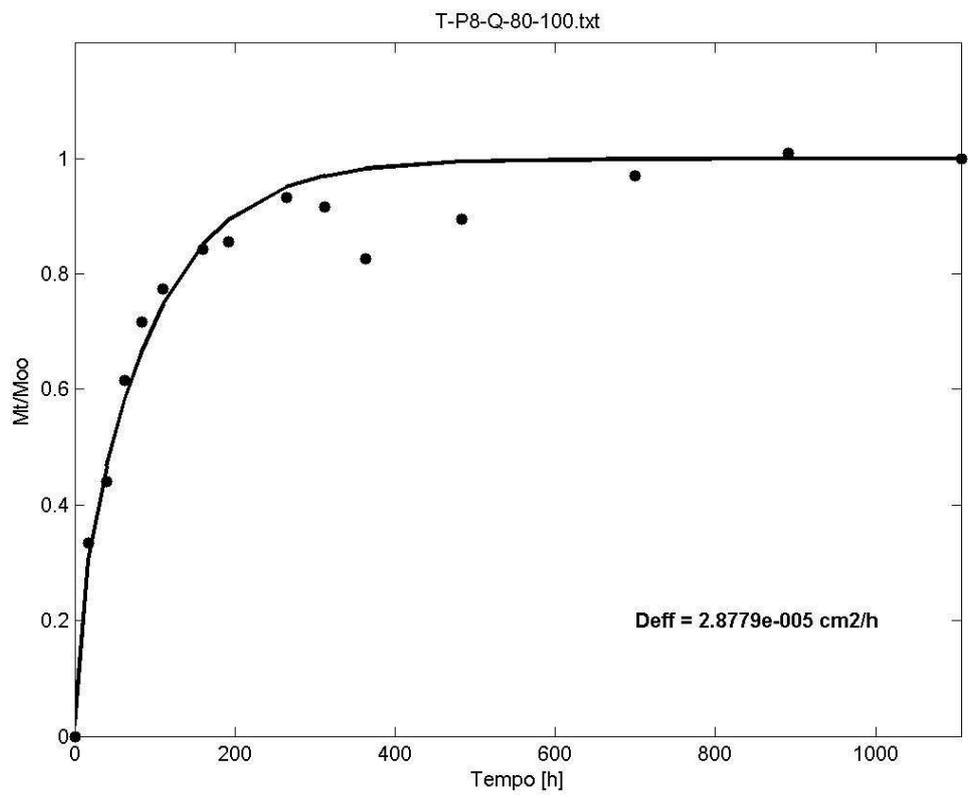
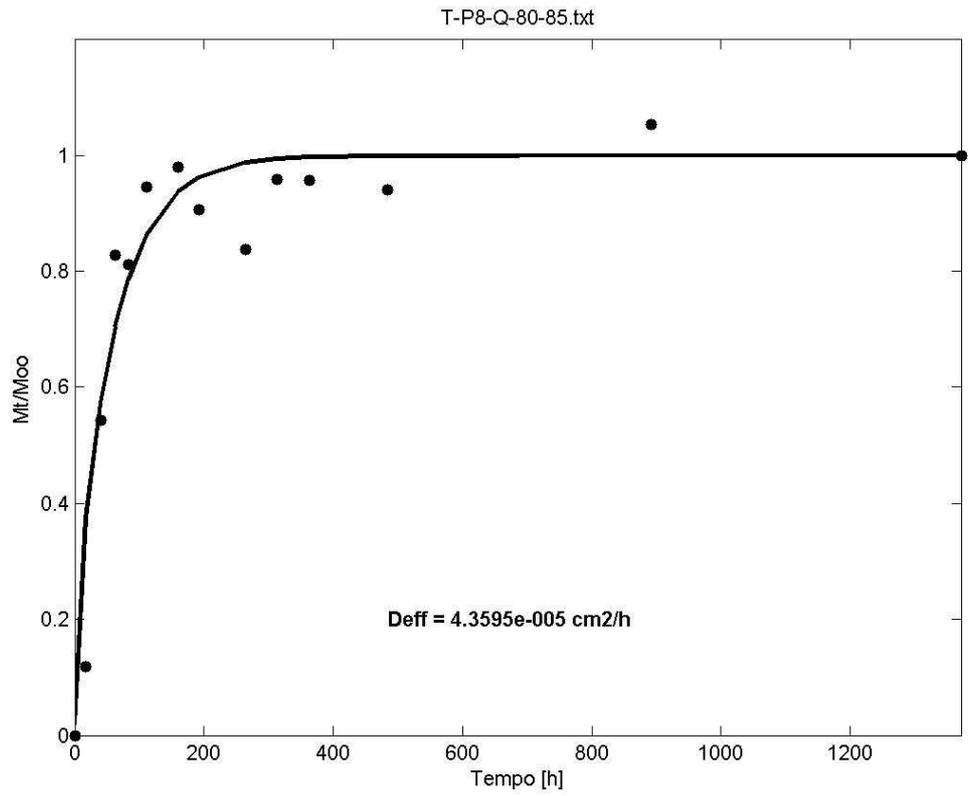


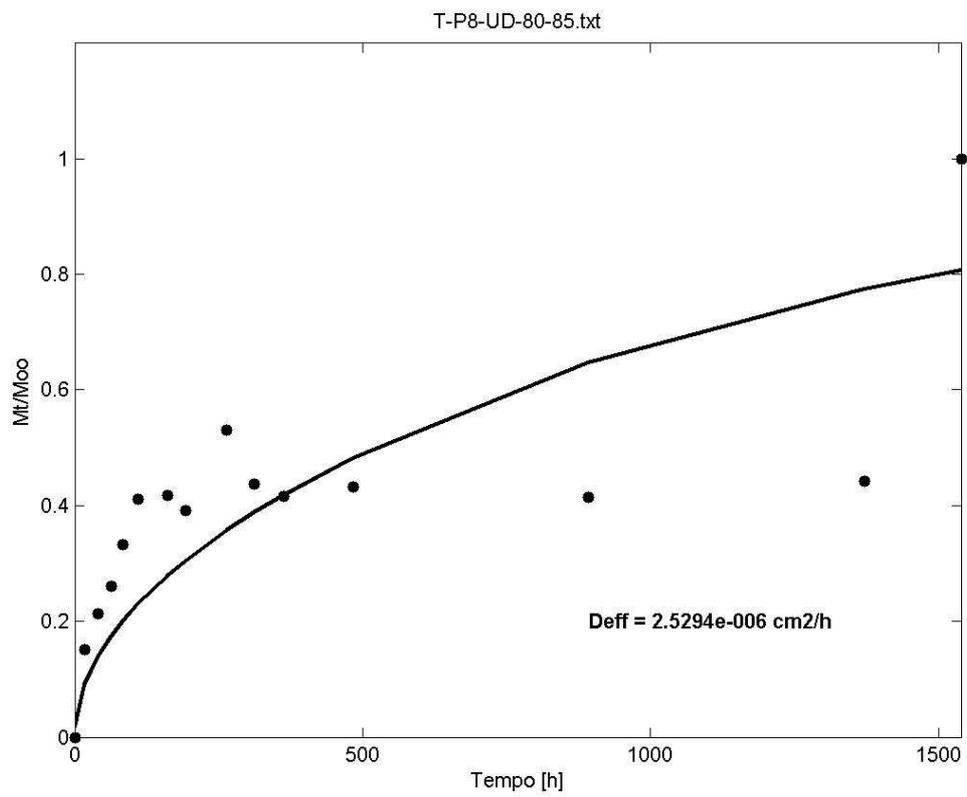
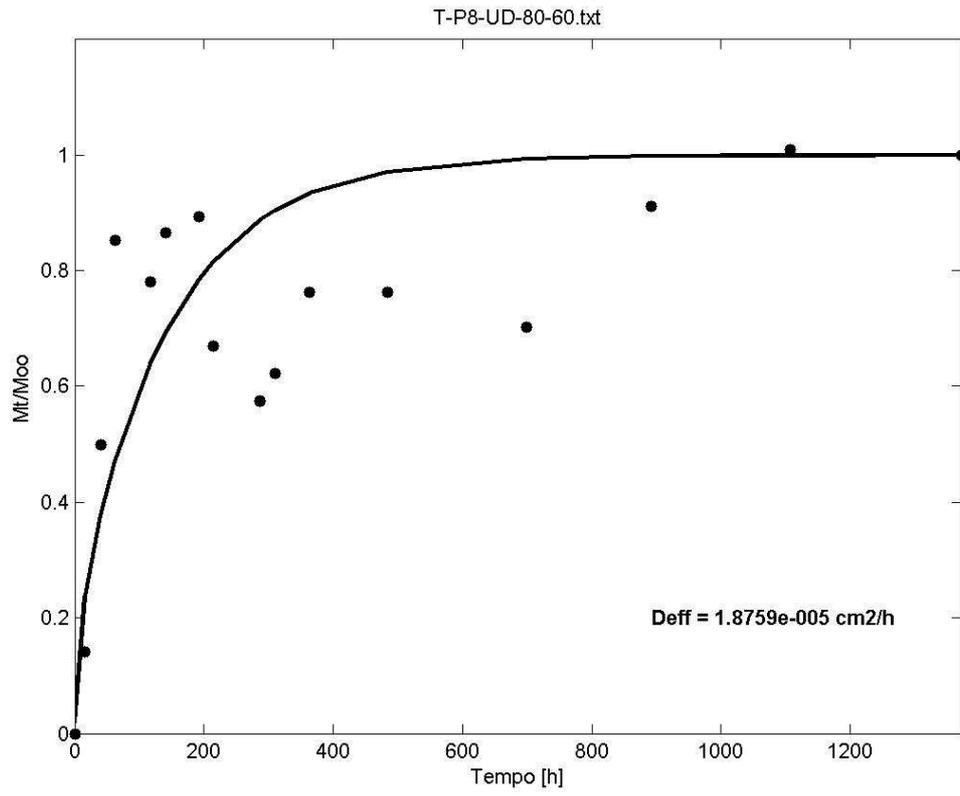


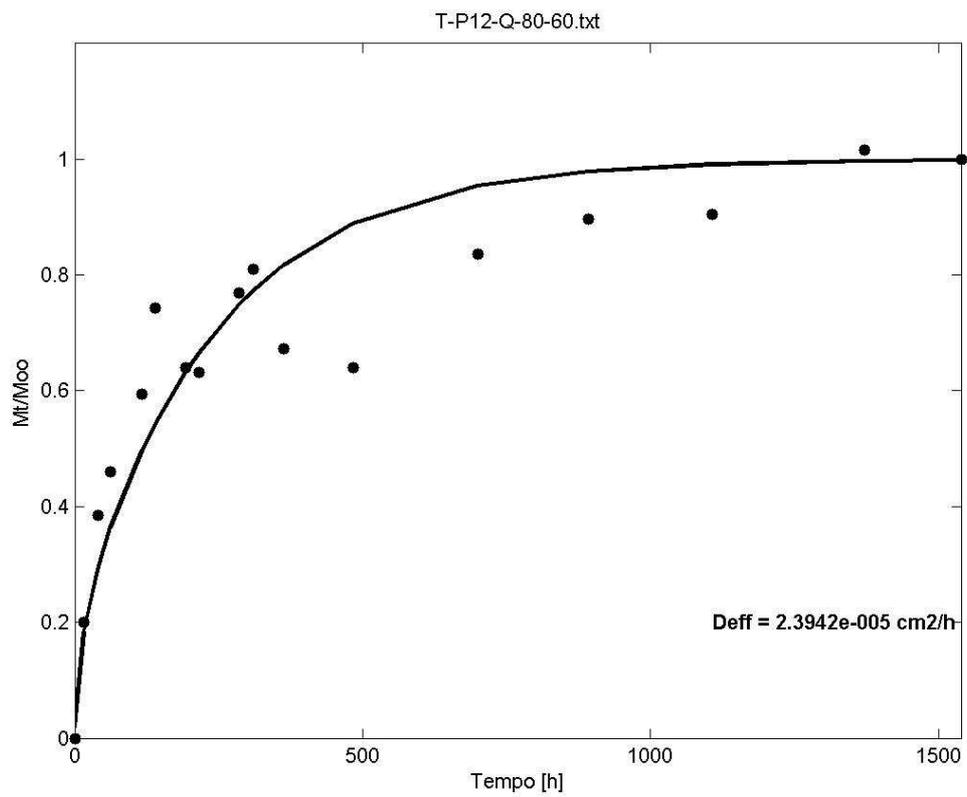
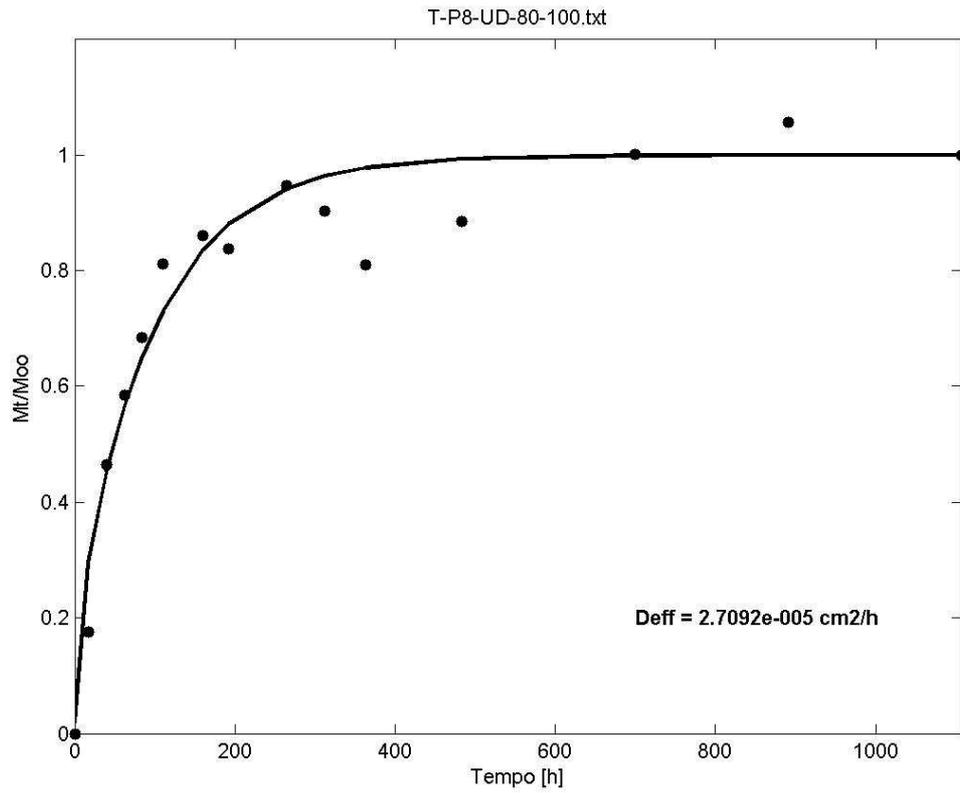


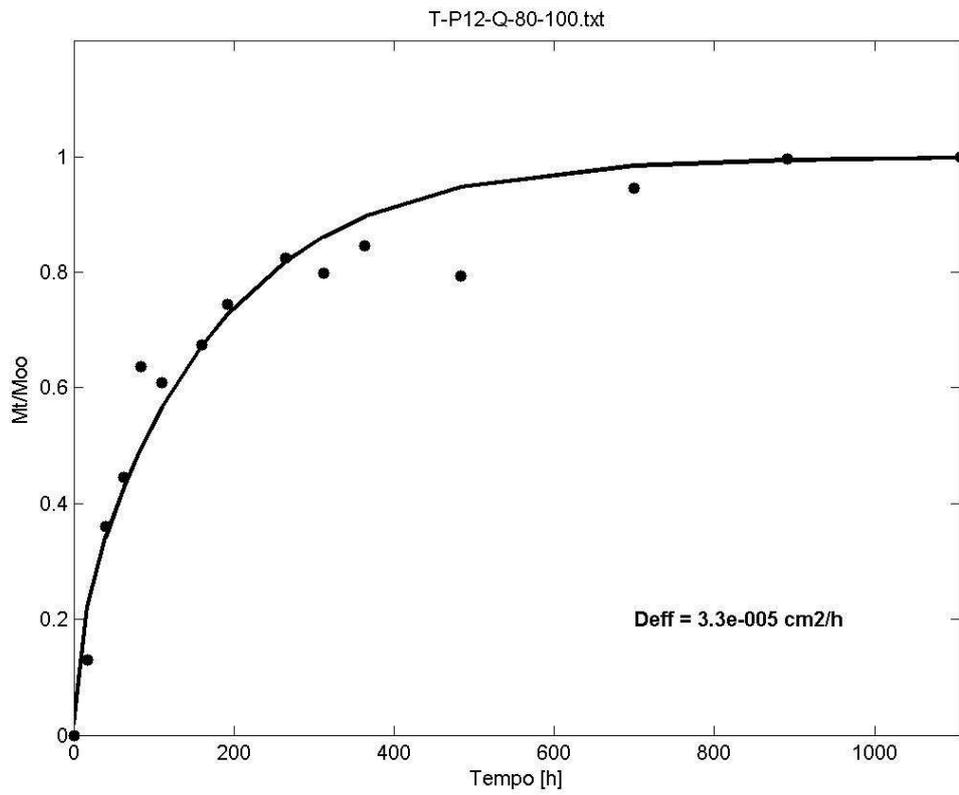
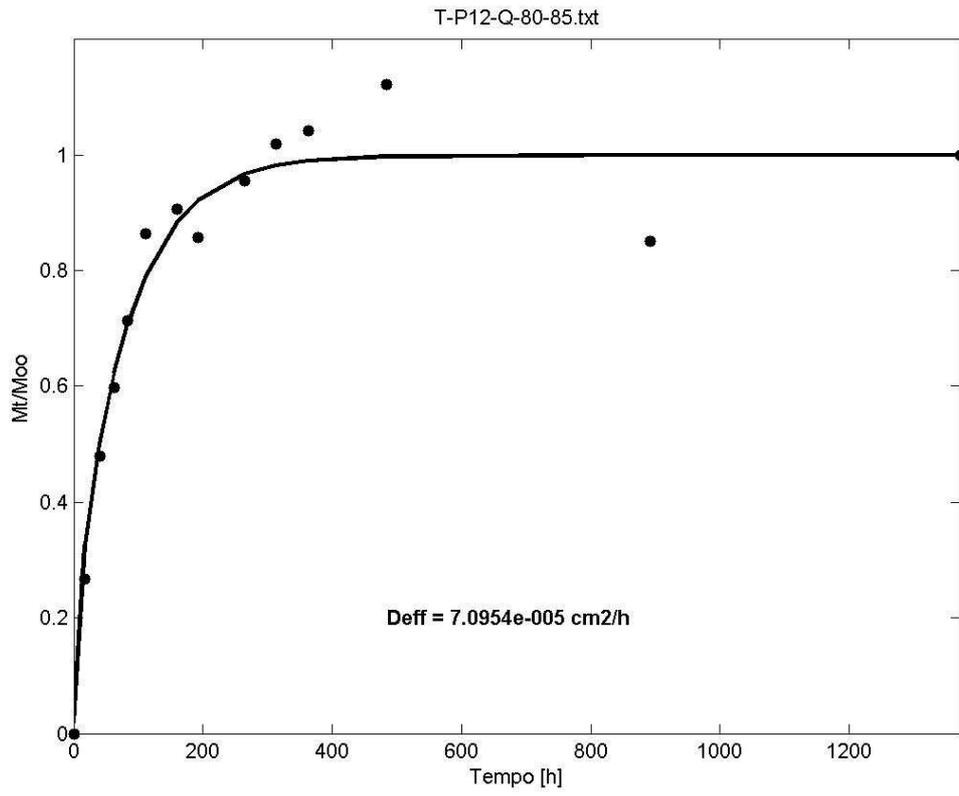


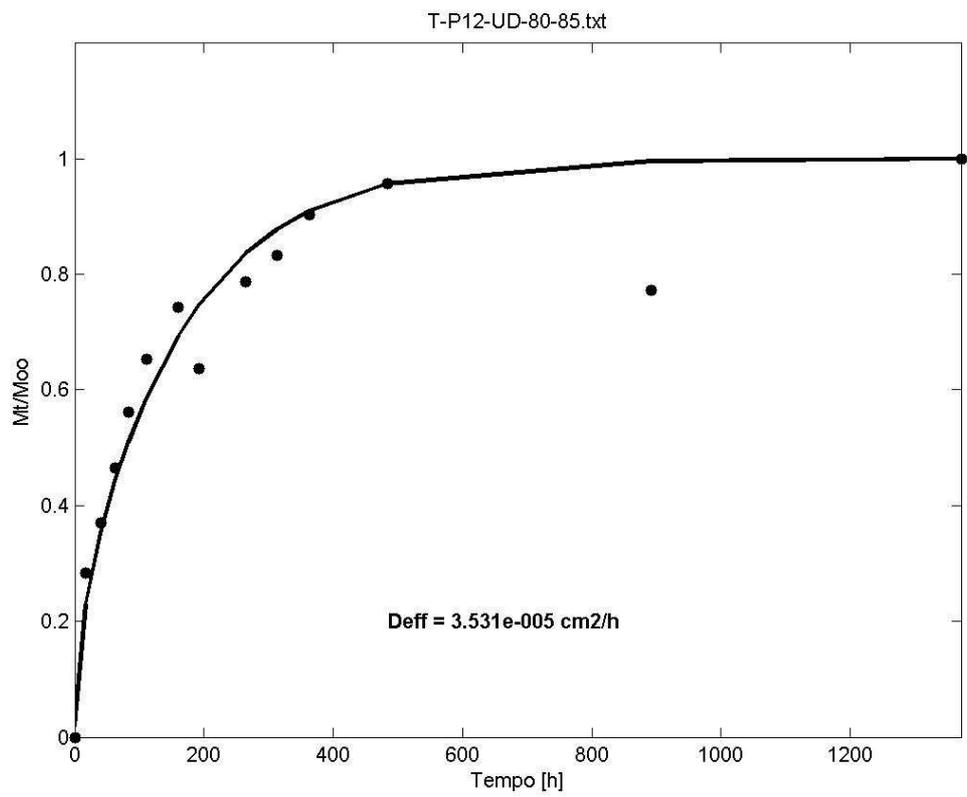
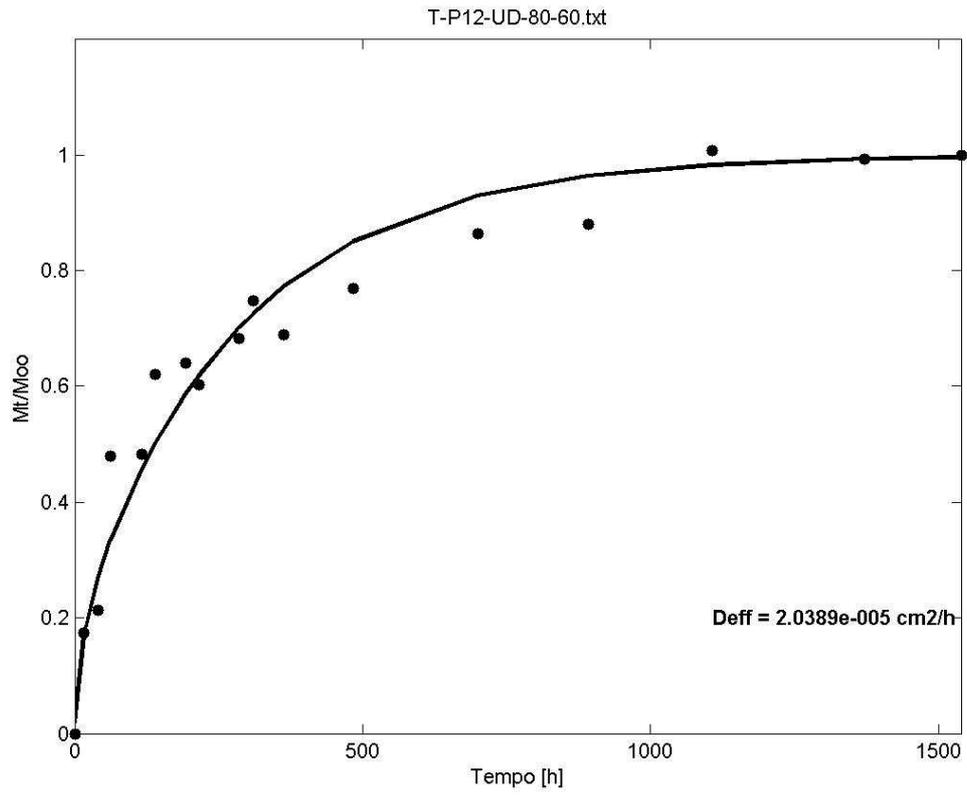


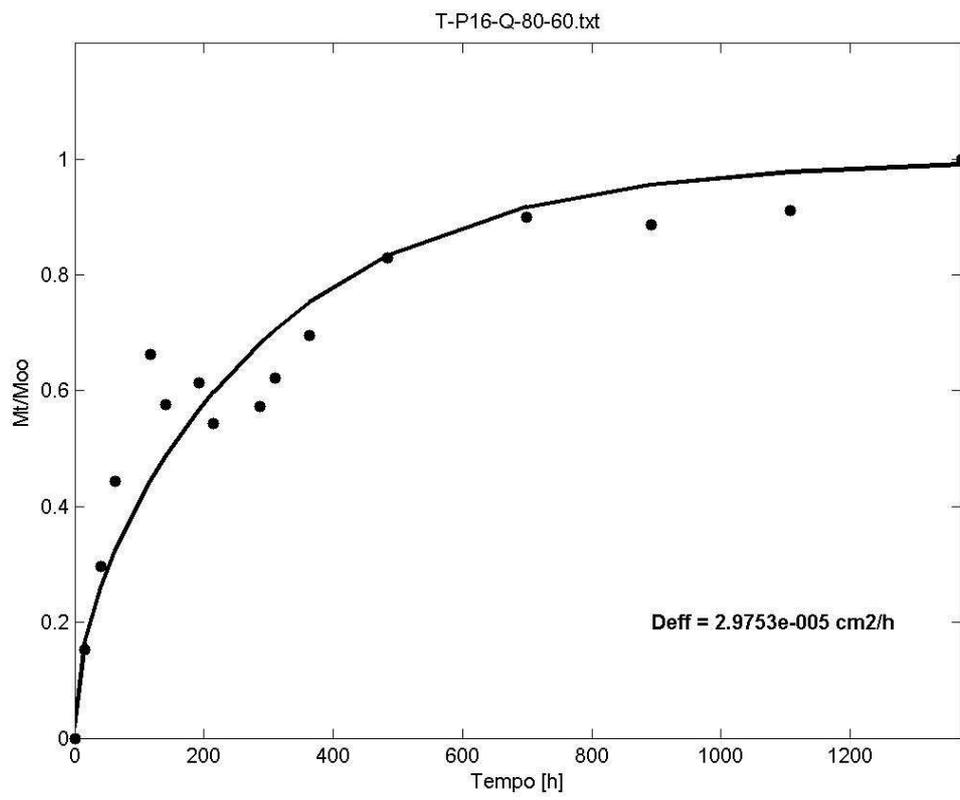
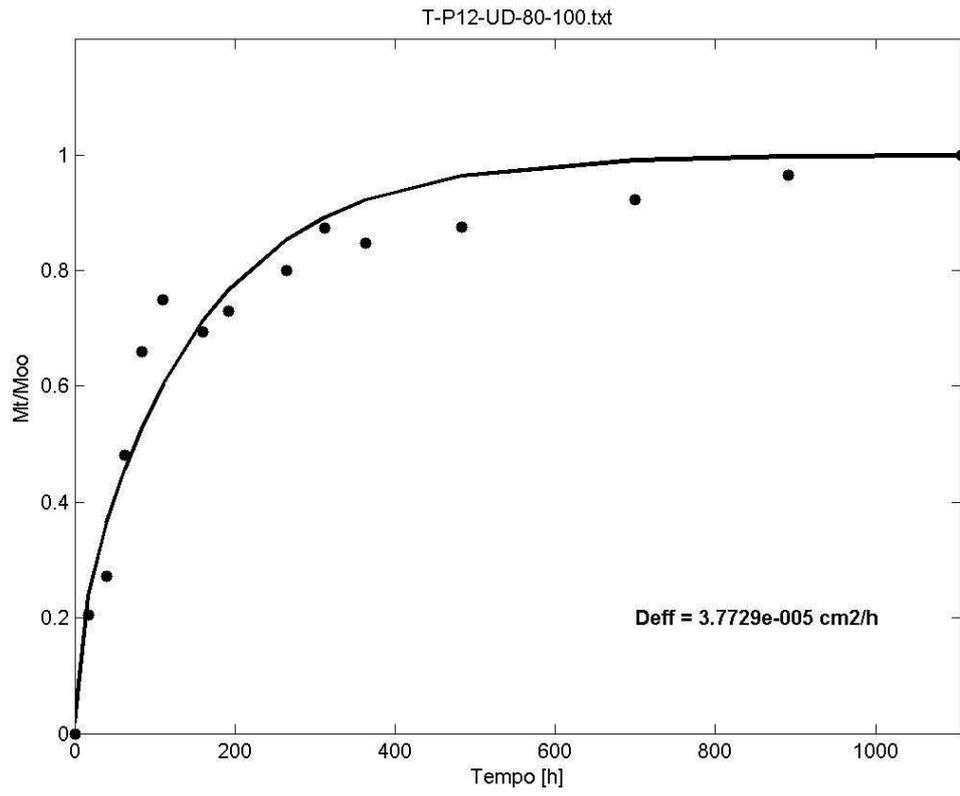


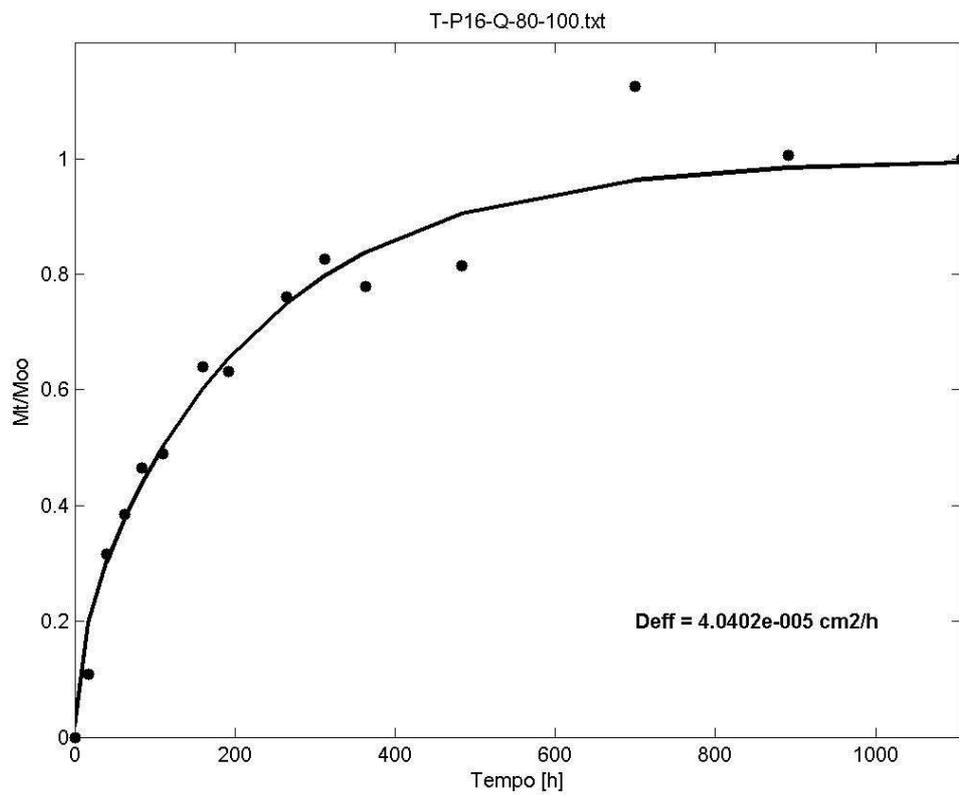
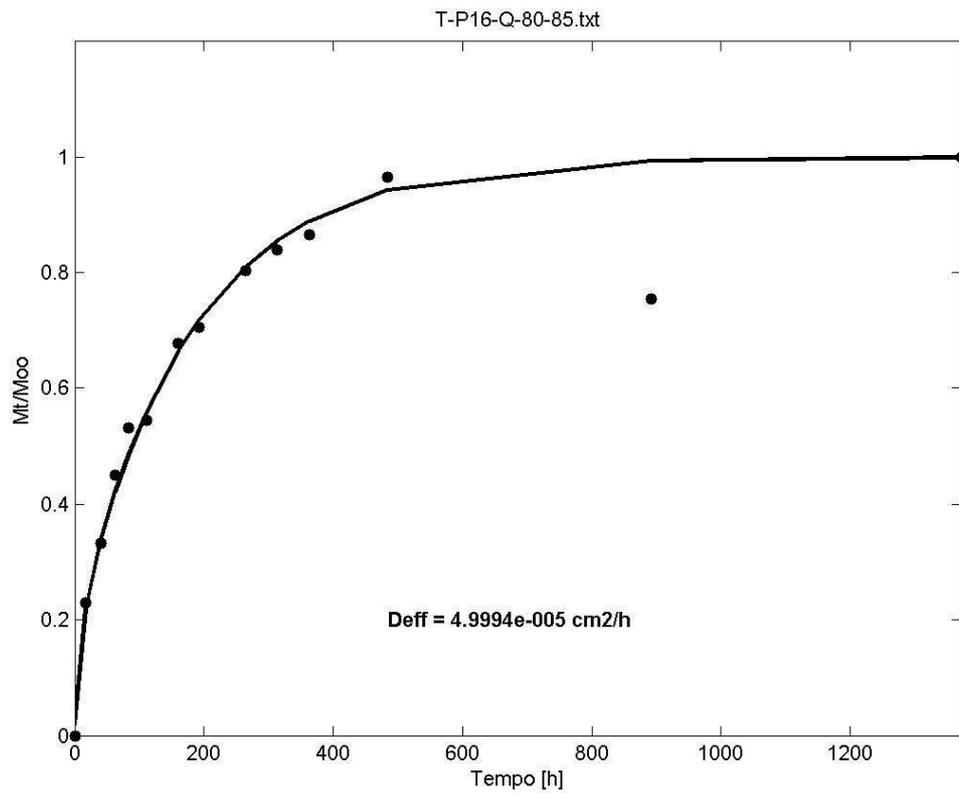


