

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“FEDERICO II”**



*Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e
della Produzione Industriale*

DOTTORATO DI RICERCA
IN INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE STRUTTURE
XXV CICLO

**Analisi delle performance di compositi a base di
polipropilene**

Coordinatore

Prof. Giuseppe Mensitieri

Dottorando

Ing. Giorgio Simeoli

Tutor

Ing. Pietro Russo

INDICE

| | |
|---|----|
| Abstract | 1 |
| Introduzione..... | 2 |
| CAPITOLO 1: Generalità sui materiali compositi | |
| 1.1 I materiali compositi..... | 4 |
| 1.2 Materie plastiche | 5 |
| 1.3 Matrici termoplastiche e termoindurenti | 5 |
| 1.4 Funzione della matrice | 8 |
| 1.4.1 Il polipropilene (PP) | 8 |
| 1.5 Funzione delle fibre..... | 10 |
| 1.5.1 Le fibre di vetro | 12 |
| 1.6 L'interfaccia fibra-matrice | 13 |
| 1.7 Le prove di impatto a bassa velocità | 15 |
| CAPITOLO 2: Materiali e metodi | |
| 2.1 Materiali | 20 |
| 2.2 Preparazione compositi | 21 |
| 2.3 Tecniche di caratterizzazione | 23 |
| 2.3.1 Analisi termica..... | 23 |
| 2.3.2 Prove di flessione statica | 23 |
| 2.3.3 Analisi dinamico-meccanica (DMA)..... | 24 |
| 2.3.4 Prove di impatto con pendolo Charpy | 25 |
| 2.3.5 Prove di impatto per caduta di dardo..... | 27 |
| 2.3.6 Analisi morfologica..... | 28 |
| 2.3.7 Analisi termografica | 28 |
| CAPITOLO 3: Risultati e discussione | |
| 3.1 Analisi termica | 30 |
| 3.2 Misure di densità..... | 31 |
| 3.3 Prove di Flessione | 32 |
| 3.4 Prova di impatto per caduta di dardo | 35 |
| 3.4.1 Prove di Impatto su sistemi a 8 lamine..... | 35 |
| 3.4.1.1 Indice di duttilità | 38 |
| 3.4.1.2 Analisi morfologica | 39 |
| 3.4.2 Prove di impatto su sistemi a 20 lamine | 41 |
| 3.4.2.1 Analisi morfologica | 57 |
| 3.4.2.2 Analisi termografica..... | 58 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.2.3 Valutazione impregnazione delle fibre | 59 |
| 3.5 Prove di impatto Charpy | 60 |
| 3.6 Analisi dinamico-meccanica | 64 |
| 3.6.1 Comportamento dinamico-meccanico delle matrici | 64 |
| 3.6.2 Comportamento dinamico-meccanico dei laminati | 67 |
| CAPITOLO 4: Conclusioni | 72 |
| Bibliografia | 75 |

Abstract

Nella presente sperimentazione sono stati realizzati e caratterizzati, in termini di proprietà meccaniche statiche, dinamico-meccaniche e prove di impatto (con caduta di dardo e Charpy), provini in materiale composito a matrice polipropilenica rinforzati con tessuto in fibra di vetro (woven fabric composites). Il comportamento dei laminati studiati è stato supportato da indagini morfologiche eseguite mediante microscopia ottica ed elettronica oltre che da test di termografia Lock-in. In particolare, è stata messa in evidenza l'influenza che esercitano due differenti polipropileni, aventi diverso "melt flow index", sulle proprietà meccaniche del composito e, allo stesso tempo, l'effetto che un opportuno agente compatibilizzante produce nei sistemi considerati sulle stesse proprietà. I risultati ottenuti hanno messo in risalto il ruolo fondamentale che l'adesione all'interfaccia fibra-matrice ha sulle proprietà meccaniche dei compositi testati e soprattutto sui meccanismi di danneggiamento che ne derivano in seguito alle prove di impatto. In particolare, le prove a flessione statica hanno indicato un netto miglioramento della resistenza a flessione per i sistemi compatibilizzati rispetto a quelli puri, mentre c'è stato solo un leggero aumento del modulo elastico. Le prove dinamico-meccaniche hanno mostrato un aumento del modulo conservativo nei sistemi in cui è stato aggiunto l'agente compatibilizzante. Inoltre, tale incremento è risultato maggiore nei sistemi con matrice a più alta viscosità. Le prove ad impatto, invece, hanno messo in risalto una più alta energia assorbita a rottura dai compositi non compatibilizzati, segno di meccanismi di rottura a più alta dissipazione di energia (ad esempio pull-out delle fibre), confermati dalle analisi al SEM condotte sulle superfici di frattura.

Introduzione

L'uso di resine termoplastiche come matrici di compositi ha attirato una straordinaria attenzione fin dalla metà degli anni '80. I compositi a base di termoplastici, a differenza dei compositi a matrice termoindurente, sono potenzialmente adatti per processi di lavorazione più veloci [1-3] e hanno un impatto ambientale minore dovuto alla possibilità di ri-formare i pezzi o riciclarli. I compositi termoplastici presentano un potenziale basso costo di produzione, una elevata resistenza alla frattura, una elevata tolleranza al danno, buona resistenza alla micro fessurazione [4]. I termoplastici, peraltro, non presentano solitamente problemi di emissioni nocive in corso di lavorazione e non richiedono particolari modalità o limitazioni di conservazione in magazzino.

Negli ultimi anni, il settore automobilistico, spinto dalle ultime normative ambientali vigenti, ha dovuto spostare il proprio interesse verso l'utilizzo di materiali che siano più leggeri (automobili meno inquinanti), riciclabili a fine vita e al tempo stesso resistenti ed economici. Tutto ciò ha guidato la ricerca verso formulazioni composite basate su resine tradizionalmente già impiegate nello stesso campo come poliolefine (PP), poliammidi (Ny6) e poliesteri (PET, PBT) per la realizzazione di svariati componenti come pannelli, telai per sedili, travi di paraurti, strutture frontali e così via [5], rinforzati con fibre di vetro o naturali (juta, canapa, lino, ecc). Ulteriori applicazioni dei compositi a matrice termoplastica sono oggi ritrovate nel campo delle costruzioni per la realizzazione di manufatti come tubi e pannelli isolanti, nel campo dei trasporti (pallet, containers), in ambito navale e in molti altri settori industriali. Tra i compositi termoplastici, uno che offre buone proprietà meccaniche con costituenti molto economici, è sicuramente il sistema polipropilene-fibra di vetro [6-11]. La fibra di vetro è il più comune rinforzo utilizzato per matrici polimeriche. Essa offre oltre ad un basso costo, una elevata resistenza a trazione, alta resistenza chimica e proprietà isolanti ma presenta lo svantaggio di avere un modulo elastico non troppo elevato e una bassa resistenza a fatica. Presenta inoltre una scarsa adesione nei confronti di matrici non polari, come quelle poliolefiniche. Quindi, in laminati polipropilene-fibra di vetro non si verifica un ottimale trasferimento di carico dalla matrice alle fibre e conseguentemente le proprietà meccaniche del composito, soprattutto in termini di resistenza, risultano non straordinarie. Tale inconveniente può essere superato effettuando operazioni di sizing sulle fibre [12-13] (ad esempio con silani) e/o modificando la struttura della matrice con opportuni compatibilizzanti [14-17]. Prove di pull-out hanno dimostrato che la resistenza all'interfaccia fibra-matrice è influenzata maggiormente dalla presenza di un

agente compatibilizzante rispetto ad un'opportuna operazione di sizing sulle fibre [18]. In questo lavoro, con l'obiettivo di sviluppare nuovi prodotti compositi da destinare al settore civile/stradale, laminati a matrice polipropilenica rinforzati con tessuto in fibra di vetro, sono stati realizzati mediante la tecnica del film stacking, e caratterizzati in termini di prestazioni meccaniche in flessione statica, dinamico-meccanico e di impatto [19-27]. Inoltre, sono stati studiati gli effetti legati alla presenza di un eventuale agente compatibilizzante ed alla fluidità della matrice. Le prove a flessione statica hanno dato indicazioni circa la resistenza ed il modulo elastico a flessione dei differenti sistemi, mentre quelle dinamico-meccaniche hanno dato informazioni sul loro comportamento viscoelastico. Le prove di impatto, tramite curve forza-tempo, forza-spostamento ed energia-tempo, hanno messo in evidenza i differenti meccanismi di rottura che si verificano nei vari laminati e le energie assorbite durante tali fasi. Osservazioni con microscopio ottico hanno permesso di valutare la capacità della matrice di impregnare le fibre, mentre l'analisi morfologica condotta con un SEM (microscopio a scansione elettronica) sulle superfici di frattura, ha permesso di valutare la bontà del legame all'interfaccia fibra-matrice, giustificando i risultati delle prove meccaniche e mettendo in risalto la forte influenza che i fenomeni di pull-out e di splitting delle fibre hanno sulla capacità di tali materiali di assorbire energia nelle prove di impatto. Inoltre, tramite un'analisi termografica Lock-in [28] è stato possibile indagare sulla tipologia di danneggiamento che si sviluppa nello spessore dei laminati per basse energie di impatto.

CAPITOLO 1: Generalità sui materiali compositi

1.1 I materiali compositi

Un composito è un materiale formato dall'unione di due o più fasi differenti, insolubili l'una nell'altra, in modo tale da rimanere divise da una superficie chiaramente identificabile detta interfaccia. In un materiale composito si possono generalmente riconoscere una fase continua, la matrice, e una o più fasi disperse, in forma di fibre o particelle. Al rinforzo viene affidato il compito di sostenere il carico, mentre la matrice agisce da legante, tenendo unite le fibre, e trasmette loro il carico. Le proprietà meccaniche dipendono, quindi, principalmente dalle fibre e da come esse risultano disposte. I materiali compositi vengono preferiti a quelli tradizionali per le loro ottime caratteristiche di resistenza, rigidità e leggerezza; di conseguenza, consentono di realizzare strutture con uguali prestazioni, ma caratterizzate da sensibili riduzioni di peso.

A seconda che la matrice sia plastica, ceramica o metallica, si parla, rispettivamente, di compositi plastici, ceramici e metallici. Nella maggior parte delle applicazioni strutturali in cui si prediligono bassi pesi e determinate proprietà chimico/fisiche si opta per le matrici polimeriche, mentre per applicazioni ad alte temperature si prediligono le matrici metalliche o ceramiche, avendo queste ultime una temperatura massima di uso più elevata.

Date le loro elevate capacità prestazionali, i materiali compositi trovano oggi larga applicazione in tutti i campi dell'ingegneria. Accanto alle elevate caratteristiche meccaniche (alta resistenza e rigidezza specifica), infatti, i materiali compositi presentano ottime doti di durabilità, rappresentando per il progettista un'efficace alternativa agli usuali materiali da costruzione.

Nel caso che le fibre siano disposte parallelamente tra loro nella matrice, si parla di compositi unidirezionali e si ottengono proprietà meccaniche del materiale spiccatamente anisotrope: questa è la caratteristica peculiare dei compositi in quanto offre la possibilità di progettare e costruire un materiale in funzione delle esigenze strutturali. Materiali con desiderate proprietà meccaniche possono essere infatti costruiti formando strati ognuno costituito da fibre parallele tra loro e sovrapponendo gli strati stessi con le relative fibre disposte secondo orientazioni diverse. In tal caso i singoli strati si definiscono lamine e l'insieme delle lamine è detto laminato.

1.2 Materie plastiche

Le materie plastiche sono quei materiali artificiali con struttura macromolecolare che in determinate condizioni di temperatura e pressione subiscono variazioni permanenti di forma.

Esse si dividono comunemente in tre categorie:

- *Termoplastici*: con il calore possono essere modellati diverse volte.
- *Termoindurenti*: una volta plasmati non si possono più modificare.
- *Elastomeri*: con proprietà elastiche molto simili alla gomma.

Le gomme, di contro, pur avendo chimicamente e tecnologicamente molti punti in comune con le materie plastiche, non sono considerate tali.

Da un punto di vista puramente chimico, le materie plastiche sono il risultato di reazioni dette di polimerizzazione; una serie di molecole base (monomeri) reagiscono e formano catene anche molto lunghe. È possibile creare catene partendo da monomeri dello stesso tipo (omopolimeri), o utilizzando due o più tipi diversi di monomeri (copolimeri). Infine si ottengono vere e proprie leghe polimeriche se vengono mescolati due monomeri che polimerizzano senza combinarsi chimicamente.

Rispetto ai materiali metallici e non metallici, i polimeri offrono:

- Leggerezza
- Grande facilità di lavorazione
- Economicità
- Colorabilità
- Isolamento termico, acustico, elettrico, meccanico (vibrazioni)
- Inerzia chimica
- Resistenza a corrosione
- Idrorepellenza
- Inattaccabilità batterica, da parte di muffe e/o funghi.

1.3 Matrici termoplastiche e termoindurenti

Una semplice classificazione dei polimeri può essere fatta considerando la loro lavorabilità. In base a questo criterio si fa una distinzione tra polimeri termoplastici e polimeri termoindurenti.

I termoplastici sono polimeri lineari o ramificati che possono fondere fornendo loro una adeguata quantità di calore. Possono essere modellati in qualsiasi forma mediante

tecniche di trasformazione come estrusione, stampaggio, filmatura, filatura e così via. Sebbene in linea di principio il termoplastico possa essere processato ripetutamente numerose volte, nella pratica la degradazione progressiva ne riduce l'effettiva lavorabilità e il materiale riprocessato può essere solitamente riciclato per impieghi con inferiori requisiti sia prestazionali che estetici. Di solito i polimeri termoplastici non cristallizzano del tutto a seguito di un raffreddamento, poiché l'elevata lunghezza, eventuali ramificazioni e caratteristiche chimiche delle catene generalmente fanno sì che le peculiari regolarità necessarie affinché si verifichi la formazioni di zone ordinate (cristalli) non si estendano a tutto il sistema macromolecolare. Anche quelli che cristallizzano non formano mai dei materiali perfettamente cristallini, ma semi-cristallini. Le regioni cristalline sono caratterizzate dalla loro T_m (temperatura di fusione, "melting temperature"), quelle amorfe delle resine parzialmente cristalline (o delle resine amorfe) sono caratterizzate dalla zona di transizione vetrosa entro la quale il comportamento del materiale passa da vetroso a gommoso e viceversa. In pratica si considera una temperatura di transizione vetrosa, "glass transition temperature", alla quale si verifica moto delle macromolecole che interessa tratti di dimensioni significative e, quindi, si estende su ampio raggio rispetto al caso delle regioni vetrose. Sia T_m che T_g aumentano all'aumentare della rigidità delle catene che compongono il polimero e all'aumentare delle forze di interazione tra molecole. In Tabella 1.1 vengono riportate le proprietà meccaniche, in termini di modulo elastico e resistenza a trazione, e i valori della densità di alcune matrici termoplastiche.

| Resin Material | Density (g/cm ³) | Tensile Modulus GPa (10 ⁶ psi) | Tensile Strength MPa (10 ³ psi) |
|----------------|------------------------------|---|--|
| Nylon | 1.1 | 1.3–3.5 (0.2–0.5) | 55–90 (8–13) |
| PEEK | 1.3–1.35 | 3.5–4.4 (0.5–0.6) | 100 (14.5) |
| PPS | 1.3–1.4 | 3.4 (0.49) | 80 (11.6) |
| Polyester | 1.3–1.4 | 2.1–2.8 (0.3–0.4) | 55–60 (8–8.7) |
| Polycarbonate | 1.2 | 2.1–3.5 (0.3–0.5) | 55–70 (8–10) |
| Acetal | 1.4 | 3.5 (0.5) | 70 (10) |
| Polyethylene | 0.9–1.0 | 0.7–1.4 (0.1–0.2) | 20–35 (2.9–5) |
| Teflon | 2.1–2.3 | — | 10–35 (1.5–5.0) |

Tabella 1.1. Proprietà meccaniche di alcune matrici termoplastiche

I termoindurenti sono materiali molto rigidi, a struttura reticolare. A differenza dei termoplastici, durante la fase di trasformazione essi subiscono una modifica chimica irreversibile (cura). Questi materiali trovano applicazione in numerosi settori industriali, tra i quali quello tessile e quello dei materiali compositi. Esistono molti tipi di

termoindurenti che si differenziano per composizione chimica, caratteristica che inevitabilmente ha ripercussioni sulle proprietà chimico-fisiche.

Le più importanti resine termoindurenti, sia da un punto di vista strettamente storico sia dal punto di vista delle attuali applicazioni commerciali, sono quelle ottenute a partire da reazioni di policondensazione della formaldeide con il fenolo (resine fenoliche) o con l'urea o la melamina (resine ammidiche). Altre importanti classi di resine termoindurenti sono le resine epossidiche, le schiume poliuretaniche, le resine poliesteriche insature, le resine siliconiche, le resine alchidiche e altre di minore importanza. In Tabella 1.2 vengono riportate le proprietà meccaniche, in termini di modulo elastico e resistenza a trazione, e i valori della densità di alcune matrici termoindurenti.

| Resin Material | Density (g/cm ³) | Tensile Modulus GPa (10 ⁶ psi) | Tensile Strength MPa (10 ³ psi) |
|----------------|------------------------------|---|--|
| Epoxy | 1.2–1.4 | 2.5–5.0 (0.36–0.72) | 50–110 (7.2–16) |
| Phenolic | 1.2–1.4 | 2.7–4.1 (0.4–0.6) | 35–60 (5–9) |
| Polyester | 1.1–1.4 | 1.6–4.1 (0.23–0.6) | 35–95 (5.0–13.8) |

Tabella 1.2. Proprietà meccaniche di alcune matrici termoindurenti

Analizzando le principali differenze tra matrici termoplastiche e termoindurenti dal punto di vista dei processi di lavorazione, va considerato che a causa dell'elevato peso molecolare, la viscosità dei termoplastici durante il processo è di ordini di grandezza superiore a quella dei termoindurenti. Poiché i legami secondari sono reversibili, i compositi a matrice termoplastica, diversamente dai termoindurenti, consentono processi di formatura che possono richiedere riscaldamenti ripetuti (ad esempio termoformatura, giunzioni per saldatura). La struttura non reticolata dei termoplastici li rende in generale molto più tenaci dei termoindurenti e questa caratteristica si riflette sui corrispondenti compositi.

I compositi termoplastici possono essere consolidati e formati in tempi molto rapidi, dell'ordine dei minuti o dei secondi, in quanto, a differenza dei termoindurenti, non ci sono reazioni chimiche in gioco. I compositi termoplastici, però, presentano maggiore difficoltà di impregnazione delle fibre in confronto ai materiali compositi a matrice termoindurente a causa dell'elevata viscosità del fuso termoplastico. Inoltre, compositi termoplastici avanzati richiedono temperature di consolidamento e formatura decisamente superiori (250 – 400 °C) rispetto ai comuni laminati a matrice epossidica;

questo rende le operazioni di processo più complesse e impone l'impiego di attrezzature e materiali di consumo idonei a tali temperature elevate.

I termoplastici, peraltro, non presentano solitamente problemi di emissioni nocive in corso di lavorazione, non richiedono particolari modalità o limitazioni di conservazione in magazzino e presentano assorbimento di umidità ridotto. Con i termoplastici sono possibili tecniche di giunzione per fusione e saldatura, oltre che per giunzione meccanica e incollaggio.