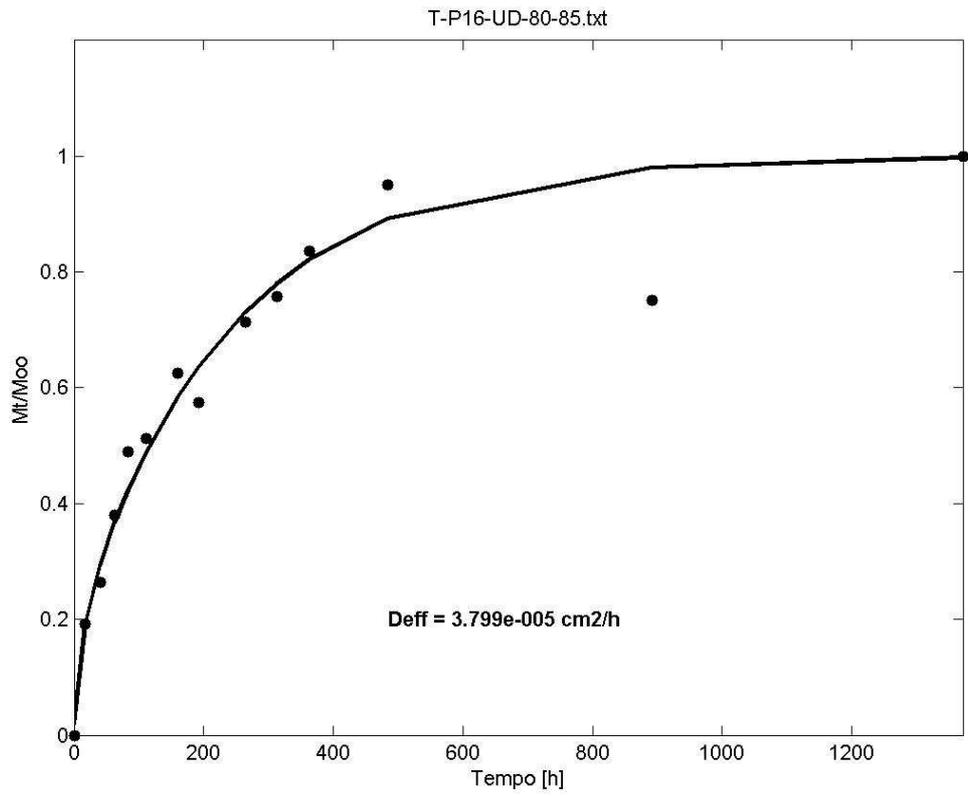
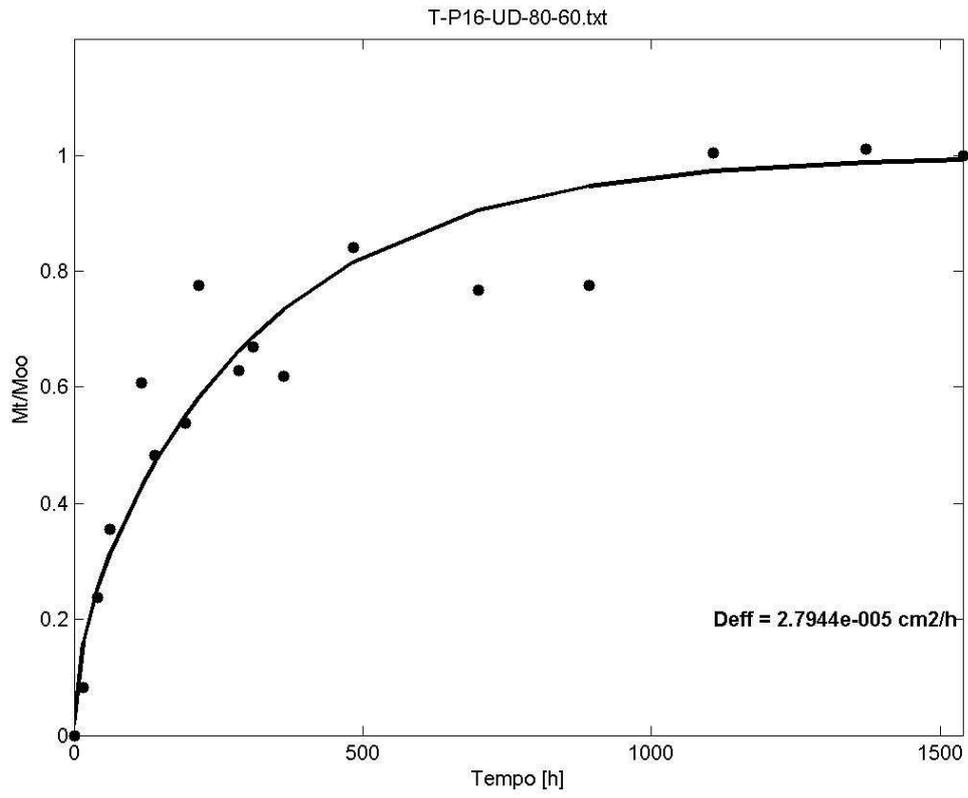


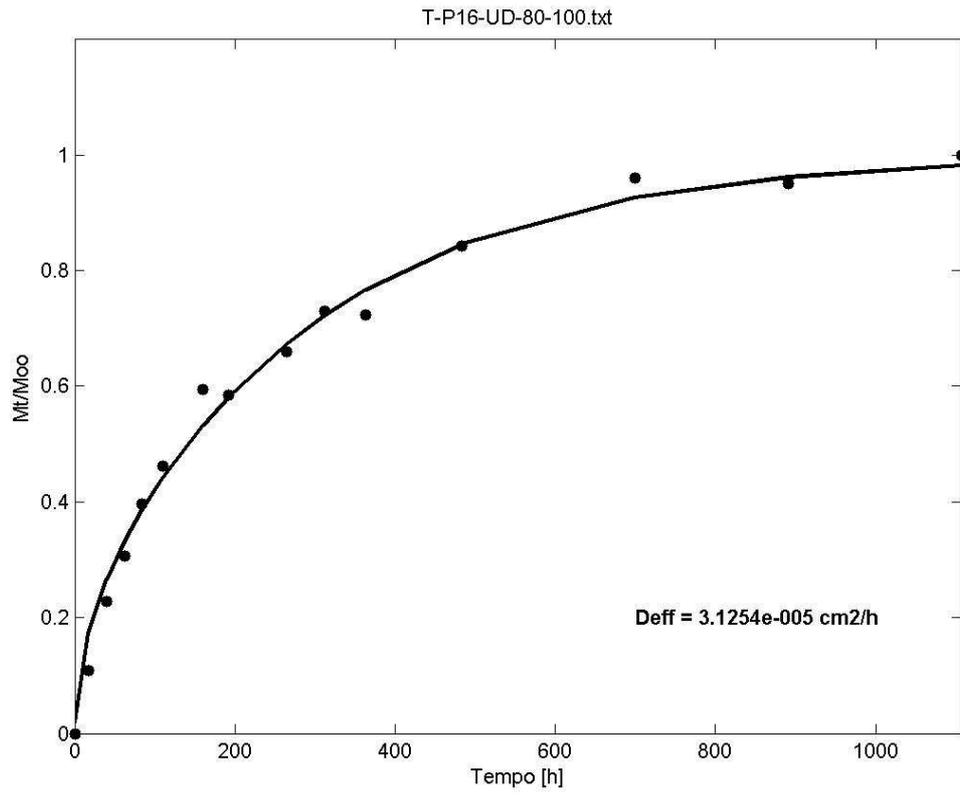












Bibliografia

- [1] G. Galletti, C. Vinquist, O. S. Es-Said *Engineering Failure Analysis* **15**, 5, 555-562, (2008)
- [2] W.S. Burton, AK Noor *Comput.. Methods Appl. Mech. Engrg.* **145**, 341-360, (1997)
- [3] S.M. Grove*, E. Popham, M.E. Miles *Composites: Part A* **37**, 804–8, (2006)
- [4] M. Aka Y and R. Hanna *Composites* July 1990 331
- [5] Meifeng He, Wenbin Hu * *Mat. and Des.* xxx (2007)
- [6] Atkinson, R., *Reinforced Plastics* **30** 33 (1997);