1.4 Funzione della matrice

La matrice assolve differenti funzioni all'interno di un materiale composito, tra cui:

- trasferire lo sforzo alle fibre
- proteggere le fibre dagli agenti atmosferici, nel caso di ambienti corrosivi o ossidanti
- proteggere la superficie delle fibre da abrasioni meccaniche
- dare forma al materiale

1.4.1 Il polipropilene (PP)

Il polipropilene (PP) è stato prodotto per la prima volta da Giulio Natta nel 1954 mediante la polimerizzazione stereoregolare del propilene. Come mostrato in Figura 1.1, il PP ha solo atomi di carbonio e idrogeno e la sua unità ripetitiva è costituita dal propilene (-CH₂-CH(CH₃)-). Se con R indichiamo il gruppo metilico (-CH₃) il PP può essere schematizzato come una lunga catena da cui pendono i gruppi metilici. In particolare in Figura 1.1 è mostrato il PP isotattico dove i gruppi -CH₃ sporgono tutti dallo stesso lato.

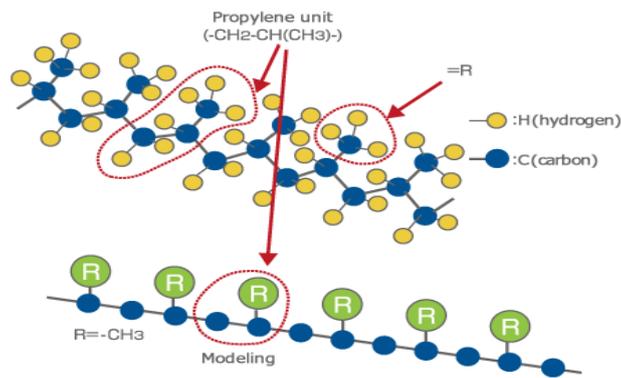


Figura 1.1. Struttura del polipropilene isotattico

Questa caratteristica fa del polipropilene un polimero stereoregolare, cioè con una precisa geometria che, ripetendosi per tutta la lunghezza della molecola, conferisce al polipropilene varie proprietà, tra cui una bassa densità e una buona resistenza meccanica e termica. In Figura 1.2 sono mostrati il PP atattico e sindiotattico. Il primo, senza un'ordinata configurazione spaziale, si presenta come un solido gommoso dalle applicazioni molto limitate mentre il secondo, in cui i gruppi $-CH_3$ si ripetono alternativamente da una parte e dall'altra della catena, è invece molto utilizzato nell'industria.

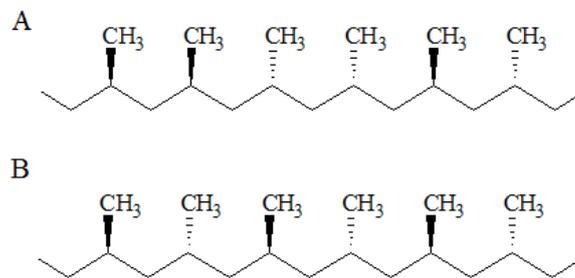


Figura 1.2. PP atattico (A) e sindiotattico (B)

Poiché la regolarità molecolare favorisce la cristallizzazione, il polipropilene isotattico e quello sindiotattico sono semicristallini (ed hanno proprietà meccaniche migliori) mentre l'atattico è amorfo. Tutto il polipropilene commercialmente disponibile, quindi, presenta piccole porzioni di segmenti atattici. Le proprietà termiche e fisiche sono influenzate dalla percentuale della parte atattica, che di solito è inferiore al 5 % in massa. Le temperature di transizione vetrosa T_g della parte atattica ed isotattica sono rispettivamente di -6°C e -18°C . La temperatura di fusione T_f è compresa tra 165°C e

175°C. La resistenza all'impatto del polipropilene diminuisce con la riduzione della temperatura, particolarmente sotto i 10°C. Aumentando la velocità di raffreddamento del polimero fuso durante il processo, viene ridotta la dimensione dei cristalliti nell'oggetto finale, incrementando la sua resistenza all'impatto alle basse temperature. Il polimero costituito dal 100% di PP è detto omopolimero. Tuttavia esistono altri tipi di PP in cui si alternano casualmente o regolarmente PP ed etilene (E); si parla quindi rispettivamente di copolimero random e copolimero a blocchi (Figura 1.3). Il PP omopolimero ha un'ottima rigidità e resistenza al calore, tuttavia mostra una minore resistenza all'impatto alle basse temperature che può essere migliorata mediante copolimerizzazione con un monomero come l'etilene. Dal momento che è possibile aggiungere al PP materiali come fibre di vetro, è possibile ottenere prodotti con specifiche proprietà fisiche. Queste resine sono utilizzate per una vasta gamma di applicazioni, quali parti di veicoli, elettrodomestici e per usi industriali.

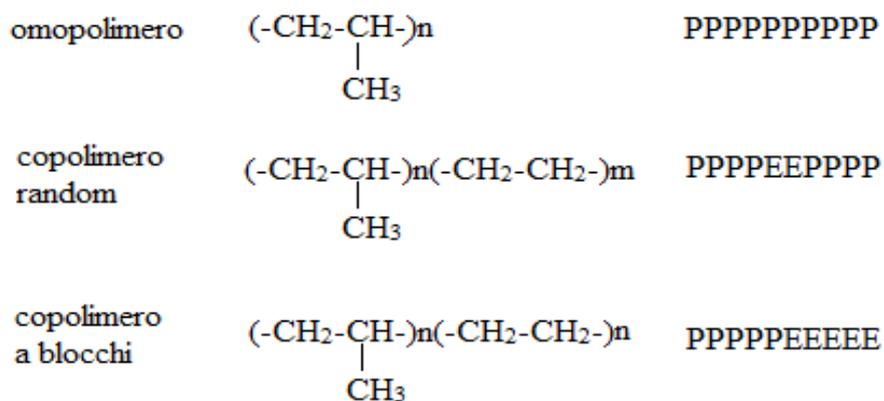


Figura 1.3. Struttura molecolare di PP omopolimero, copolimero random e a blocchi

1.5 Funzione delle fibre

Il ruolo fondamentale del rinforzo nei materiali compositi è quello di incrementarne le proprietà meccaniche, in particolare resistenza e rigidità. Le proprietà meccaniche delle fibre sono generalmente migliori di quelle della matrice che le contengono, quindi le proprietà del composito che si otterrà dipenderanno principalmente dalle fibre stesse.

Le fibre offrono un contributo diverso in base a:

1. le proprietà meccaniche delle fibre, in particolare resistenza e rigidità
2. l'efficienza dell'adesione fibra-matrice, che può essere modificata con l'impiego di trattamenti superficiali sulle fibre, ad esempio con l'applicazione di appretti (sizings)
3. la quantità di fibra (frazione volumetrica) nel materiale
4. l'architettura delle fibre, che possono essere disposte casualmente lungo tre direzioni (random nello spazio), casualmente lungo due direzioni (random nel piano), continue ed allineate in una o più direzioni (unidirezionali, multiassiali), intrecciate a formare tessuti o preforme

Il materiale di rinforzo viene aggiunto sotto forma di fibre lunghe, fibre corte o particelle (Figura 1.4).

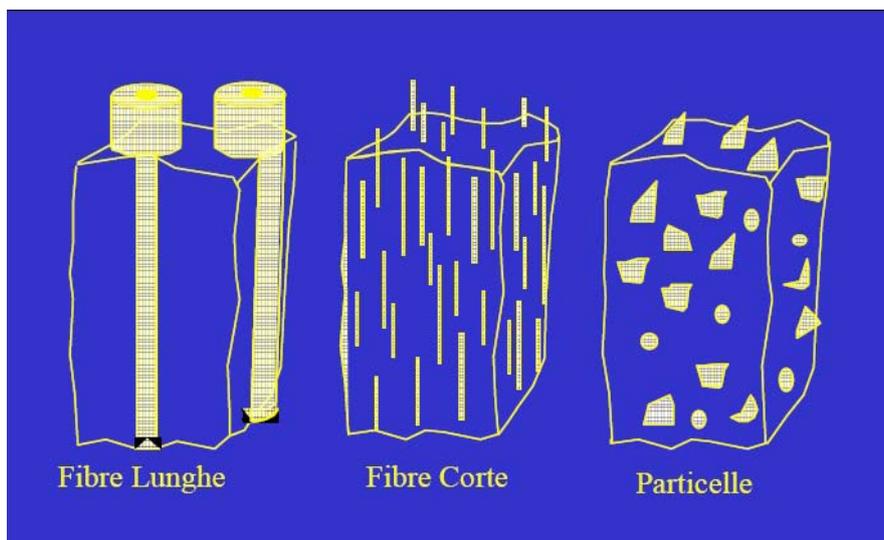


Figura 1.4. Tipologie di rinforzo

A titolo di esempio sono riportate nella Tabella 1.3 le principali caratteristiche meccaniche, modulo di elasticità e resistenza a trazione, delle principali fibre utilizzate nei compositi insieme a quelle di alcuni materiali convenzionali al fine di poter effettuare un rapido confronto.

| Material | Tensile modulus (E) (GN/m ²) | Tensile strength (σ_u) (GN/m ²) | Density (ρ) (g/cm ³) | Specific modulus (E/ρ) | Specific strength (σ_u/ρ) |
|----------------------------------|--|--|---|----------------------------------|--|
| Fibers | | | | | |
| E-Glass | 72.4 | 3.5 ^a | 2.54 | 28.5 | 1.38 |
| S-Glass | 85.5 | 4.6 ^a | 2.48 | 34.5 | 1.85 |
| Graphite (high modulus) | 390.0 | 2.1 | 1.90 | 205.0 | 1.1 |
| Graphite (high tensile strength) | 240.0 | 2.5 | 1.90 | 126.0 | 1.3 |
| Boron | 385.0 | 2.8 | 2.63 | 146.0 | 1.1 |
| Silica | 72.4 | 5.8 | 2.19 | 33.0 | 2.65 |
| Tungsten | 414.0 | 4.2 | 19.30 | 21.0 | 0.22 |
| Beryllium | 240.0 | 1.3 | 1.83 | 131.0 | 0.71 |
| Kevlar-49 (aramid polymer) | 130.0 | 2.8 | 1.50 | 87.0 | 1.87 |
| Conventional materials | | | | | |
| Steel | 210.0 | 0.34-2.1 | 7.8 | 26.9 | 0.043-0.27 |
| Aluminum alloys | 70.0 | 0.14-0.62 | 2.7 | 25.9 | 0.052-0.23 |
| Glass | 70.0 | 0.7-2.1 | 2.5 | 28.0 | 0.28-0.84 |
| Tungsten | 350.0 | 1.1-4.1 | 19.30 | 18.1 | 0.057-0.21 |
| Beryllium | 300.0 | 0.7 | 1.83 | 164.0 | 0.38 |

Tabella 1.3. Caratteristiche meccaniche di compositi fibrosi e materiali convenzionali

1.5.1 Le fibre di vetro

Le fibre di vetro (Figura 1.5) rappresentano il tipo più comune di rinforzo per i compositi a matrice polimerica grazie al loro basso costo, alle elevate resistenze a trazione, all' impatto ed all' attacco chimico. Esse presentano però alcuni svantaggi come ad esempio ridotti valori di modulo elastico, bassa resistenza a fatica e una scarsa adesione alle matrici polimeriche. Per arginare quest'ultimo svantaggio è necessario l'impiego di "apretti" applicati sulla superficie delle fibre.

Le fibre di vetro sono prodotte nella forma standard come vetro E, noto essenzialmente per applicazioni elettriche. Una fibra più resistente è il vetro S, circa un terzo più resistente del vetro E. Altri tipi di vetro sono il vetro C (resistente agli attacchi chimici), il vetro M (ad alto modulo elastico), il vetro D (presenta ottime caratteristiche elettriche) e quello L che, per il suo contenuto di piombo, realizza una buona protezione alle radiazioni e può essere usato come traccia per il controllo ai raggi x dell'allineamento delle fibre. Tutti i vetri hanno un rapporto resistenza su peso molto alto sebbene le fibre di vetro siano, fra le fibre inorganiche sintetiche, quelle a densità più alta. Il vetro mantiene le sue proprietà meccaniche fino al 50% della sua capacità di resistenza ad una temperatura di 375°C e fino al 25% a 538°C.



Figura 1.5. Tessuto in fibra di vetro

1.6 L'interfaccia fibra-matrice

La superficie di separazione tra la matrice ed il rinforzo in un composito viene detta interfaccia. Le sue caratteristiche vengono rigorosamente controllate per ottenere le proprietà desiderate da una determinata giunzione di due materiali. Se l'interfaccia risulta fragile, la deformazione del composito nel suo insieme si propaga attraverso la matrice fino ad incontrare la fibra ma invece di permettere alla cricca di continuare attraverso la fibra stessa, spinge il rinforzo ad uscire da una delle due parti del fronte di avanzamento della cricca. Questo fenomeno non deve tuttavia essere inteso come puramente negativo; esso viene anzi sfruttato, e quindi indotto appositamente in determinate situazioni, semplicemente facendo dell'interfaccia fibra-matrice il punto meccanicamente più debole dell'intero composito. L'utilità di questa logica di fabbricazione la si nota laddove si richieda all'interno stesso del composito una massimizzazione della dissipazione di energia di fronte a situazioni di danneggiamento per impatto, allo scopo di preservare quanto più possibile le zone vitali del manufatto, fatto sempre più frequente nell'industria automobilistica. Va tenuto presente che le prime sollecitazioni importanti sul composito si traducono di regola in danneggiamenti dell'interfaccia. Un'altra filosofia costruttiva tende invece a rafforzare l'accoppiamento fibra-matrice, specie nel caso in cui lo scopo principale sia la conservazione per lungo tempo delle originarie proprietà strutturali del composito. Solo un buon accoppiamento interfacciale può permettere realmente alle tensioni di trasmettersi alle fibre di rinforzo immerse nella matrice.

L'interfaccia tra fibra e matrice, sebbene costituisca usualmente una porzione volumetrica molto ridotta del composito, riveste una fondamentale importanza nel determinarne le proprietà fisiche e meccaniche finali, soprattutto le proprietà "ultime" (resistenza a trazione, a fatica e a frattura). In molti casi, nella zona di interfaccia è

presente una fase distinta, ad esempio a seguito di reazioni tra rinforzo e matrice, oppure a seguito dell'applicazione di appretti. L'interfaccia può essere vista come una zona estesa, con spessore ridottissimo, in cui le proprietà del materiale cambiano bruscamente da quelle della matrice a quelle del rinforzo. L'interfaccia rappresenta quindi una zona di discontinuità di natura chimica, di proprietà meccaniche e fisiche e le sue caratteristiche dipendono dal sistema matrice-rinforzo considerato. In particolare, strettamente correlata alle proprietà dell'interfaccia è l' "adesione" tra fibra e matrice nei compositi fibrosi, ossia la forza del legame interfacciale tra le due fasi, riconosciuta come uno dei fattori critici che influenza il comportamento meccanico di questi sistemi (in quanto determinante nei processi di trasferimento del carico dalla matrice alla fibra). Il fenomeno dell'adesione tuttavia si presenta estremamente complesso, per la presenza contemporanea di diverse componenti i cui effetti sono spesso difficili da isolare in modo da stabilire quale peso abbiano nel determinare il valore finale dell'adesione stessa. In ogni caso perché esista adesione è necessario che durante il processo matrice e rinforzo vengano portati a stretto contatto. Un concetto chiave in questo contesto è quello di "bagnabilità" (wettability), definita come la capacità di un liquido di spandersi su una superficie. Una buona bagnabilità garantisce che la matrice liquida fluisca sul rinforzo ricoprendo ogni asperità e rugosità della superficie, venendo a perfetto contatto col solido e rimuovendo l'aria. In un composito, la bagnabilità della fibra da parte di una matrice polimerica dipende dalla viscosità del polimero e dalla tensione superficiale di entrambi i materiali. Ai fini di una buona bagnabilità la tensione superficiale del polimero dovrà essere almeno più bassa di quella della fibra [29].

Una volta che la matrice bagna il rinforzo, può avvenire il legame tra le due fasi. I meccanismi fondamentali alla base dell'adesione sono diversi nei diversi sistemi; spesso possono essere attivi più meccanismi contemporaneamente e questi possono essere modificati dalla presenza all'interfaccia di sostanze attive (promotori di adesione).

Si possono convenientemente dividere i fenomeni che contribuiscono all'adesione tra fibra e matrice in tre categorie:

- fenomeni meccanici
- fenomeni fisici
- reazioni chimiche

L'adesione di tipo meccanica è favorita dal fatto che la superficie della fibra di rinforzo non è mai perfettamente liscia ma ha sempre una certa rugosità: queste imperfezioni superficiali si presentano come una successione irregolare di sporgenze e rientranze che,

unite a quelle della matrice, creano incastri distribuiti casualmente lungo l'area di contatto e generano fenomeni di attrito che si oppongono allo scorrimento relativo delle due superfici. Nella maggior parte dei sistemi rinforzo-matrice, la sola adesione meccanica non è in grado di garantire un'efficiente trasmissione di sforzi.

L'adesione di tipo fisica è il risultato di interazioni elettrostatiche e/o legami secondari (ad esempio van der Waals) tra matrice e rinforzo. Nel caso di perfetto contatto tra le fasi, queste interazioni sono sufficienti a garantire un'ottima adesione. Nelle situazioni reali, questa tipologia di adesione è penalizzata dalla presenza di difetti superficiali, contaminazioni e aria intrappolata all'interfaccia tra le fasi.

L'adesione di tipo chimica è il risultato della formazione di legami chimici primari tra matrice e rinforzo e permette di ottenere efficiente trasmissione degli sforzi. Naturalmente, l'entità dell'adesione dipende dal numero di legami che si instaurano; anche in questo caso, quindi, una buona bagnabilità è un prerequisito per un'efficiente adesione chimica. Inoltre perché si formino legami all'interfaccia è necessario che la superficie delle fibre possieda gruppi chimici reattivi, compatibili con la matrice. Trattamenti superficiali possono modificare, oltre che la bagnabilità, la reattività del rinforzo nei confronti delle diverse matrici.

In molti sistemi, l'aumento di bagnabilità e la formazione di legami tra matrice e rinforzo richiede la presenza di alcune sostanze, compatibilizzanti e promotori di adesione, che sono generalmente costituiti da molecole in grado, da un lato, di formare legami forti con i gruppi reattivi sulla superficie del rinforzo, dall'altro di interagire per reazione o interdiffusione con la matrice. Nel caso delle fibre di vetro, ad esempio, sizing a base silanica vengono invariabilmente applicati in fase di produzione.

1.7 Le prove di impatto a bassa velocità

L'individuazione delle proprietà che influenzano direttamente il comportamento all'impatto dei materiali compositi costituisce un argomento di grande interesse. È questo infatti un primo passo importante da compiere per lo sviluppo di nuove configurazioni e per la progettazione di strutture più resistenti. La resistenza all'impatto migliora utilizzando fibre ad elevata deformazione a rottura e resine più tenaci.

Sono numerosi gli studi circa le prove ad impatto a bassa velocità che hanno messo in evidenza la maggiore resistenza all'impatto dei laminati in tessuto rispetto a quelli in fibra unidirezionale [19-20]. I meccanismi di danneggiamento che si verificano nel composito durante l'impatto sono in genere la delaminazione, l'indentazione della

matrice, la rottura delle fibre e la perforazione (Figura 1.6). Ciascun meccanismo di danneggiamento è più o meno evidente ad una certa soglia di energia di impatto ed in genere il danno si manifesta come una combinazione di più meccanismi contemporaneamente [30]. I compositi in tessuto $0^\circ/90^\circ$ presentano rispetto alle altre configurazioni di rinforzo, una migliore resistenza alla delaminazione ed un maggiore indice di duttilità. Sono quindi capaci di assorbire, dopo la rottura delle prime fibre, una più alta aliquota di energia durante fenomeni d'impatto [20]. Inoltre, essi offrono una migliore resistenza post-impatto se confrontati con laminati aventi altre configurazioni di rinforzo.