- [7] Gibson, L.j Ashby, M.F. *Cellular Solids – Structure and Properties*. 2"d Edition, Cambridge Press, UK, (1997);
- [8] Daniel, I.M., Abot, J.L., *Composites Science and Technology* **60** 2455-2463 (2000);
- [9] Pflug, J. and Vangrimde, B., "New sandwich materials concepts – continuously produced honeycomb cores", *COMPOSIT workshop of New Material Concepts for Composite Transportation Structures*, (2003);
- [10] M. Palumbo, G. Donzella, E. Tempesti and P. Ferruti *J. Appl. Polym. Sci.*, **60** 47 (1996);
- [11] M. Palumbo and E. Tempesti *Polymers & Polymer Composites*, **5**(3) 217 (1997);
- [12] N. Gupta, E Woldesenbet *Composite Struct.* **61** 311 (2003);
- [13] E. Woldesenbet, N. Gupta and H.D. Jerro *J. Sandwich Struct. & Mat.* **7** 95 (2005);
- [14] L. Bardella and F. Genna *Int. J. Solids Struct.* **138** 7235 (2001);
- [15] A. Corigliano, E. Rizzi and E. Papa *Compos. Sci. Technol.* **60** 2169 (2000);
- [16] H.S. Kim and M.A. Khamis *Compos. part. A* **32** 1311 (2001);
- [17] H.S. Kim and H.H. Oh *J. Appl. Polym. Sci.* **76** 1324 (2000);
- [18] O. Ishai, C. Hiel and M. Luft *Composites* **26** 47 (1995);