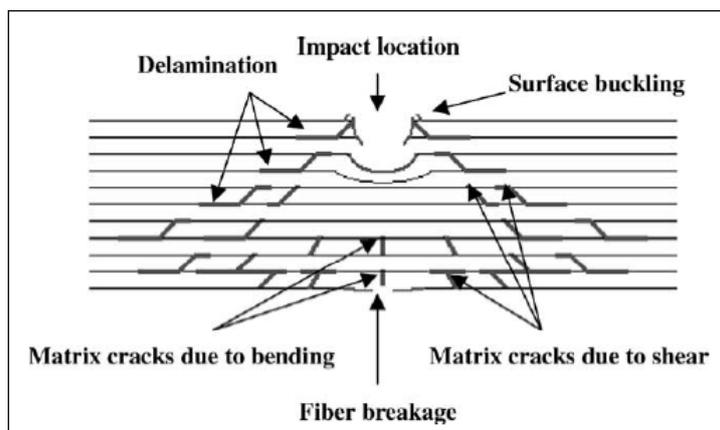


Figura 1.6. Tipologie di danno dovute all'impatto [22]

La Figura 1.7 mostra una tipica curva carico-deformazione ricavata da una prova di impatto con caduta di dardo eseguita su un provino della presente sperimentazione. Analizzando la curva, notiamo un tratto iniziale in cui sono evidenti delle perturbazioni dinamiche dovute prevalentemente alle vibrazioni proprie del sistema percussore-provino. Questi disturbi sono di piccola intensità e breve durata.

La prima tipologia di danno che si verifica in un laminato sottoposto ad una prova ad impatto è in genere la rottura della matrice (nel grafico, "first crack") o la delaminazione [32]. In letteratura [31] c'è anche chi definisce due soglie di carico in cui si verificano i primi danni: la prima caduta di carico si ha in corrispondenza del cedimento della matrice, la seconda si ha in corrispondenza del cedimento della prima lamina. Alcuni ricercatori [33] hanno sottolineato che il tipo di rottura della matrice che ha luogo nei laminati sottoposti ad impatto, è fortemente influenzato dallo spessore del laminato. In particolare, per provini lunghi e sottili, le fratture normali nelle lamine inferiori si verificano a causa dell'eccessiva deflessione che subiscono i provini (Figura

1.6, “Matrix cracks due to bending”), mentre provini corti e spessi, risultano più rigidi e, per questo motivo, la maggiore entità della forza di contatto che si genera induce un maggior numero di crack trasversali di shear al di sotto dell’impattatore e nelle lamine superiori (Figura 1.6, “Matrix cracks due to shear”). Dopo aver raggiunto un massimo (Figura 1.7, “peak force”), si nota un improvviso calo della forza (“penetration: unloading section”) a causa di una momentanea perdita di contatto tra il provino ed il dardo, dovuta alla rottura delle fibre: il percussore attraversa lo spessore del provino incontrando e vincendo la resistenza del rinforzo delle diverse lamine, fino ad oltrepassarlo completamente. Infine, il tratto terminale della curva mostra le ultime interazioni tra percussore e provino ed in particolare l’attrito che nasce tra i due dopo la perforazione del provino. L’aliquota di energia relativa a quest’ultima fase dell’impatto non va considerata nel computo complessivo dell’energia assorbita dal composito, E_a [22] (Figura 1.8).

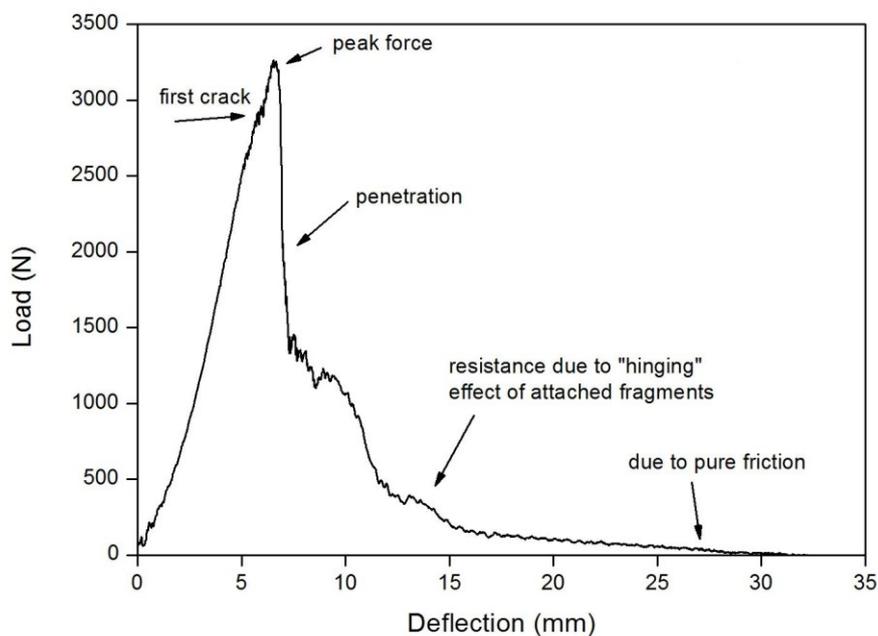


Figura 1.7. Tipica curva Load-Deflection

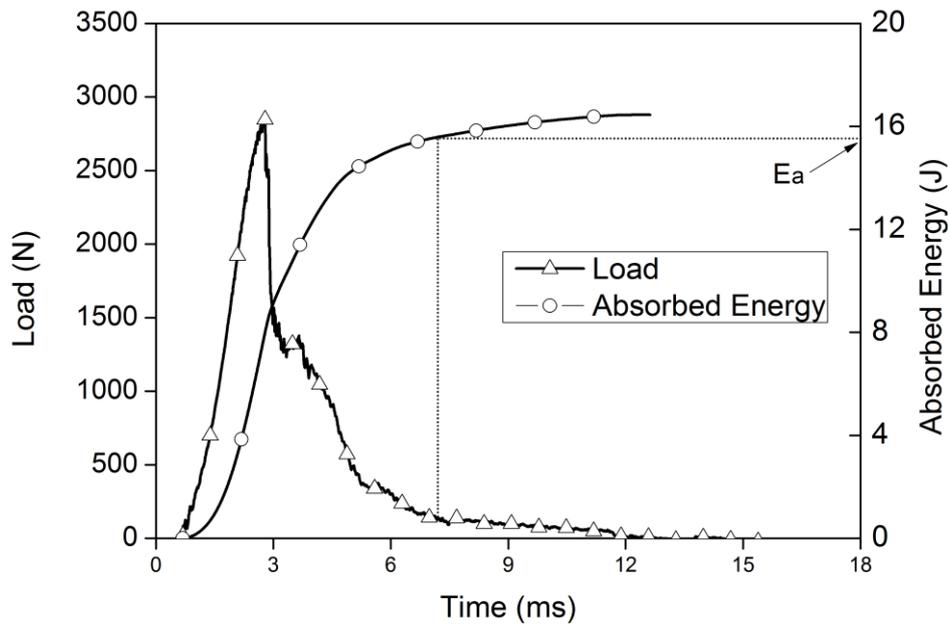


Figura 1.8. Valutazione dell'energia assorbita nel caso di perforazione

In Figura 1.9 è rappresentato il tipico grafico “carico-deformazione” nel caso di impatto con rimbalzo del dardo su un composito. Si osserva che la forza cresce progressivamente con la deformazione fino a raggiungere un picco massimo in corrispondenza del quale il moto del percussore si inverte. Si assiste quindi alla fase di scarico durante la quale la forza decresce fino a ritornare nulla. Il grafico evidenzia che la fase di scarico nel diagramma carico-deformazione non coincide con la rampa di carico; si viene quindi a creare un ciclo chiuso la cui area rappresenta l'energia assorbita dal provino, dissipata mediante i meccanismi di danno propri del materiale.

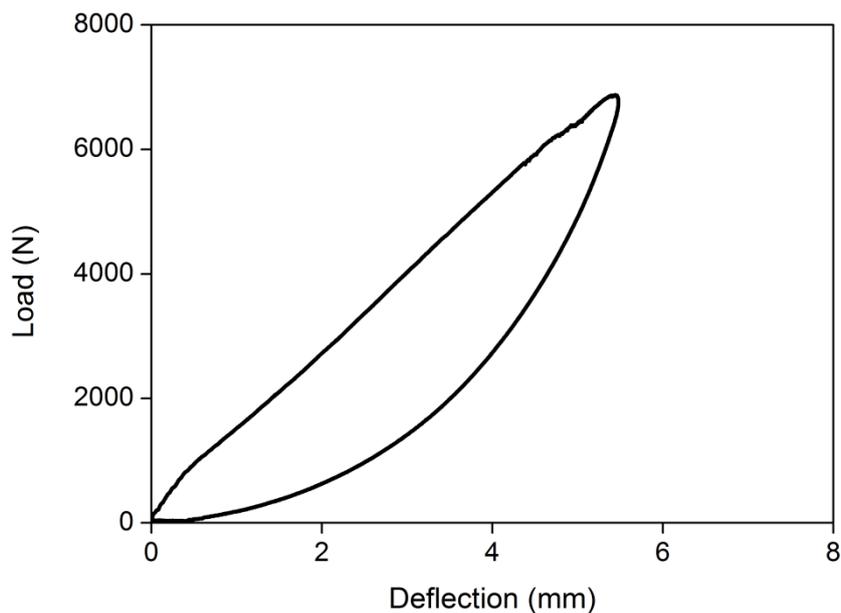


Figura 1.9. Tipica curva Load-Deflection nel caso di rimbalzo

Il tipico andamento dell'energia ceduta dall'impattatore al provino durante l'urto, nel caso di rimbalzo [19], è rappresentato in Figura 1.10.

Si può ritenere che i contributi energetici siano rappresentati prevalentemente dall'energia di deformazione elastica e dall'energia dissipata nel danneggiamento. Quando si sottopone il provino ad impatto si assiste ad un iniziale accumulo di energia fornita dal dardo al provino; questo processo di accumulo prosegue fino al raggiungimento della massima deflessione. A questo punto l'impattatore si è arrestato e tutta l'energia dell'impatto è stata trasferita al provino che oltre ad essersi inflesso elasticamente, ha subito anche danneggiamento.

La fase successiva è caratterizzata dalla restituzione dell'energia elastica dal provino al dardo, con riconversione in energia cinetica e gravitazionale (Rebound Energy, Figura 1.10). L'andamento della curva è ora decrescente fino a raccordarsi ad un livello costante a fine prova che rappresenta proprio la quota di energia assorbita dal provino (Absorbed Energy, Figura 1.10).

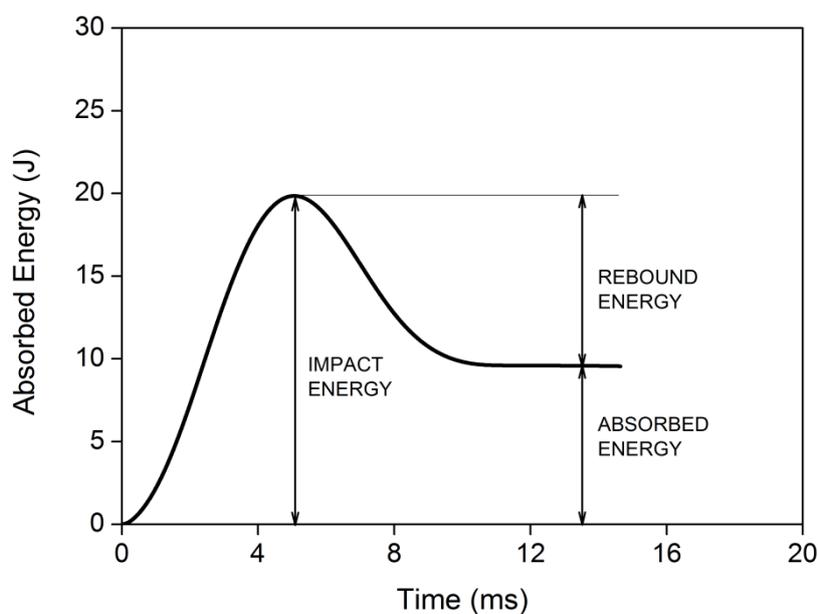


Figura 1.10. Energia assorbita nel caso di rimbalzo

CAPITOLO 2: Materiali e metodi

2.1 Materiali

Per la realizzazione dei compositi, sono state utilizzate due differenti matrici di polipropilene, commercialmente note come EP348U e MA712, prodotte rispettivamente da Lyondell Basell Industries e Unipetrol e codificate come M - LV (matrice a bassa viscosità) e M - HV (matrice ad alta viscosità) . La Tabella 2.1 riassume alcune proprietà fisiche e meccaniche dei due polimeri utilizzati. Si notano migliori proprietà meccaniche , in termini di rigidezza, resistenza a trazione e resistenza all’impatto Charpy, del polipropilene a più bassa fluidità (M - HV) rispetto a quello a più alta fluidità (M - LV). Per migliorare l’adesione all’interfaccia fibra/matrice, è stato utilizzato un opportuno agente compatibilizzante, commercializzato con il nome di Polybond 3200. Si tratta di un polipropilene graffato con anidride maleica (PP-g-MA), con MFI di 115g/10 min e 1% in peso di anidride maleica. Le matrici a cui è stato aggiunto l’agente compatibilizzante sono state indicate aggiungendo il codice “PB” a quello della matrice. Il rinforzo utilizzato è un tessuto in fibra di vetro, con armatura “plain weave” , densità di 204 g/m² ed è funzionalizzato con un ammino silano. I compositi sono stati indicati sostituendo il prefisso “C” a quello della matrice “M”.

| <i>Properties</i> | <i>Method</i> | <i>Unit</i> | <i>M - LV</i> | <i>M - HV</i> |
|--|---------------|-------------------|---------------|---------------|
| <i>Density</i> | ISO 1183 | g/cm ³ | 0.90 | 0.90 |
| <i>Melt flow index (MFI)</i> | ISO 1133 | g/10 min | 70 | 12 |
| <i>Tensile Modulus</i> | ISO 527 -1/-2 | MPa | 1200 | 1550 |
| <i>Tensile Stress at Yield</i> | ISO 527 -1/-2 | MPa | 24 | 29 |
| <i>Tensile Strain at Break</i> | ISO 527 -1/-2 | % | 30 | 50 |
| <i>Charpy notched impact strength (+23 °C)</i> | ISO 179/1eA | kJ/m ² | 5.5 | 10 |

Tabella 2.1. Proprietà fisiche e meccaniche dei polimeri impiegati

2.2 Preparazione compositi

I provini sono stati ottenuti mediante stampaggio per compressione, utilizzando una pressa Collin (modello P300P), sovrapponendo in modo alternato film di polipropilene e tessuto in fibra di vetro (tecnica del “film stacking”) fino a raggiungere lo spessore desiderato [34-35]. Il compatibilizzante è stato aggiunto per un quantitativo del 2% in peso e miscelato alle matrici mediante un estrusore (*Polylab Haake ptw 24/40*, L/D 40:1, dotato di viti co-rotanti interpenetranti). Il materiale è stato poi filmato e ridotto a spessori di 35-40 μm mediante estrusione in bolla (macchina *COLLIN*, modello *Teach-Line E 20 T*). La Tabella 2.2 riporta le condizioni di stampaggio. I provini sono stati fatti raffreddare fino alla temperatura di 30-35 $^{\circ}\text{C}$, mantenendo sempre costante il valore della pressione applicata durante l'intero ciclo di stampaggio (stessa pressione applicata in riscaldamento e raffreddamento). Relativamente ad ogni tipologia di matrice, sono state applicate le stesse condizioni di stampaggio sia per il composito con matrice pura sia per quello con matrice compatibilizzata. Per favorire una buona impregnazione del tessuto, i compositi con matrice a più bassa fluidità (C - HV e C - HV - PB) sono stati realizzati con pressione e temperatura più elevate rispetto ai compositi con matrice a più alta fluidità (C - LV e C - LV - PB).

| | C - LV, C - LV - PB | | | C - HV, C - HV - PB | | |
|---------------------|---------------------|----------------|---------------|---------------------|----------------|---------------|
| | <i>P (bar)</i> | <i>t (min)</i> | <i>T (°C)</i> | <i>P (bar)</i> | <i>t (min)</i> | <i>T (°C)</i> |
| Pre-heating | - | 3 | 190 | - | 3 | 210 |
| Heating/compression | 25 | 30 | 190 | 40 | 30 | 210 |
| Cooling/compression | 25 | 15 | 30-35 | 40 | 15 | 30-35 |

Tabella 2.2. Condizioni di stampaggio

Le condizioni di stampaggio sono anche riportate in Figura 2.1. In particolare, si può notare che nelle prime fasi dello stampaggio, la pressione è stata applicata gradualmente prima di raggiungere il suo valore massimo, in modo da evitare un eccessivo disallineamento delle fibre causato dal fluire verso l'esterno del fuso polimerico.

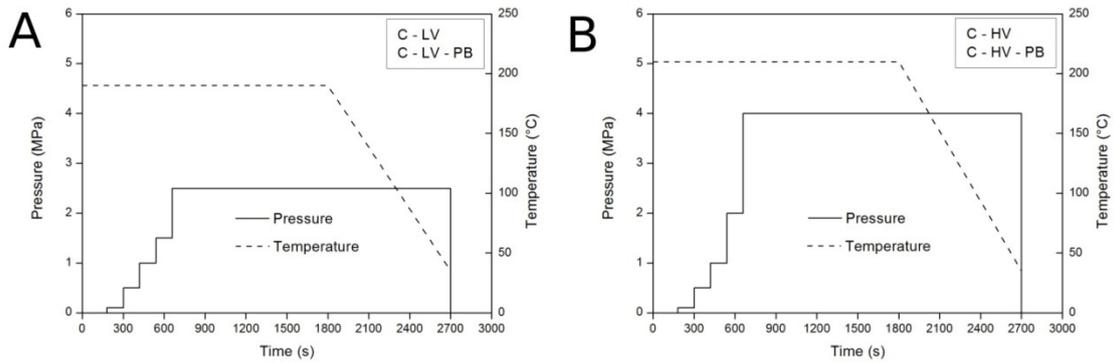


Figura 2.1. Condizioni di stampaggio per i compositi LV (Figura 2.1 A) e HV (Figura 2.1 B)

Sono state realizzate due classi di laminati, una a 8 lamine e l'altra a 20 lamine, tutte in tessuto $0^\circ/90^\circ$ bilanciato, disposte simmetricamente rispetto al piano medio del laminato, con configurazione $[(0/90)_4]_s$ e $[(0/90)_{10}]_s$. E' stata utilizzata una fresatrice con lama diamantata per il taglio dei provini. La Figura 2.2 riporta la sequenza di operazioni necessaria per la realizzazione dei provini in composito.

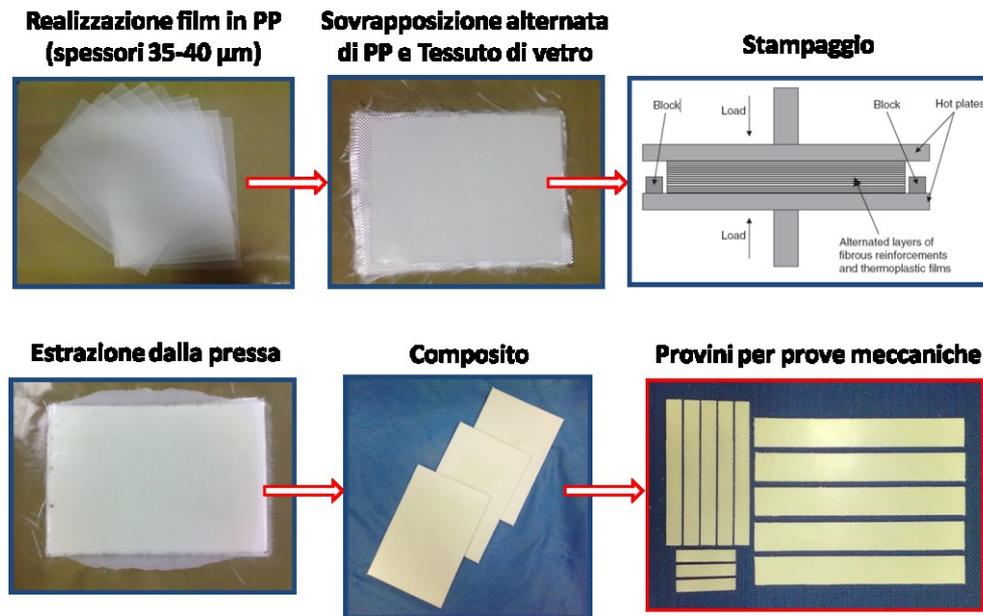


Figura 2.2. Sequenza operazioni per realizzazione provini

I laminati realizzati presentano uno spessore medio di 1.3 mm (configurazione a 8 lamine) e 3 mm (configurazione a 20 lamine). Il contenuto volumetrico in fibra è di circa il 50 % per entrambe le configurazioni di laminati.

Le percentuali volumetriche di fibra, matrice e vuoti, sono state valutate mediante le normative ASTM D 3171-99 e ASTM D792.

2.3 Tecniche di caratterizzazione

2.3.1 Analisi termica

Le matrici impiegate per realizzare i compositi sono state caratterizzate termicamente mediante analisi calorimetrica al DSC. La macchina utilizzata è una METTLER TOLEDO, modello DSC 1. Le prove sono state condotte ad una velocità di scansione di 10 °C/min, da temperatura ambiente fino a 220 °C, su campioni di 8-10 mg. E' stata valutata la temperatura di fusione (d'inizio e di picco), l'entalpia di fusione e il grado di cristallinità in accordo con la seguente espressione:

$$X_c = 100 \cdot \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \right)$$

in cui $\Delta H_f^0 = 207 \text{ J/g}$ [36] è il valore teorico dell'entalpia di fusione per il polipropilene completamente cristallino.

2.3.2 Prove di flessione statica

La macchina di prova utilizzata è una INSTRON, modello 3360. La configurazione di prova utilizzata è la flessione a tre punti. Le prove eseguite fanno riferimento alla norma ASTM D 790-10. E' stata utilizzata una cella di carico da 5 kN. Sono state condotte prove sulle matrici pure e sui compositi, in presenza e in assenza di compatibilizzante. I provini in polipropilene presentano dimensioni $80 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ e si è utilizzato uno span di 50 mm. Si è utilizzata una velocità di prova di 1.41 mm/min. I provini in composito presentano uno spessore medio di 1.3 mm e larghezza di 12.7 mm. E' stato utilizzato un rapporto span/spessore pari a 40, in modo da minimizzare l'effetto del taglio sul momento. La velocità di prova è stata posta pari a 3.5 mm/min. In accordo con la normativa di riferimento, per ciascuna tipologia di materiale sono state eseguite 5 prove riportando valori medi e deviazioni standard dei seguenti parametri: Modulo Elastico, Resistenza a Flessione e Deformazione allo Snervamento.

2.3.3 Analisi dinamico-meccanica (DMA)

L'analisi dinamico-meccanica è un metodo di indagine non distruttiva che misura la deformazione di un materiale in risposta ad una sollecitazione meccanica periodica di piccola ampiezza al variare della temperatura e/o della frequenza di sollecitazione. Lo strumento utilizzato in questo lavoro per le analisi dinamico-meccaniche è il *Tritec 2000 DMA della Triton Technology Ltd* (Figura 2.3).



Figura 2.3. Macchina DMA

Il principio di funzionamento prevede la sollecitazione del materiale con uno stress sinusoidale (oppure uno strain sinusoidale) e la lettura contemporanea dello strain (o dello stress) con il relativo sfasamento. A regime, lo strain e lo stress risultano sfasati a causa del rilassamento del materiale viscoelastico determinato dal tempo che le molecole impiegano per riorganizzarsi. Tutte le determinazioni sono state eseguite in configurazione “Single cantilever”, come schematizzato in Figura 2.4.

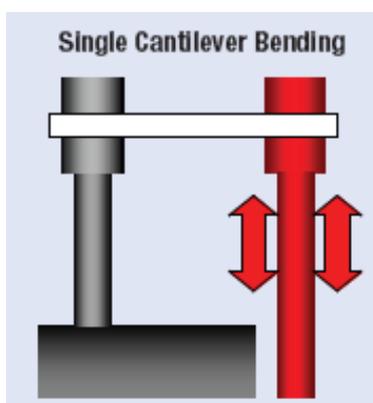


Figura 2.4. Geometria e condizione di carico

Le condizioni di prova applicate sono le seguenti:

- range di temperatura: $-50 \div 150$ °C
- velocità di scansione: 3 °C/min
- frequenza: 1 Hz, 10 Hz, 50 Hz
- ampiezza di deformazione: 0.01 mm

Dopo l'opportuna misurazione delle dimensioni dei campioni, ogni prova è stata impostata e monitorata mediante il software a corredo dell'apparecchiatura. Per ogni campione testato, si è ottenuto il relativo grafico che riporta il modulo conservativo E' in funzione della temperatura e il fattore di perdita $Tan\delta$ (anch'esso in funzione della temperatura), definito dal rapporto tra il modulo dissipativo E'' e il modulo conservativo E' . I dati raccolti sono stati poi elaborati con l'ausilio del software "OriginLab".

2.3.4 Prove di impatto con pendolo Charpy

La norma che specifica i principi generali per la determinazione della resistenza all'urto Charpy delle materie plastiche e dei compositi è la UNI EN ISO 179, nelle sue parti 1 e 2. In Figura 2.5 è riportata un'immagine della macchina di prova, il pendolo Charpy.

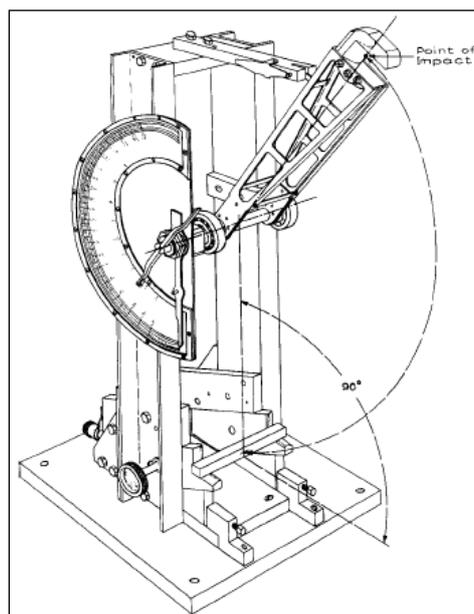


Figura 2.5. Macchinario standard per la prova d'impatto Charpy

Il presente metodo viene utilizzato per valutare la fragilità o la tenacità dei provini, che sono supportati come travi orizzontali vicino alle estremità e urtati nella mezzeria da una sola oscillazione del pendolo.

Per materiali che possono presentare fratture di taglio interlaminare, come per esempio accade per materiali rinforzati con fibre lunghe, sono impiegati provini non intagliati. E' importante il rapporto fra la distanza tra gli appoggi (span) e la dimensione del provino nella direzione dell'urto. In Figura 2.6 è stata indicata con "1" la direzione della forza d'urto.

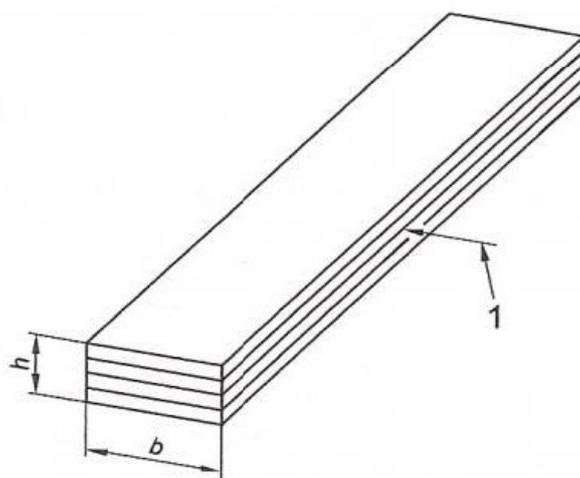


Figura 2.6. Geometria provino e direzione della forza d'urto

Il rapporto span/spessore è scelto in funzione della modalità di rottura che si preferisce ottenere: maggiore di 20 quando si vuole favorire una rottura tipo trazione invece che rottura per taglio interlaminare. In questa sperimentazione si è preferito privilegiare una rottura tipo trazione con dimensioni dei provini riportate in tabella 2.3.

| Lunghezza provino (l) | Larghezza (b) | Spessore (h) | Distanza appoggi (L) |
|-----------------------|---------------|--------------|----------------------|
| 75 mm | 10 mm | 3 mm | 60 mm |

Tabella 2.3. Dimensioni provini

Il pendolo Charpy utilizzato è denominato "M679". Il "martello" è lungo 0.374 m e pesa 7.31 Kg. I provini sono stati testati con un'energia d'impatto di 26.8 J.

2.3.5 Prove di impatto per caduta di dardo

La macchina di prova utilizzata è una CEAST, modello “Fractovis Plus” (illustrata in Figura 2.7). Il percussore presenta testa emisferica di diametro 12,7 mm e la cella di carico è da 22 kN. La massa d’impatto è di 6,926 Kg. Tutte le prove sono state eseguite posizionando i provini su un supporto d’acciaio a forma di anello, con diametro interno ed esterno rispettivamente di 40 mm e 60 mm. I provini testati presentano dimensioni in piano 80x80 mm² (quelli a 8 lamine) e 100x100 mm² (quelli a 20 lamine) e sono stati ricavati dai laminati attraverso operazione di taglio con fresatrice a lama diamantata. I parametri d’impatto (massa e velocità di impatto), sono stati scelti in funzione dell’energia d’impatto desiderata per ciascuna prova. In particolare, i sistemi a 8 lamine sono stati testati con un’energia di impatto di 31 J, energia ben superiore a quella della soglia di penetrazione, mentre quelli a 20 lamine sono stati testati con 4 differenti energie d’impatto (5 J, 20 J, 40 J, 105 J) al fine di valutare l’ energie assorbita, la massima forza registrata e le differenti modalità di danneggiamento per ciascuna soglia di energia di impatto, per ogni tipologia di composito.



Figura 2.7. Macchina per prova di impatto

2.3.6 Analisi morfologica

Per valutare la bontà dell'impregnazione delle fibre dei compositi, sono state condotte delle analisi con un microscopio ottico Olympus (modello BX51). Le superfici dei provini, prima di essere osservate al microscopio, sono state ripulite con carta abrasiva a grana via via più fine e poi lucidate con una pasta abrasiva molto fine. Ulteriori prove di microscopia sono state condotte con un SEM ad emissione di campo. Il modello in questione è il QUANTA-200FEG (prodotto dalla FEI). Per queste prove si è utilizzata una osservazione ad alto vuoto, con tensioni di circa 20 kV. I provini sono stati metallizzati con oro-palladio e sono state osservate le superfici di frattura.

2.3.7 Analisi termografica

Ciascun provino è stato sottoposto a controllo non distruttivo con termografia lock-in [28]. L'apparato sperimentale è composto essenzialmente da: provino, termocamera (Thermacam SC6000 Flir Systems), lampada alogena e sistema di modulazione e sincronizzazione del segnale; l'acquisizione ed elaborazione dei dati è effettuata con il software IrNDT. La procedura di prova consiste nella stimolazione termica della superficie del provino con una sorgente termica modulata. L'onda termica si propaga all'interno del materiale. In corrispondenza di particelle estranee al corpo (difetti), e quindi caratterizzate da proprietà termiche diverse rispetto al materiale base, l'onda incidente viene riflessa con una fase diversa rispetto al materiale base omogeneo. Il risultato può essere espresso in termini di immagine di ampiezza o di fase. Ovviamente, angolo di fase uniforme indica materiale integro mentre locali variazioni di angolo di fase indicano presenza di difetti. In questo lavoro i risultati sono presentati in termini di immagini di fase.

La lunghezza di diffusione termica μ è legata alla diffusività termica del materiale α ed alla frequenza di modulazione f dalla relazione:

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}}$$

La diffusività termica è una proprietà intrinseca del materiale; variando la frequenza di modulazione varia la lunghezza di diffusione termica, ovvero la profondità p ($p = 1.8\mu$). La possibilità di individuare anomalie posizionate a diverse profondità dipende dalla scelta della frequenza di modulazione. Generalmente, un valore relativamente elevato

della frequenza permette di analizzare lo strato superficiale di materiale, diminuendo la frequenza si analizzano strati più profondi.

CAPITOLO 3: Risultati e discussione

3.1 Analisi termica

I termogrammi in Figura 3.1 mostrano per ogni matrice utilizzata il flusso di calore (W/g) al variare della temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e in Tabella 3.1 si riportano i dati ottenuti in termini di temperatura di picco del segnale di fusione ($T_{m, \text{peak}}$), temperatura di inizio fusione ($T_{m, \text{onset}}$), entalpia di fusione (ΔH_m) e grado di cristallinità (X_c). Tutti i materiali mostrano un solo segnale endotermico, la cui posizione è solo leggermente influenzata dall'inclusione dell'agente compatibilizzante, che riduce la temperatura di inizio fusione e aumenta la temperatura di picco fusione.

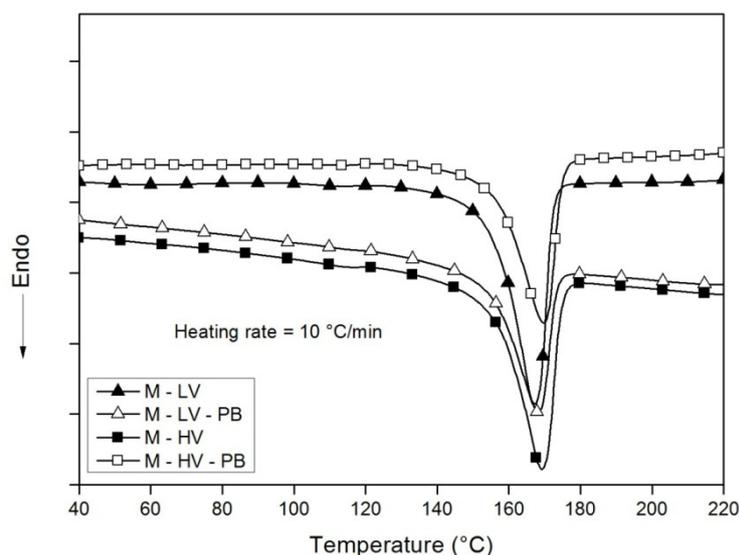


Figura 3.1. Termogramma DSC

Il grado di cristallinità della matrice M - LV è inferiore a quello della matrice M - HV. L'aggiunta di compatibilizzante influenza solo leggermente questo parametro, ma con un effetto opposto sulle due matrici, andando ad incrementare il grado di cristallinità del polipropilene più fluido e facendo diminuire la cristallinità della matrice a più basso MFI.

| Matrice | T_{m, onset} (°C) | T_{m, peak} (°C) | ΔH_m (J/g) | X_c (%) |
|----------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| M - LV | 155.8 | 167.3 | 69.7 | 33.7 |
| M - HV | 156.2 | 169.3 | 81.9 | 39.6 |
| M - LV - PB | 154.7 | 168.1 | 71.4 | 34.5 |
| M - HV - PB | 155.7 | 169.8 | 78.5 | 37.9 |

Tabella 3.1. Proprietà termiche delle matrici

3.2 Misure di densità

I risultati delle misure di densità condotte sui compositi a 8 lamine (spessore medio di 1.3 mm), sono riportati nella Tabella 3.2. I laminati realizzati con la matrice più fluida presentano una frazione volumetrica di rinforzo leggermente più bassa rispetto ai sistemi con matrice meno fluida. La percentuale di vuoti, valutata in accordo con la normativa ASTM D 3171-99, risulta essere molto bassa per ciascuno dei sistemi analizzati.

| Laminato | ASTM D 3171-99 | | | ASTM D792 | |
|-----------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| | Densità (g/cm³) | V_f(%) | Contenuto di vuoti (%) | Densità (g/cm³) | V_f(%) |
| C - LV | 1.69±0.01 | 48.99±0.52 | 1.16±0.17 | 1.70±0.01 | 48.46±0.478 |
| C - LV - PB | 1.69±0.01 | 48.48±0.32 | 0.90±0.35 | 1.69±0.01 | 47.92±0.150 |
| C - HV | 1.73±0.02 | 51.18±1.04 | 0.46±0.11 | 1.74±0.02 | 50.87±1.114 |
| C - HV - PB | 1.75±0.01 | 52.39±0.24 | 0.79±0.49 | 1.76±0.01 | 52.17±0.445 |

Tabella 3.2. Valori di densità, contenuto di vuoti e frazione volumetrica di rinforzo

Quindi, nonostante la rilevante differenza di melt flow index delle matrici utilizzate, l'impregnazione delle fibre risulta essere sempre molto buona, come confermano anche le osservazioni effettuate con microscopio ottico (Figura 3.2) sulle sezioni trasversali dei provini.

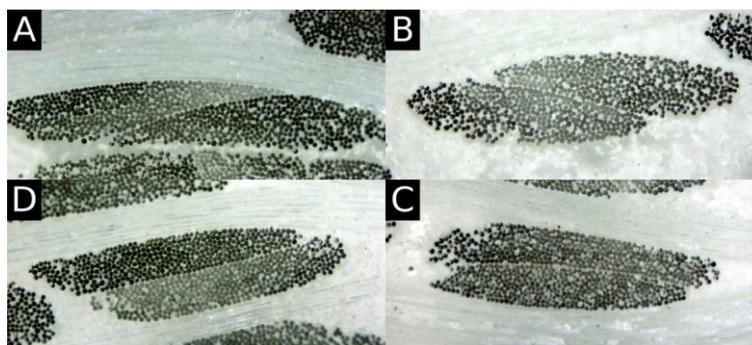


Figura 3.2. Impregnazione delle fibre nei differenti compositi: A) C - LV, B) C - LV - PB, C) C - HV, D) C - HV -PB.

3.3 Prove di Flessione

La Figura 3.3 riporta le curve Stress-Strain per la caratterizzazione a flessione statica delle matrici considerate. In accordo con la normativa di riferimento (ASTM D 790-10), lo sforzo massimo è stato valutato in corrispondenza di uno strain del 5 %.