- [19] D. Leveque ,A. Schieffer, A. Mavel, J. Maire *Comp. Sci. and Tech.* **65** 395–401 (2005)
- [20] B. Dewimille and A.R.Bunsell.*Composites* January 1983;
- [21] B. Abdel-Magid et al. / *Composite Structures* 71 320–326 (2005)
- [22] L.H. Scarpe *J Adhesion* 4 51-64 (1972);
- [23] L.H. Scarpe *J Adhesion* **6** 15-21 (1974);
- [24] B.C. Ray *J. Colloid and Interface Science* 298 111–117 (2006)
- [25] L.S. Schadler, N. Melanitis, J. Figueroa, C. Larid and C. Galiotis *J. Mater. Sci.* **19** 3640 (1992);
- [26] Y.C. Lin, Xu Chen *Polymer* **46**,11994–12003 (2005)
- [27] C. Carfagna and A. Apicella *J Appl. Polym. Sci.* **28** 2881 (1983);

-
- [28] A. Apicella and L. Nicolais *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **20** 138 (1981);
- [29] P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi, L. Mascia *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Physics* **40** 922-938 (2002);
- [30] J. Crank *The Mathematics of Diffusion* Clarendon Press OXFORD 1975
- [31] A. Alfrey, E. F. Gurnee, W. G. Lloyd, *J. Polym. Sci.* **C12**, 249 (1966):
- [32] G. S. Park *J. Polym. Sci.* **11**, 97(1953).
- [33] E. Bagley, and F. A. Long, *J. Am. chem. Soc.* **11**, 2172 (1955).