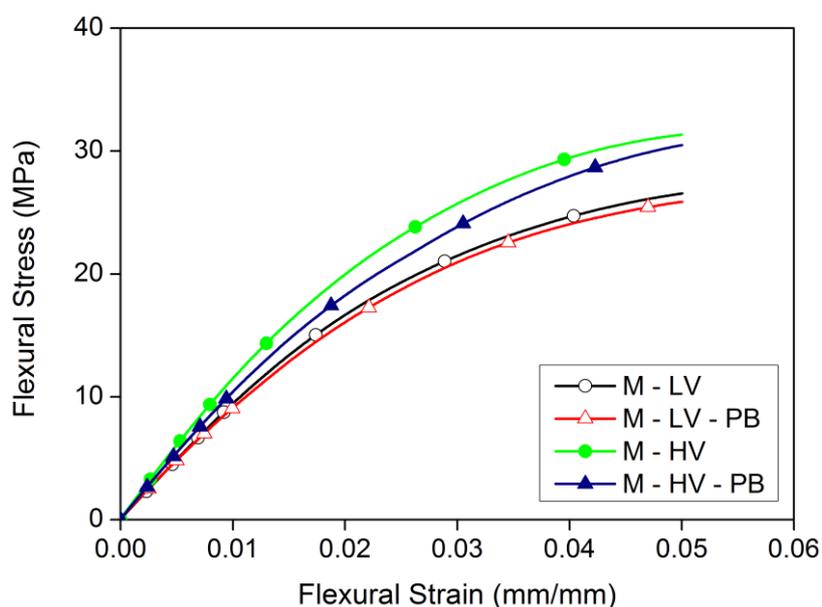


Figura 3.3. Curve Stress-Strain delle prove di flessione condotte sulle matrici

I risultati delle prove, in termini di resistenza a flessione e modulo elastico, sono riportati in Tabella 3.3. La matrice a più basso MFI presenta maggiore rigidità e resistenza rispetto alla matrice ad alto indice di fluidità. Inoltre, le matrici che non presentano aggiunta di agente compatibilizzante (M - LV e M - HV) presentano

proprietà meccaniche superiori rispetto alle matrici compatibilizzate (M - LV - PB e M - HV - PB).

| Matrice | Modulo Elastico (MPa) | Resistenza a Flessione (MPa) |
|-------------|-----------------------|------------------------------|
| M - LV | 1149±40 | 26.1±0.5 |
| M - LV - PB | 1136±42 | 25.9±0.6 |
| M - HV | 1409±92 | 31.7±0.8 |
| M - HV - PB | 1329±90 | 30.5±0.8 |

Tabella 3.3. Valori di Modulo Elastico e Resistenza a Flessione

In Figura 3.4, le curve Stress-Strain danno indicazioni sul comportamento a flessione statica dei 4 sistemi di compositi testati. I massimi delle curve sono indicativi della resistenza a flessione dei laminati, e segnano l'inizio di meccanismi di danneggiamento combinati interlaminari e intralaminari, mentre la pendenza della curva nel primo tratto (quello a comportamento elastico lineare) fornisce indicazioni sulla rigidezza del materiale.

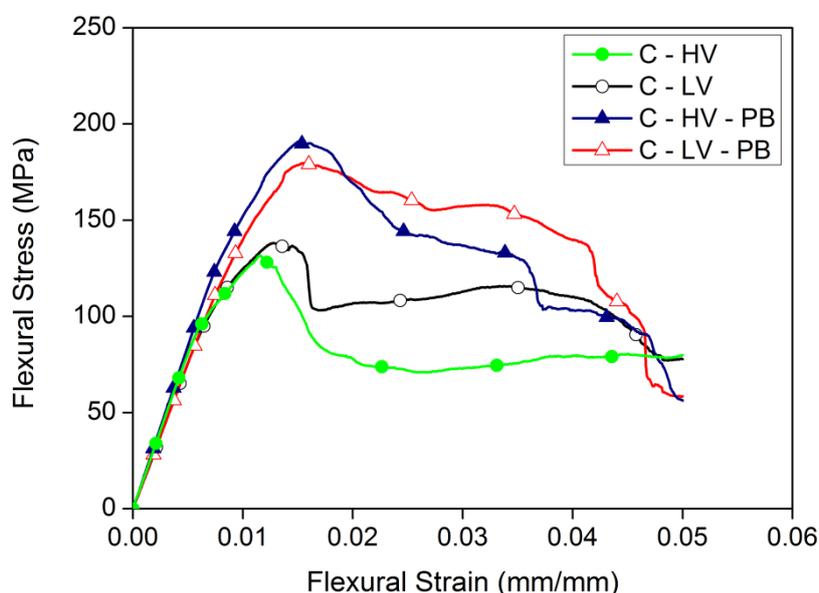


Figura 3.4. Curve Stress-Strain delle prove di flessione condotte sui laminati

I risultati (Tabella 3.4) mostrano un miglioramento della resistenza a flessione nei sistemi M - LV - PB e M - HV - PB nei confronti dei rispettivi sistemi privi di Polybond, segno che l'aggiunta di agente compatibilizzante comporta una maggiore

capacità alla matrice di trasferire carico alle fibre. La migliore adesione all'interfaccia fibra-matrice nei sistemi compatibilizzati è confermata da un aumento della deformazione allo snervamento, che va oltre il 30 % nel caso dei laminati con matrice con minore fluidità. Il modulo elastico, invece, risulta solo lievemente influenzato dall'agente compatibilizzante, mostrando incrementi di lieve entità (circa il 3 %) per entrambi i sistemi di compositi (dato riscontrato in letteratura [16]).

| Laminato | Modulo Elastico (MPa) | Resistenza a Flessione (MPa) | Deformazione allo snervamento (%) |
|-----------------|------------------------------|-------------------------------------|--|
| C - LV | 15708±234 | 143.1±3.2 | 1.43±0.10 |
| C - LV - PB | 16197±405 | 172.9±6.1 | 1.74±0.09 |
| C - HV | 16276±530 | 129.6±8.2 | 1.22±0.13 |
| C - HV - PB | 16808±434 | 179.8±9.6 | 1.62±0.15 |

Tabella 3.4. Valori di Modulo Elastico e Resistenza a Flessione

Le prove di flessione statica eseguite sui compositi hanno indicato che il cedimento (i massimi delle curve in Figura 3.4), e quindi il superamento della resistenza a flessione, in tutti i sistemi di compositi testati, avviene a causa dell'attivazione di meccanismi di rottura per compressione [37] sulla superficie superiore del provino (Figura 3.5), osservabili anche dalle immagini ricavate con microscopio ottico, in Figura 3.6.

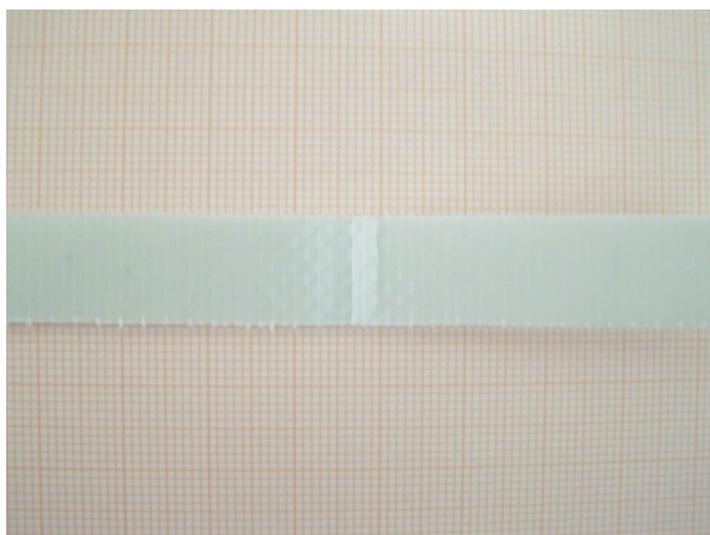


Figura 3.5. Cedimento per compressione della superficie superiore del provino

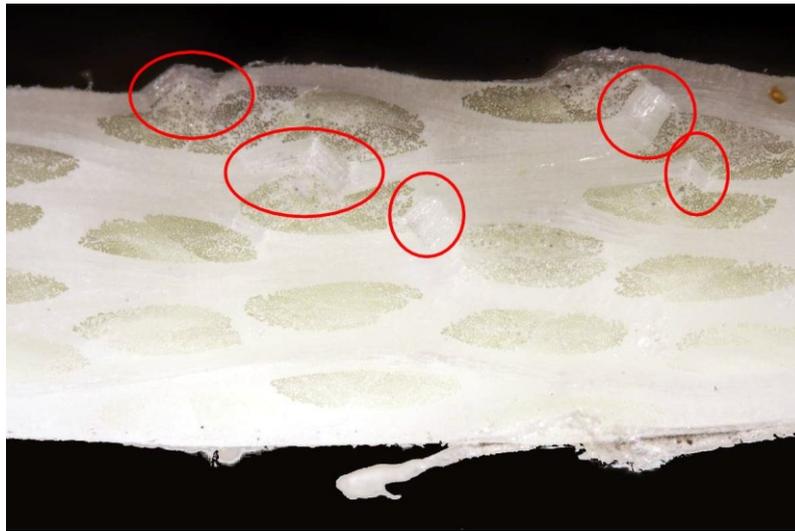


Figura 3.6. Immagine del danneggiamento (cerchiato in rosso) sulla superficie superiore del provino

3.4 Prova di impatto per caduta di dardo

3.4.1 Prove di Impatto su sistemi a 8 lamine

In questa sezione vengono riportati i risultati delle prove di impatto eseguite sui sistemi compositi costituiti da 8 lamine, spessi 1,3 mm, con contenuto volumetrico di rinforzo del 50 %. Tutte le prove sono state eseguite con un'energia di impatto pari a 31 J e tale valore di energia è risultato superiore a quello della soglia di perforazione. E' stata misurata la resistenza all'impatto dei laminati attraverso le curve Carico (Load)-Tempo (Time) e Carico-Spostamento (Deflection), rappresentate rispettivamente nelle Figure 3.7-3.8. Si nota che i compositi mostrano un comportamento completamente opposto a quello manifestato nelle prove di flessione statica. Infatti, i risultati mostrano che il cedimento delle fibre, che si verifica in corrispondenza del massimo della forza, avviene per i sistemi C - LV - PB e C - HV - PB ad una soglia di carico inferiore rispetto ai rispettivi sistemi in cui è assente l'agente compatibilizzante. Ciò è dovuto alla maggiore resistenza all'interfaccia fibra-matrice per i sistemi compatibilizzati, che limitando il fenomeno del pull-out delle fibre e lo scorrimento relativo tra le lamine (delaminazione), causa una precoce rottura delle fibre, che raggiungono il loro limite di resistenza per spostamenti (Deflection, in Figura 3.8) inferiori (Tabella 3.4).

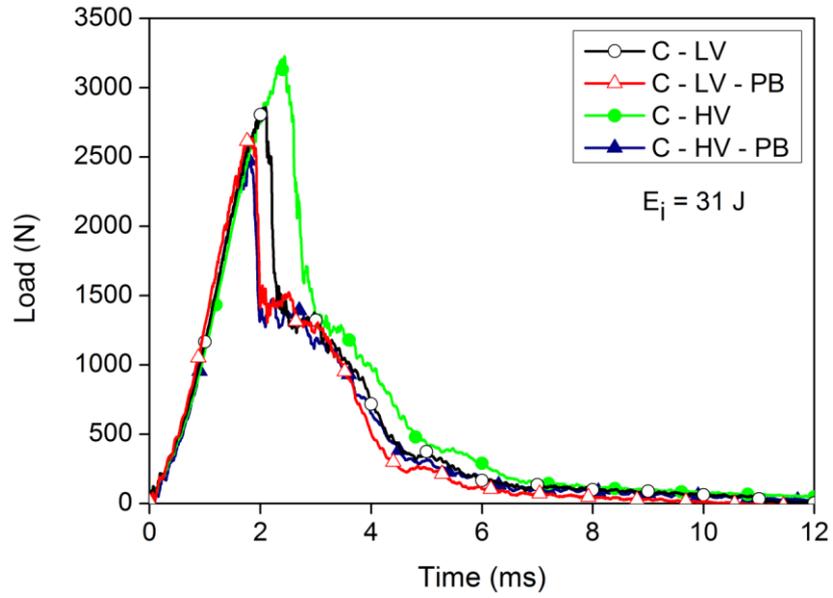


Figura 3.7. Curva Carico-Tempo

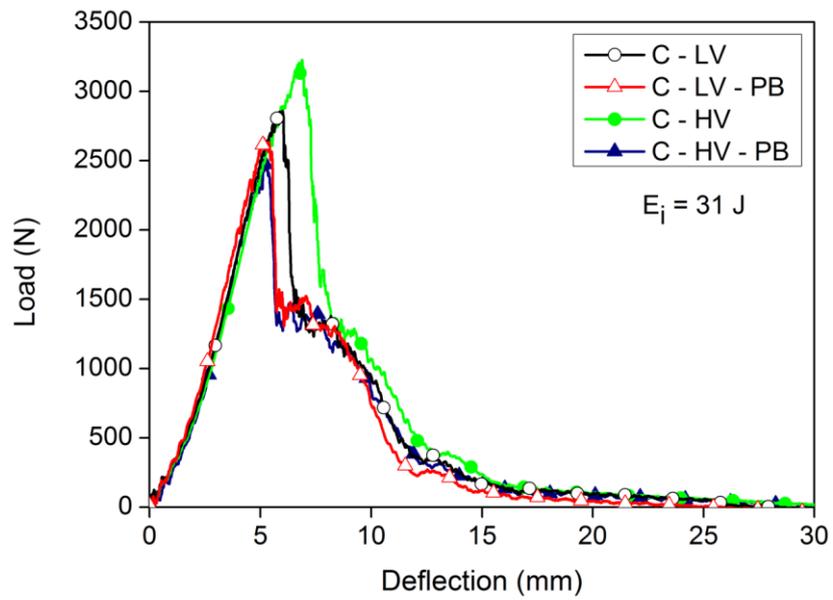


Figura 3.8. Curva Carico-Spostamento

| Laminato | Proprietà valutate al carico massimo | |
|-------------|--------------------------------------|-----------------|
| | Load (N) | Deflection (mm) |
| C - LV | 2863±69 | 5.94±0.14 |
| C - LV - PB | 2670±52 | 5.28±0.21 |
| C - HV | 3228±36 | 6.81±0.26 |
| C - HV - PB | 2487±56 | 5.42±0.26 |

Tabella 3.4. Proprietà valutate in corrispondenza della massima forza

Per quanto riguarda l'energia assorbita (Figura 3.9), sia quella valutata alla massima forza (Tabella 3.5, E_{picco} di forza), sia quella ricavata a completa penetrazione del provino (Tabella 3.5, E_{tot}), risulta essere maggiore per i sistemi C - LV e C - HV. In particolare, alla massima forza, il sistema C - LV assorbe il 20 % in più di energia rispetto al laminato C - LV - PB, mentre il composito C - HV riesce ad assorbire oltre il 60 % di energia in più nei confronti del sistema C - HV - PB. Tutto questo conferma l'attivazione nei laminati C - LV e C - HV di meccanismi di danneggiamento a più alto assorbimento di energia, come delaminazione, pull-out e splitting delle fibre, oltre ai meccanismi di danneggiamento di indentazione della matrice e di rottura delle fibre (questi ultimi due sono quelli dominanti nei sistemi C - LV - PB e C - HV - PB).

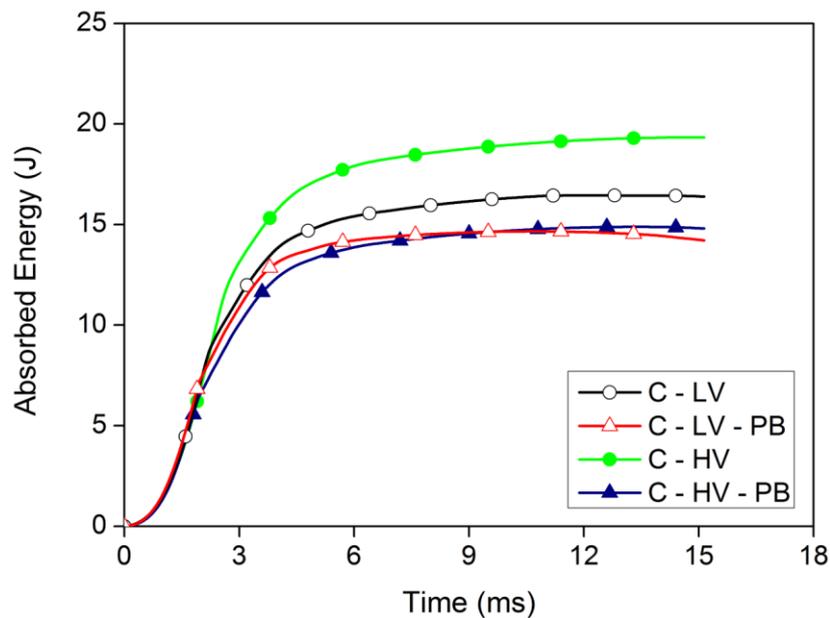


Figura 3.9. Grafico Energia Assorbita-Tempo

| Laminato | E_{picco di forza} | E_{tot} |
|-----------------|-----------------------------------|------------------------|
| C - LV | 7.74±0.42 | 16.4±0.41 |
| C - LV - PB | 6.36±0.35 | 15.1±0.88 |
| C - HV | 9.86±0.38 | 19.7±1.51 |
| C - HV - PB | 5.95±0.32 | 15.5±0.48 |

Tabella 3.5. Energie assorbite

3.4.1.1 Indice di duttilità

L' "Indice di duttilità", DI [20], è stato inizialmente proposto come un indice di misura della duttilità di un materiale in una prova d'impatto Charpy. Si tratta di un parametro adimensionale che misura in quale aliquota l'energia di impatto assorbita è suddivisa in energia di inizio danneggiamento, U_m , valutata in corrispondenza del carico massimo (P_m , Figura 3.10) della curva Carico-Spostamento (Figura 3.10), e energia di propagazione del danno, U_p .

L' "Indice di Duttilità" è definito come il rapporto

$$DI = U_p/U_m$$

in cui:

U_m = Energia iniziale (valutata al picco di carico P_m)

U_p = Energia di propagazione (valutata dopo il picco P_m)

I risultati mostrano (Tabella 3.6) che i sistemi C - LV - PB e C - HV - PB, raggiunto il cedimento delle fibre per effetto del carico P_m , riescono ad assorbire ancora energia (U_p) e in quantità maggiore rispetto a quella assorbita nella prima fase dell'impatto (U_m). I compositi C - LV e C - HV, invece, assorbono circa la stessa energia nelle due fasi. Di conseguenza, l'Indice di Duttilità risulta maggiore per i sistemi C - LV - PB e C - HV - PB rispetto ai sistemi C - LV e C - HV. In definitiva, l' agente compatibilizzante rende più duttili i laminati, andando a ridurre l'area sottesa alla curva Carico-Spostamento relativa alla fase di carico, e quindi minore energia U_m , lasciando invariata l'aliquota di energia assorbita dopo il cedimento delle fibre, U_p . Invece, la maggiore estensione della "regione elastica" U_m , relativa ai sistemi C - LV e C - HV, è da imputare alla non

perfetta adesione all'interfaccia fibra-matrice, che permettendo il verificarsi di fenomeni di pull-out, contribuisce ad accrescere l'energia incamerata nella fase che precede il cedimento delle fibre.

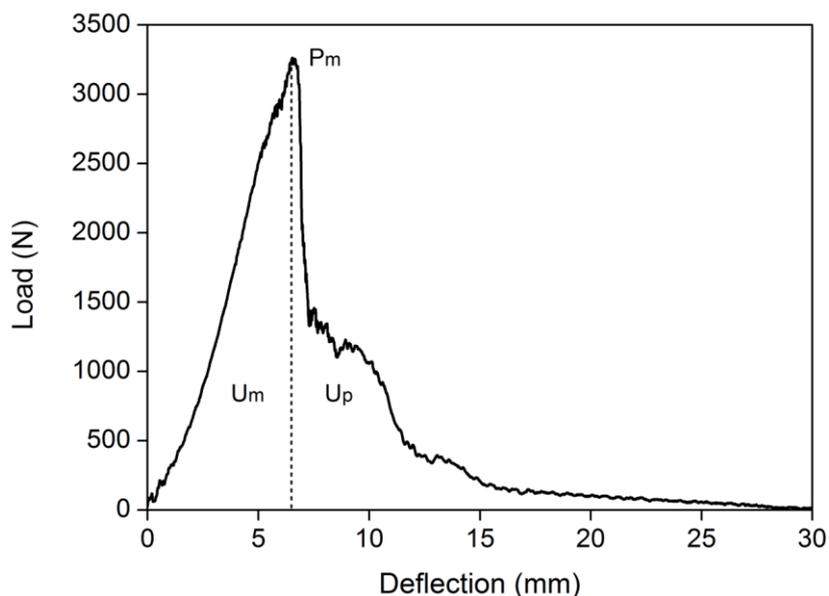


Figura 3.10. Curva Carico-Spostamento per valutazione Indice Duttilità

| Laminato | $U_m = E_{\text{picco di forza}}$ | $U_p = E_{\text{tot}} - E_{\text{picco di forza}}$ | Indice di Duttilità (DI) |
|-------------|-----------------------------------|--|--------------------------|
| C - LV | 7.74 ± 0.42 | 8.71 ± 0.13 | 1.13 ± 0.07 |
| C - LV - PB | 6.36 ± 0.35 | 8.64 ± 0.71 | 1.36 ± 0.12 |
| C - HV | 9.86 ± 0.38 | 9.82 ± 1.47 | 1.00 ± 0.16 |
| C - HV - PB | 5.95 ± 0.32 | 9.53 ± 0.17 | 1.60 ± 0.06 |

Tabella 3.6. Energie assorbite e Indice di Duttilità

3.4.1.2 Analisi morfologica

I risultati ricavati dall'analisi delle curve Carico-Spostamento sono confermati dalle osservazioni morfologiche condotte sulle superfici di frattura con microscopio elettronico a scansione (Figura 3.11). La forte adesione della matrice sulle fibre è

evidente nella Figura 3.11B e 3.11D, rispettivamente per i compositi C - LV - PB e C - HV - PB. Nei laminati realizzati senza agente compatibilizzante, le fibre mostrano superfici molto lisce, confermando la loro tendenza a scivolare via dalla matrice, come mostrato nella Figura 3.11A e 3.11C, rispettivamente per i compositi C - LV e C - HV. In particolare, per il sistema con matrice a bassa fluidità, le fibre della superficie di frattura risultano molto poco impregnate (Figura 3.11C), a dimostrazione di una debole interazione fibra-matrice che favorendo il pull-out delle fibre, contribuisce ad incrementare l'aliquota di energia incamerata dal sistema prima del cedimento totale delle fibre.

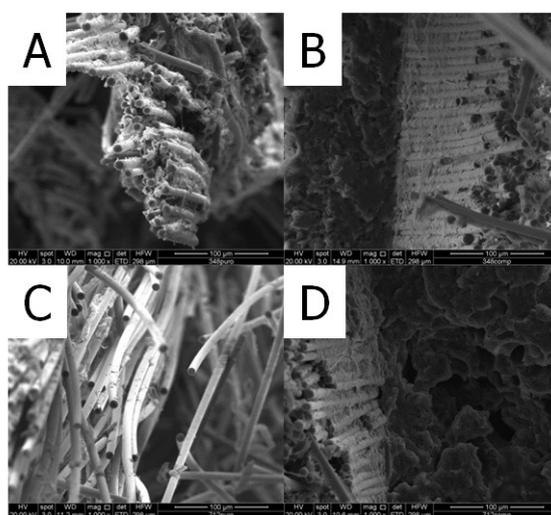


Figura 3.11. Immagini SEM delle superfici di frattura dei laminati: A) C - LV, B) C - LV - PB, C) C - HV, D) C - HV - PB

Risulta interessante osservare l'area danneggiata dei provini dopo l'impatto con il dardo, mostrata in Figura 3.12. I laminati C - LV - PB e C - HV - PB presentano rottura a forma di croce, in direzione di trama e ordito, come avviene di solito in compositi con rinforzo in tessuto bilanciato che presentano forte adesione tra fibra e matrice, mentre nei sistemi C - LV e C - HV le fessurazioni sono distribuite intorno al foro di impatto senza alcuna direzione preferenziale di frattura.

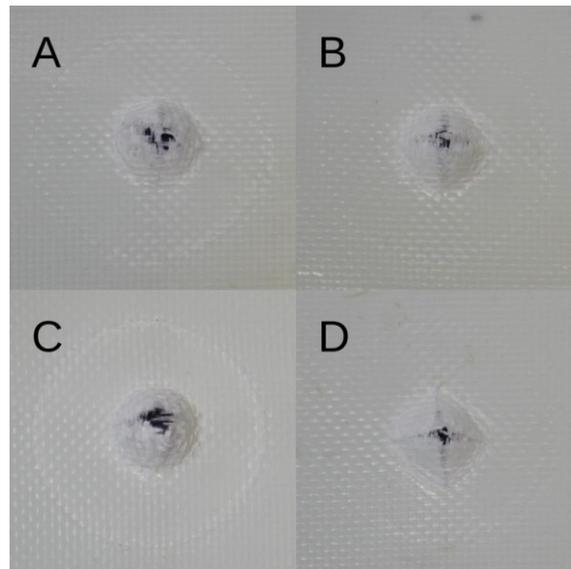


Figure 3.12. Immagini dei provini dopo l'impatto con il dardo

3.4.2 Prove di impatto su sistemi a 20 lamine

Le prove di impatto, sono state eseguite con 4 differenti energie di impatto (5 J, 20 J, 40 J, 105 J) su laminati di spessore medio di 3 mm, aventi una percentuale volumetrica di rinforzo del 54 %, una densità media di 1.79 g/cm^3 e costituiti da 20 lamine in tessuto (configurazione laminati $[(0/90)_{10}]_s$).

I grafici che seguono (Figure 3.13-3.20) riportano le curve Carico (Load)-Spostamento (Deflection) per i 4 sistemi di compositi analizzati (C - LV, C - LV - PB, C - HV, C - HV - PB).

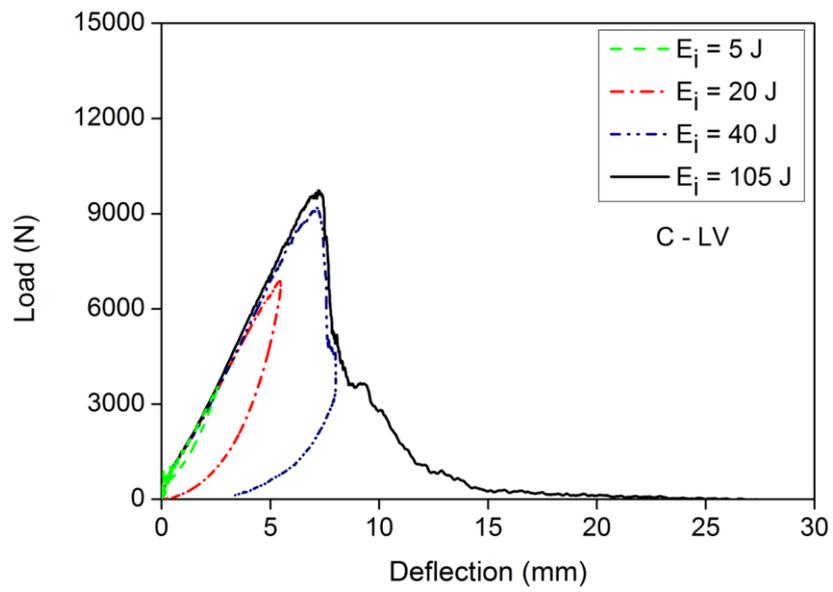


Figura 3.13. Grafico Load-Deflection per il sistema C - LV

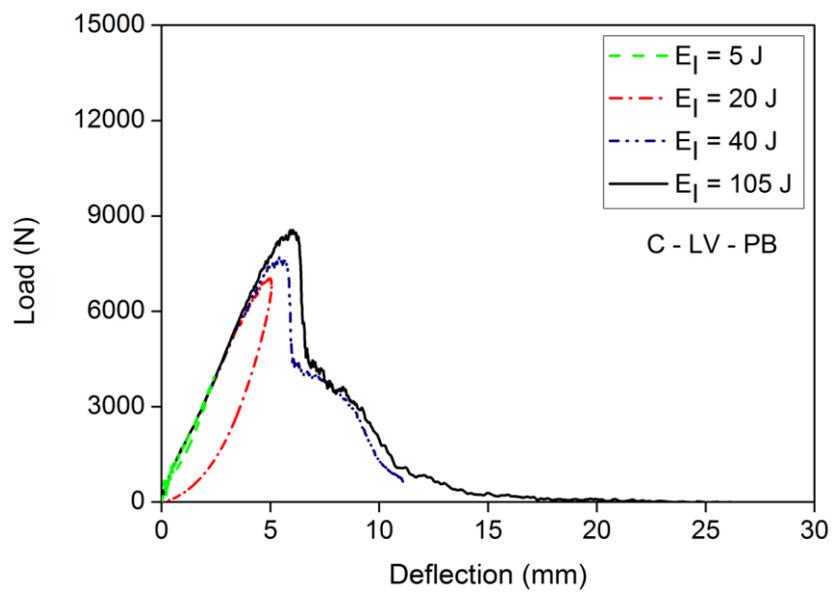


Figura 3.14. Grafico Load-Deflection per il sistema C - LV - PB

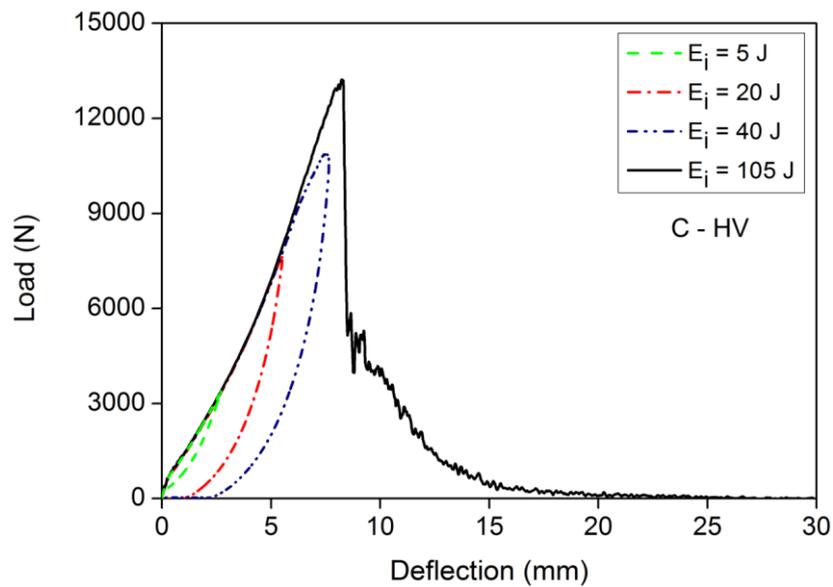


Figura 3.15. Grafico Load-Deflection per il sistema C - HV

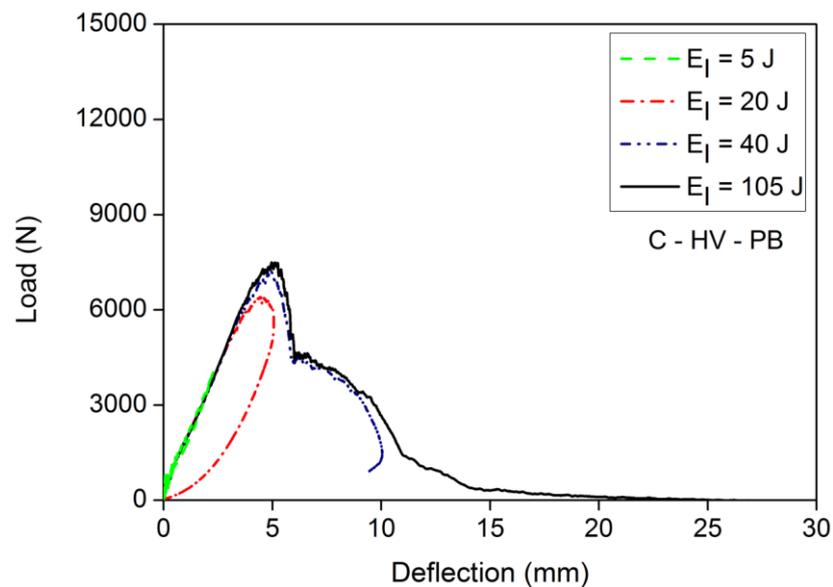


Figura 3.16. Grafico Load-Deflection per il sistema C - HV - PB

Osservando le Figure 3.13-3.16, si nota che tutti i sistemi di compositi testati, relativamente alle prove eseguite con energia di impatto di 5 J e 20 J (Figure 3.17 - 3.18) presentano rimbalzo del dardo dal provino, segno che i meccanismi di danneggiamento che si sviluppano si arrestano senza portare a completa perforazione del materiale, il quale, esaurita l'energia di impatto, è in grado di sviluppare un'apprezzabile forza di reazione a seguito del rilascio dell'energia elastica accumulata durante la fase di carico. Le prove eseguite con 40 J (Figura 3.19) di energia di impatto, indicano un rimbalzo del dardo per i laminati C - LV e C - HV mentre mostrano

penetrazione per gli altri due sistemi. Nel caso di energia di impatto di 105 J (Figura 3.20), nessuna curva analizzata mostra presenza di rimbalzo del dardo, segno che tutte le tipologie di laminati vengono perforati dal dardo. Si può notare, inoltre, che la massima forza registrata durante la fase di impatto, è più elevata (e si manifesta in corrispondenza di uno “spostamento” maggiore del dardo) per i sistemi C - LV e C - HV rispetto ai sistemi C - LV - PB e C - HV - PB. Ciò indica una maggiore capacità di incamerare energia durante la fase di carico per i sistemi privi di agente compatibilizzante. Questo effetto è dovuto principalmente alla non perfetta adesione all’interfaccia fibra-matrice nei sistemi C - LV e C - HV che genera uno “scivolamento” maggiore della fibra all’interno della matrice, confermato da una “deflection” più elevata, per ciascuna soglia di energia di impatto, in corrispondenza della massima forza registrata.

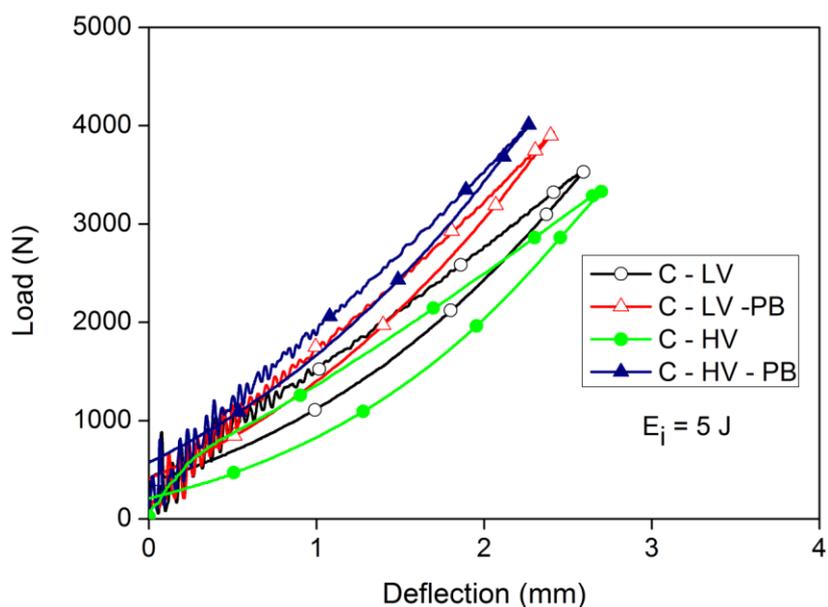


Figura 3.17. Grafico Load-Deflection per $E_i = 5 \text{ J}$

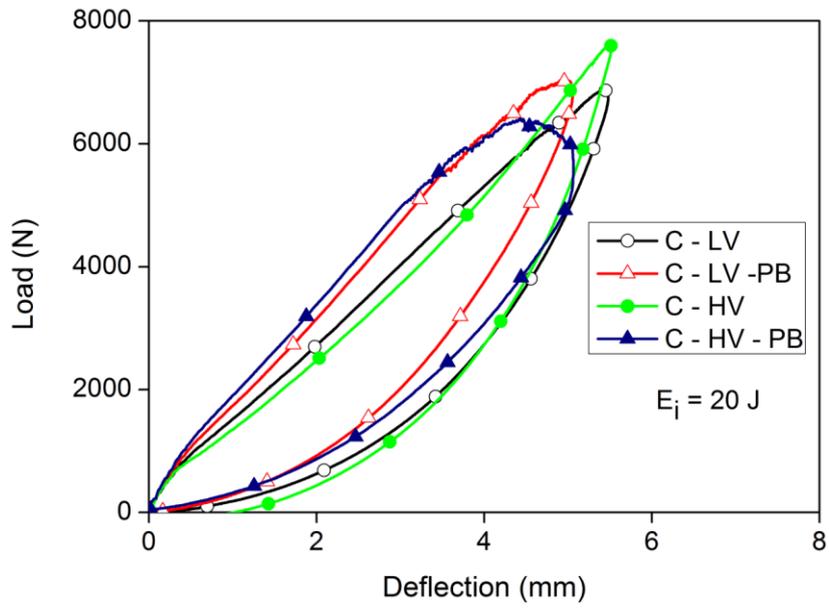


Figura 3.18. Grafico Load-Deflection per $E_i = 20$ J

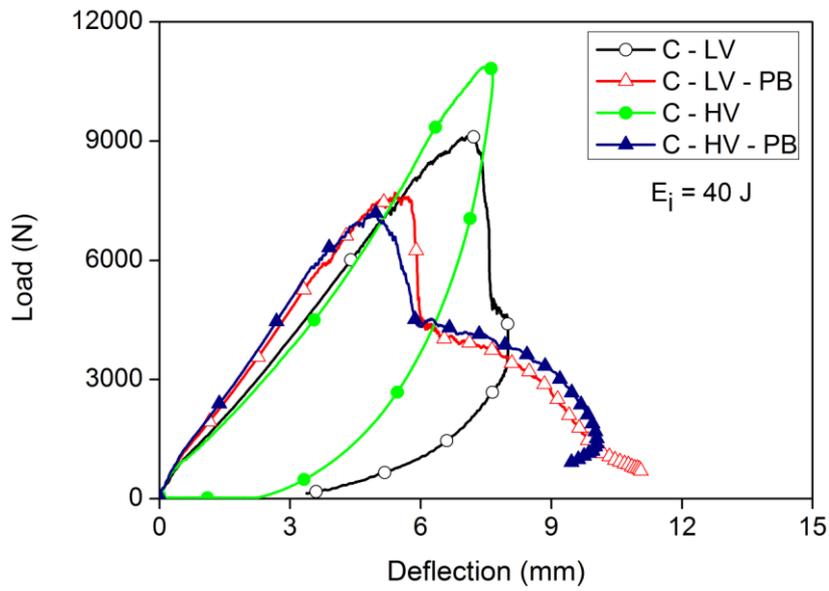


Figura 3.19. Grafico Load-Deflection per $E_i = 40$ J

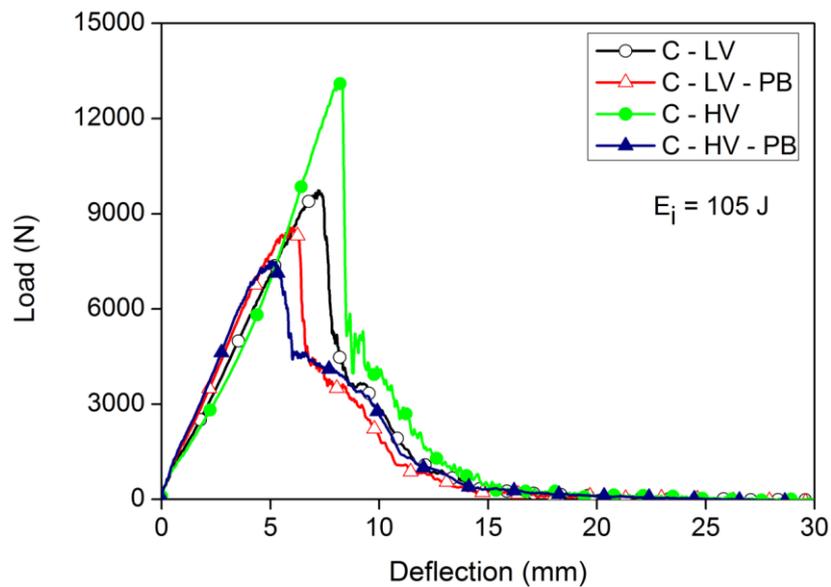


Figura 3.20. Grafico Load-Deflection per $E_i = 105$ J

Le curve Deflection-Time (Figure 3.21 - 3.24) indicano che all' aumentare dell'energia di impatto, l'intera fase di impatto evolve in un tempo maggiore. L'andamento prima crescente e poi decrescente delle curve relative alle basse energie di impatto (Figure 3.21-3.23) indica il verificarsi di rimbalzo del dardo dal provino. E' interessante osservare che con 40 J di energia di impatto (Figura 3.23) i sistemi C - HV e C - LV provocano ancora rimbalzo del dardo.