- [34] R.J. Morgan, J.E. O'Neal and D.B. Miller *J. Mater. Sci.* **14** 109 (1979);
- [35] A. Apicella, L. Nicolais, C. Carfagna, C. de Notaristefani, C. Voto *Proceedings of the 27th SAMPE Natl. Symposium* **27** 753 (1982);
- [36] J. Zhou, J.P. Lucas *Polymer* **40** 5505 (1999);
- [37] G. Mensitieri, S. Cotugno, P. Musto, G. Ragosta and L. Nicolais *Polymides and Other High Temperature Polymers* **2** 1-19 (2003);
- [38] C.L. Soles, F.T. Chang, B.A. Bolan, H.A. Hristov, D.W. Gidley and A.F. Yee *J. Polym. Sci. Part. B* **36** 30-35 (1998);
- [39] C.L. Soles and A.F. Yee *J. Polym. Sci. part. B* **38** 792-802 (2000);
- [40] J. Mijovic, N. Miura, S. Zhang and Y. Duan *J. Adhesion* **77** 323 (2001);
- [41] T.A. Collings *Composites* January (1986).
- [42] K.A. Kastuiarcachchi and G. Pritchard *Composites* **14** 3 (1983)
- [43] G.S. Springer *Dev. in Reinforced Plastics*, 2 3. 60 (1982)
- [44] Vistasp M. Karbhari, Guijun Xian *Composites: Part B* **40** 41-49 (2009)
- [45] A. R. Berens and H. B. Hopfenberg *Polymer*, **19** (1978)
- [46] B. Jacques, M. Werth, I. Merdas, F. Thominet, j. Verdu *Polymer* **43** 6439-6447 (2002)