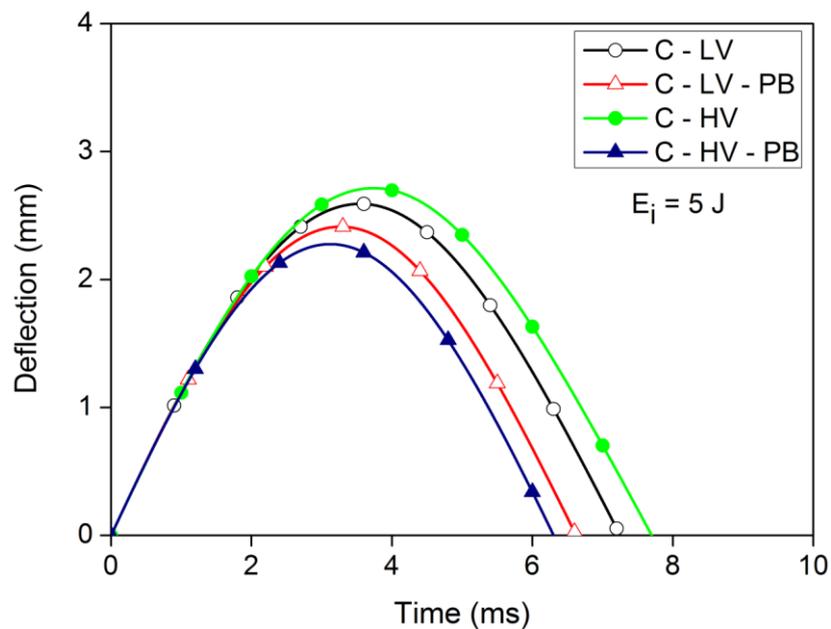


Figura 3.21. Grafico Deflection-Time per $E_i = 5$ J

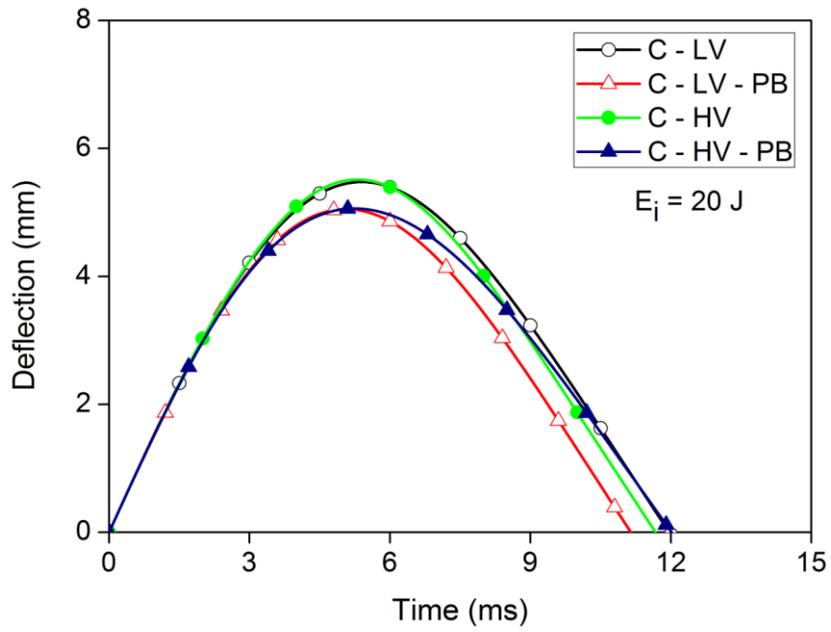


Figura 3.22. Grafico Deflection-Time per $E_i = 20$ J

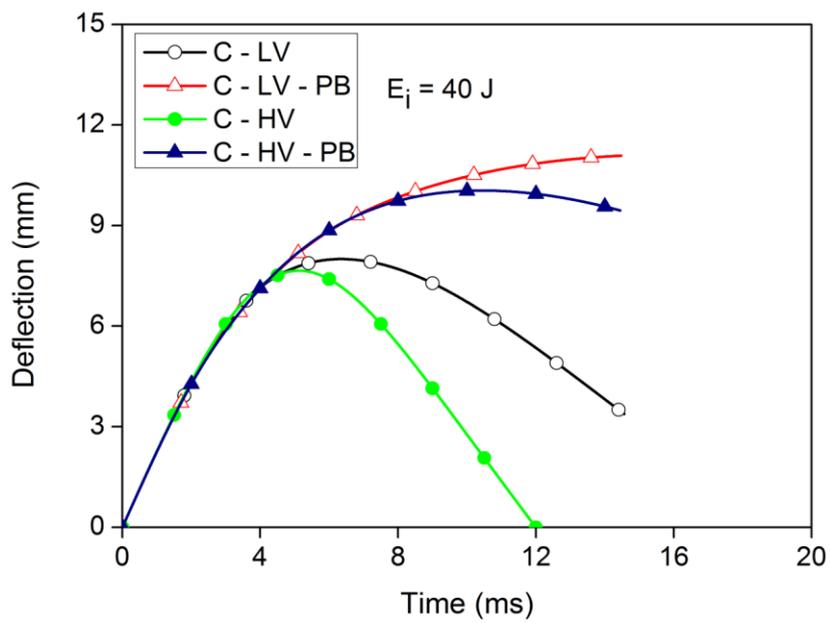


Figura 3.23. Grafico Deflection-Time per $E_i = 40$ J

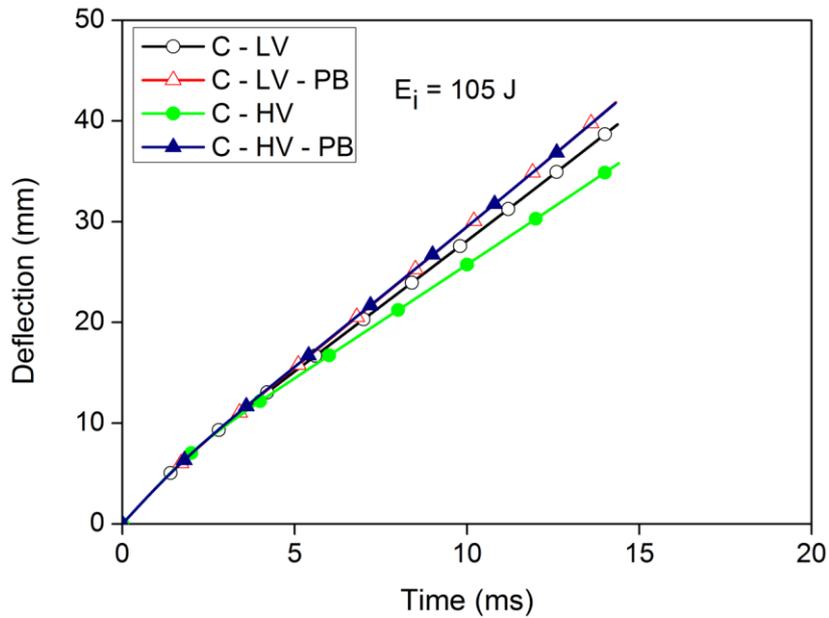


Figura 3.24. Grafico Deflection-Time per $E_i = 105$ J

Le Figure 3.25 - 3.28 riportano le curve Energia Assorbita (Absorbed Energy)-Tempo (Time). In particolare, la Figura 3.25 riporta l'energia assorbita dai provini testati con un'energia di impatto di 5 J. Si nota una maggiore energia assorbita dai sistemi C - HV e C - LV rispetto ai sistemi C - HV- PB e C - LV- PB, indice di maggiore presenza di danneggiamento per delaminazione nei laminati in cui non c'è agente compatibilizzante.

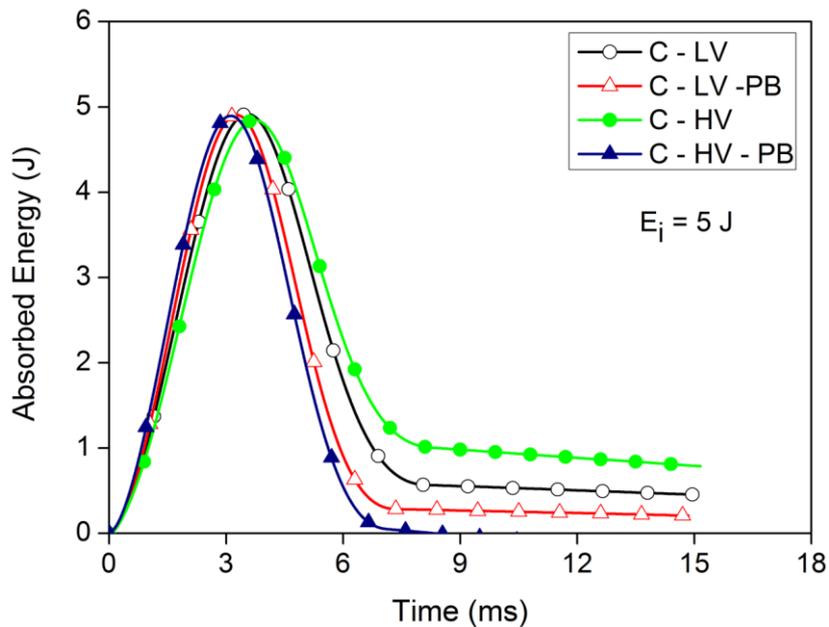


Figura 3.25. Grafico Absorbed Energy-Time per $E_i = 5$ J

Le prove condotte con energia di impatto di 20 J (Figura 3.26) e 40 J (Figura 3.27) indicano un comportamento del materiale differente rispetto alla prova condotta a 5 J. In particolare, la prova condotta con energia di impatto di 40 J, indica la massima energia assorbita per i sistemi C - HV- PB e C - LV - PB e assenza di rimbalzo (l'energia assorbita coincide con quella di impatto), mentre i compositi C - LV e C - HV restituiscono una parte dell' energia di impatto non assorbendola tutta, indicando la penetrazione del dardo ma una non completa perforazione dei provini.

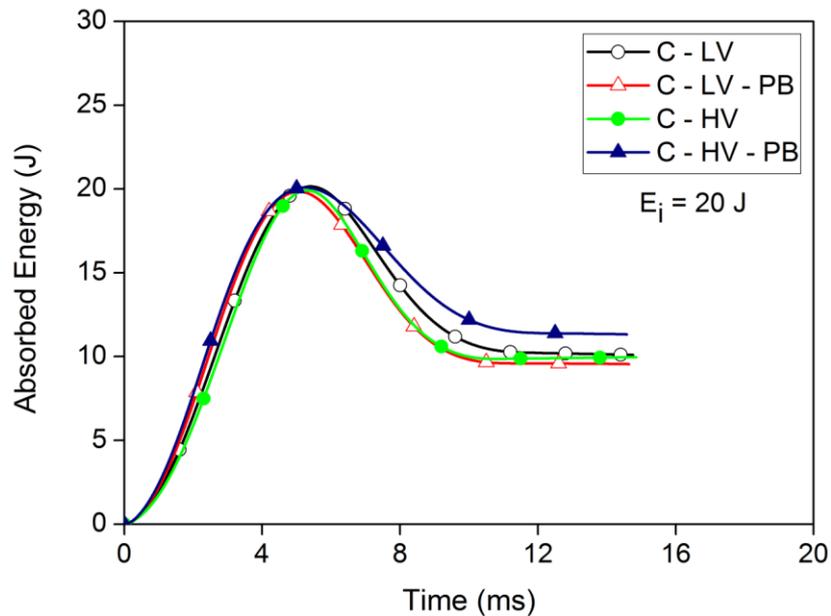


Figura 3.26. Grafico Absorbed Energy-Time per $E_i = 20$ J

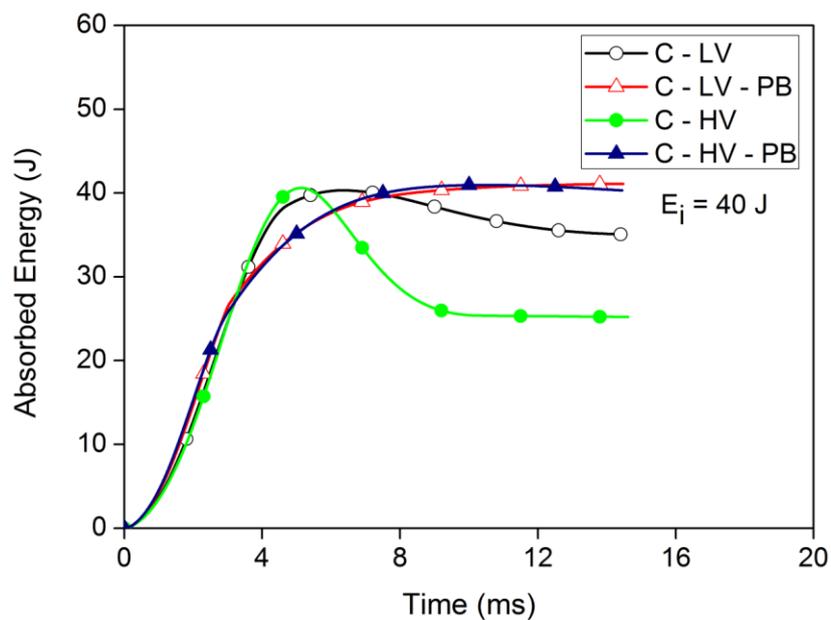


Figura 3.27. Grafico Absorbed Energy-Time per $E_i = 40$ J

Le prove condotte con energia di impatto di 105 J (Figura 3.28) indicano che il sistema C - HV assorbe la massima quantità di energia rispetto a tutti gli altri sistemi, mentre i laminati C - LV - PB e C - HV - PB assorbono la minore quantità di energia e di pari valore.

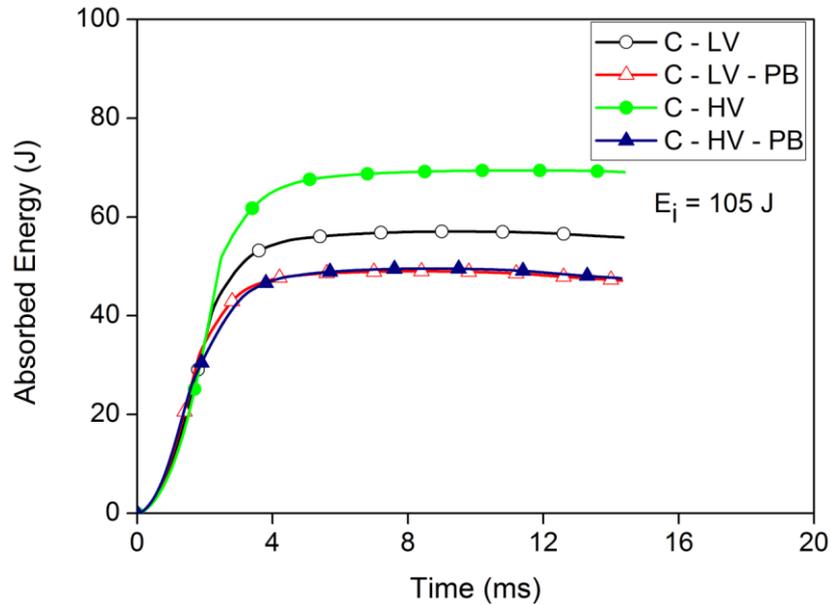


Figura 3.28. Grafico Absorbed Energy-Time per $E_i = 105$ J

Le Figure 3.29 - 3.32 riportano le curve Velocity-Deflection. L'inversione del segno della velocità indica la presenza di rimbalzo del dardo dal provino.

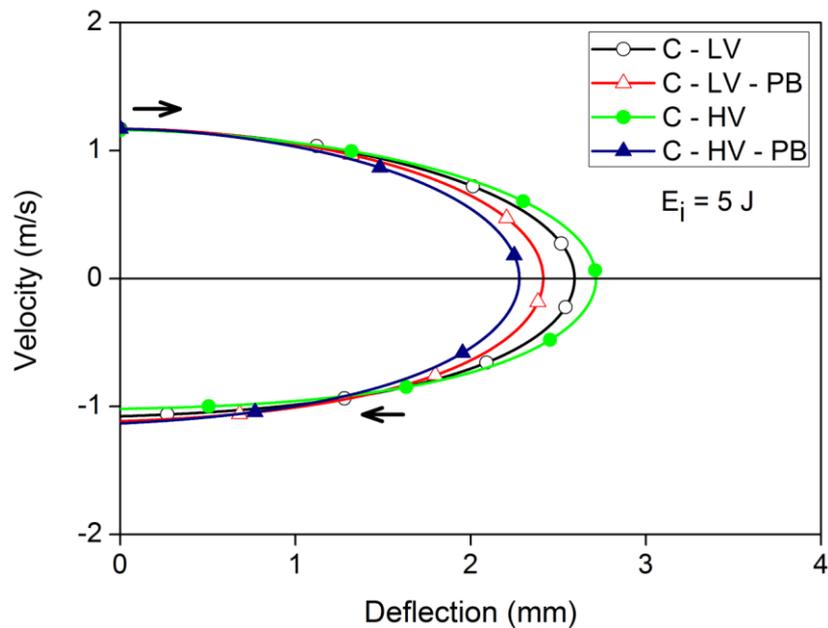


Figura 3.29. Grafico Velocity-Deflection per $E_i = 5$ J

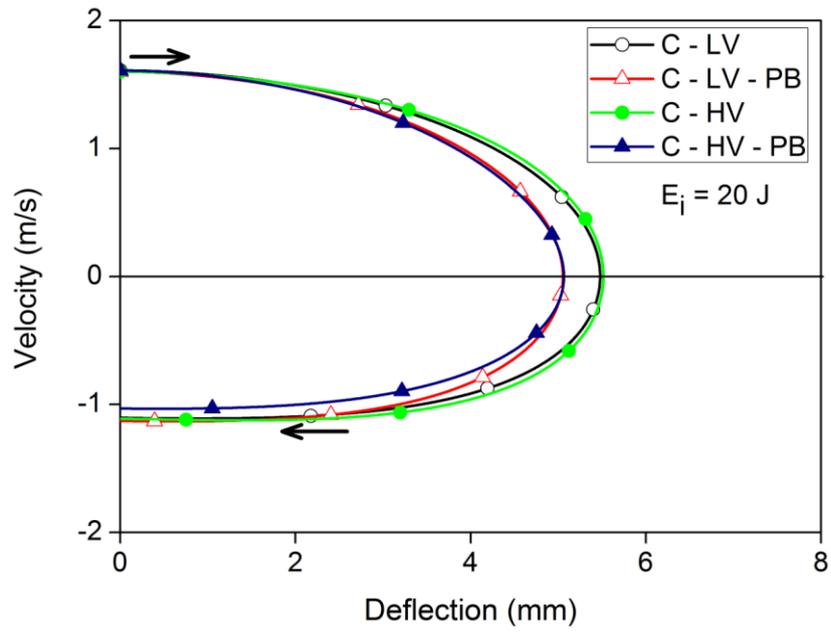


Figura 3.30. Grafico Velocity-Deflection per $E_i = 20 \text{ J}$

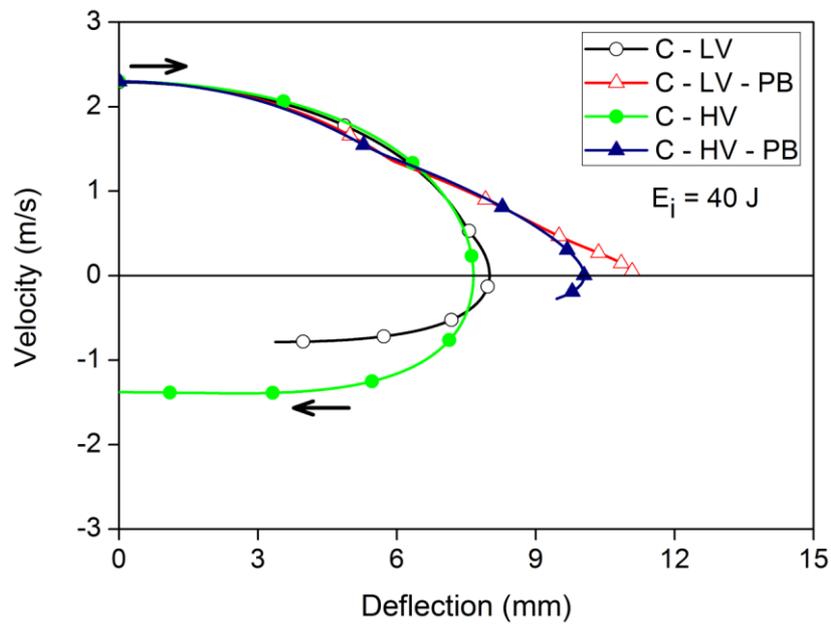


Figura 3.31. Grafico Velocity-Deflection per $E_i = 40 \text{ J}$

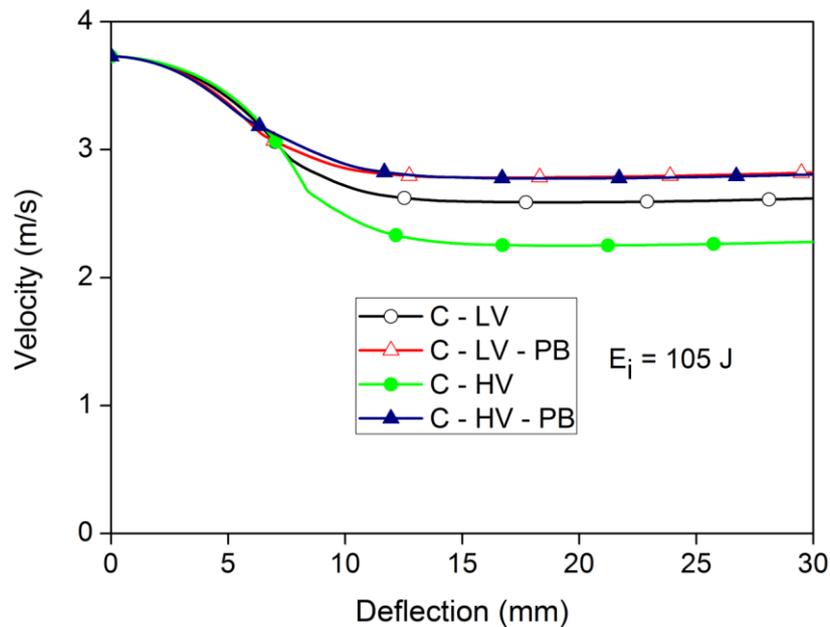


Figura 3.32. Grafico Velocity-Deflection per $E_i = 105 \text{ J}$

Osservando i valori dell' "Energia Assorbita" (Absorbed Energy) in funzione dell' "Energia di Impatto" (Impact Energy), riportati in Figura 3.33, si nota che per un'energia di impatto minore di 40 J, i laminati assorbono meno energia di quella resa disponibile dal dardo. Con 40 J di energia di impatto, si verifica penetrazione del dardo nei laminati C - LV- PB e C - HV - PB, assorbendo tutta l'energia di impatto, mentre i laminati C - LV, e in misura a ancora maggiore C - HV, riescono ancora a restituire elasticamente parte dell'energia incamerata durante la fase di impatto. Alla massima energia di impatto utilizzata (105 J), tutte le configurazioni di laminati testati sono perforati dal dardo. In questo caso, sono i laminati privi di agente compatibilizzante (C - LV e C - HV) ad assorbire la massima quantità di energia di impatto, dimostrando l'attivazione di meccanismi di danneggiamento a più alto assorbimento di energia.

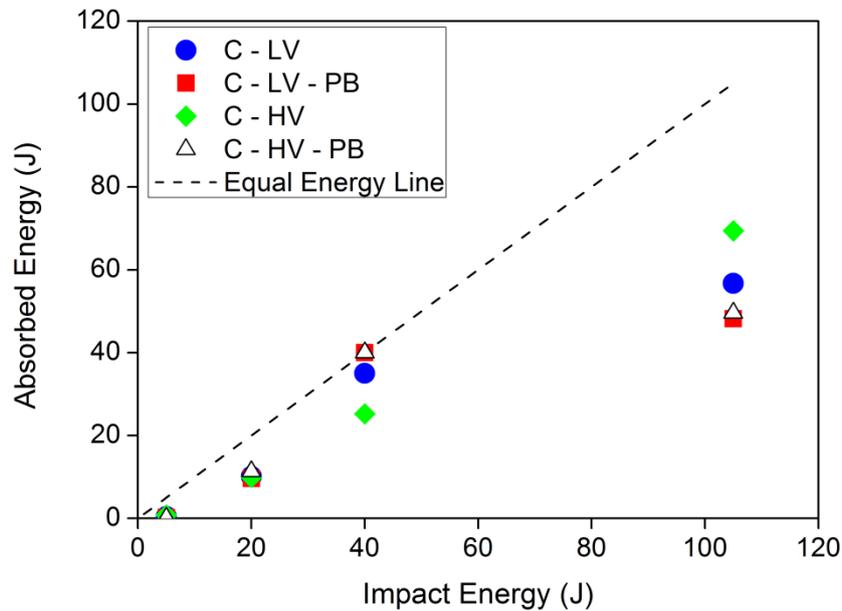


Figura 3.33. Grafico Absorbed Energy-Impact Energy

Le Figure 3.34 - 3.39 riportano le immagini dei provini al termine della fase di impatto, e rappresentano sia la superficie che ha subito l'impatto con il dardo (Front), sia la faccia posteriore del provino (Back). Dall'analisi delle Figure 3.34 - 3.35, si nota che tutti i laminati testati con 105 J di energia di impatto sono completamente perforati. Inoltre, è evidente un maggiore fenomeno di splitting delle fibre per il sistema C - LV e in misura ancora maggiore per il sistema C - HV (Figura 3.35, C - HV, Back) . Questo effetto conferma una minore adesione all'interfaccia fibra-matrice per i sistemi non compatibilizzati con conseguente attivazione di meccanismi di danneggiamento come delaminazione, pull-out e splitting delle fibre, che assorbono una più alta frazione di energia impattante (Figura 3.28 e 3.33). Al contrario, i sistemi C - LV - PB e C - HV - PB (Figure 3.34 - 3.35, Back) mostrano una rottura di tipo più fragile, con rottura di fibre principalmente lungo la direzione della trama e dell'ordito, con basso fenomeno di splitting del rovings.

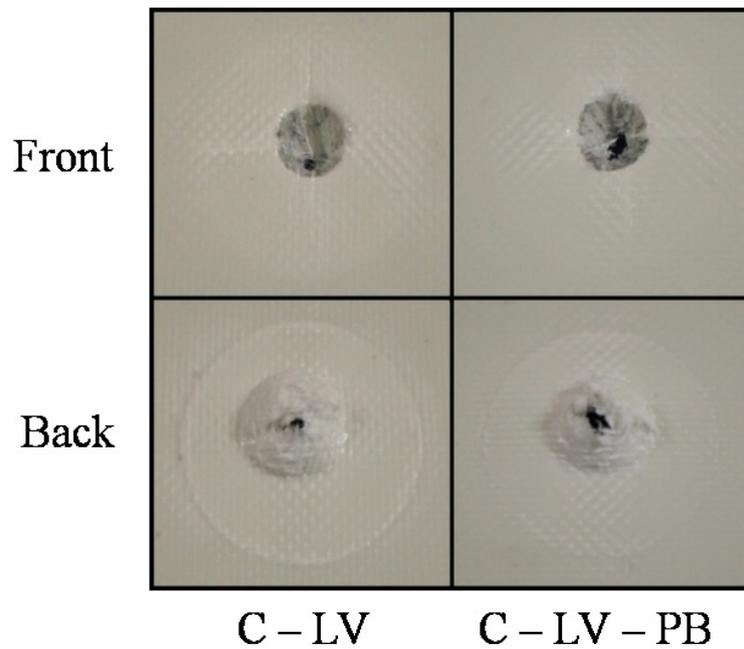


Figura 3.34. Immagini provini C - LV e C - LV - PB testati con 105 J di energia di impatto

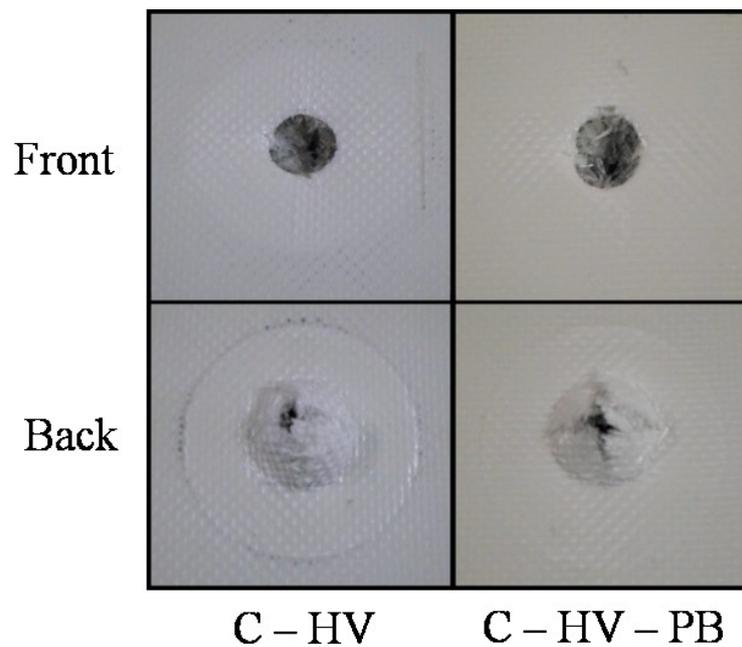


Figura 3.35. Immagini provini C - HV e C - HV - PB testati con 105 J di energia di impatto

Le Figure 3.36 - 3.37 evidenziano, per prove condotte con energia di impatto di 40 J, rottura delle fibre per i sistemi C - LV - PB e C - HV - PB mentre delaminazione, indentazione della matrice e parziale rottura delle fibre per i sistemi C - LV e C - HV . In particolare, per quest'ultimo sistema, si nota solo un leggero danneggiamento per

indentazione della matrice (Figura 3.37, C - HV, Front) e l'energia assorbita risulta la più bassa tra quelle assorbite dai sistemi sottoposti a 40 J di energia di impatto (Figura 3.33). Ciò indica che il laminato C - HV , tra tutti i compositi sottoposti a prova di impatto a bassa velocità, è quello che presenta la maggiore soglia di energia di penetrazione/perforazione. Inoltre, è anche chiaro che il meccanismo di danneggiamento che comporta la massima energia assorbita è quello che riguarda il cedimento delle fibre (confronto immagini di Figure 3.36 - 3.37 con Figura 3.27).

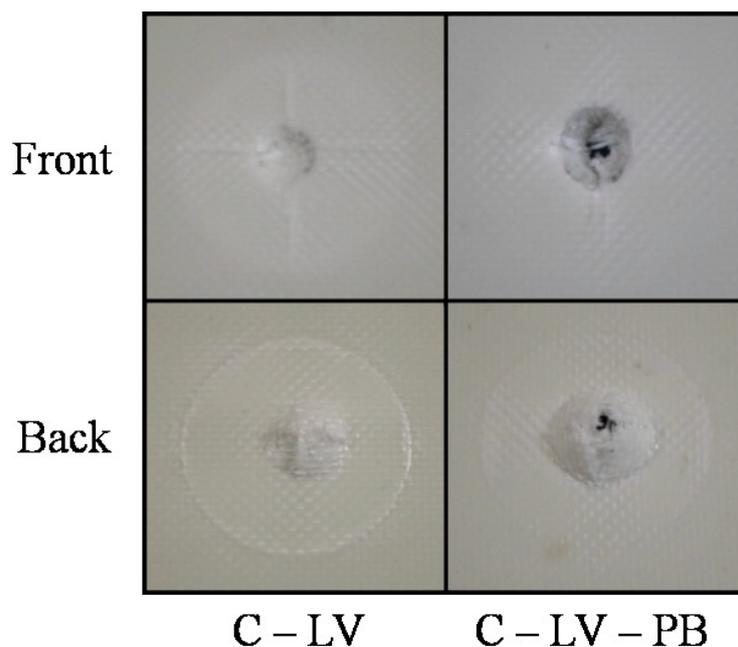


Figura 3.36. Immagini provini C - LV e C - LV - PB testati con 40 J di energia di impatto

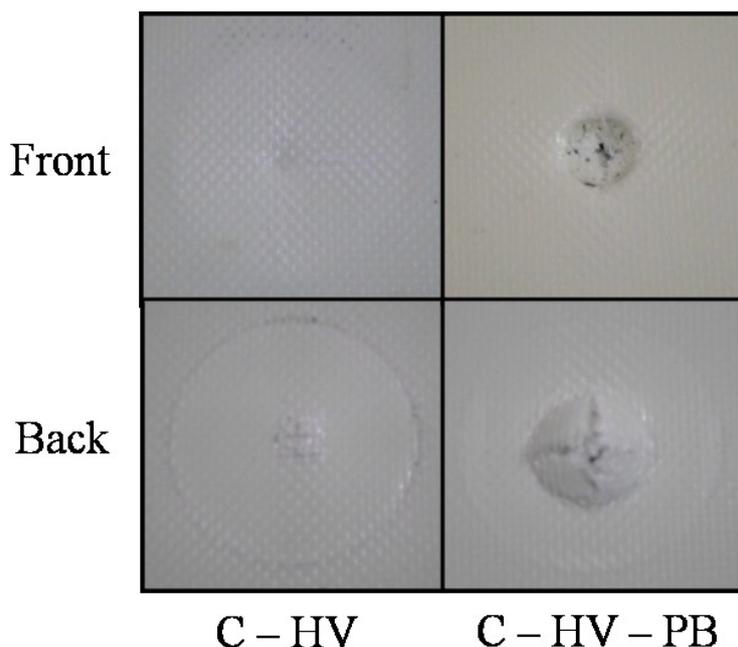


Figura 3.37. Immagini provini C - HV e C - HV - PB testati con 40 J di energia di impatto

Le immagini dei provini impattati con 20 J di energia di impatto (Figure 3.38 - 3.39) indicano assenza di perforazione per tutte le classi di compositi impattati. Inoltre, pur assorbendo all'incirca la stessa energia di impatto (Figura 3.26, 3.33), i laminati C - LV e C - HV mostrano una maggiore estensione dell'area delaminata, se osservate le superfici sottoposte ad impatto, rispetto ai laminati C - LV - PB e C - HV - PB. Questi ultimi, mostrano invece un inizio di cedimento delle fibre nel lato opposto a quello impattato, confermando la tendenza che hanno i sistemi con compatibilizzante a rispondere in maniera fragile ai carichi impulsivi agenti nel piano del laminato.

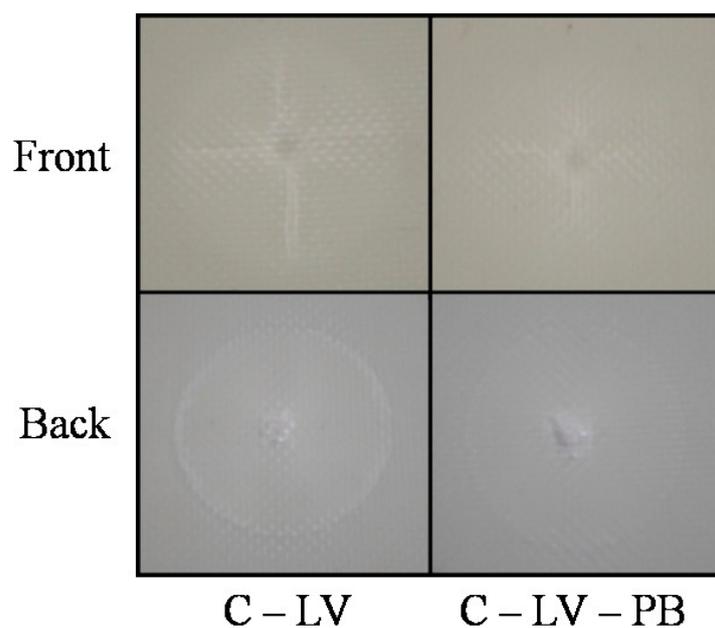


Figura 3.38. Immagini provini C - LV e C - LV - PB testati con 20 J di energia di impatto

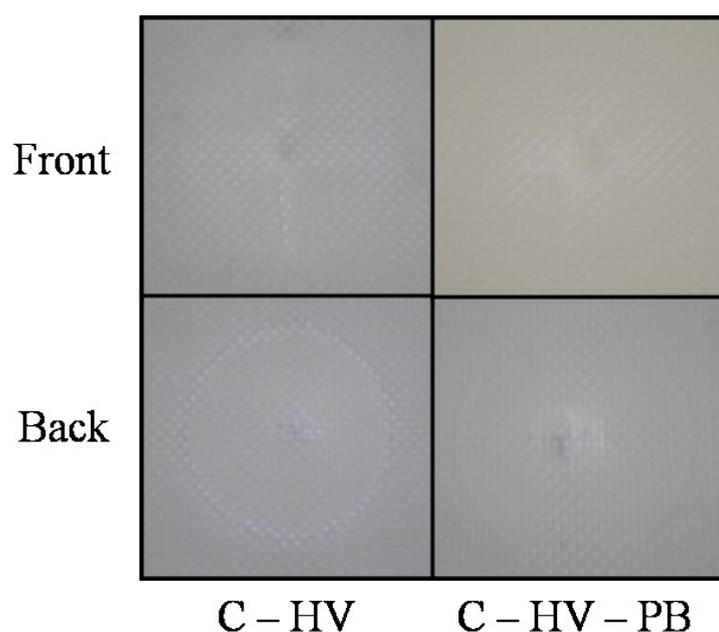


Figura 3.39. Immagini provini C - HV e C - HV - PB testati con 20 J di energia di impatto

3.4.2.1 Analisi morfologica

Le analisi condotte con microscopio elettronico a scansione (SEM) sulle superfici di frattura (Figura 3.40), indicano per i laminati C - LV - PB (Figura 3.40B) e C - HV - PB (Figura 3.40D) un maggiore quantitativo di matrice che circonda le fibre, a conferma di una maggiore resistenza dell'interfaccia fibra-matrice. I laminati C - LV (Figura 3.40A) e C - HV (Figura 3.40C) mostrano fibre "pulite", non legate tra di loro dalla matrice, confermando presenza di pull out e splitting delle fibre.

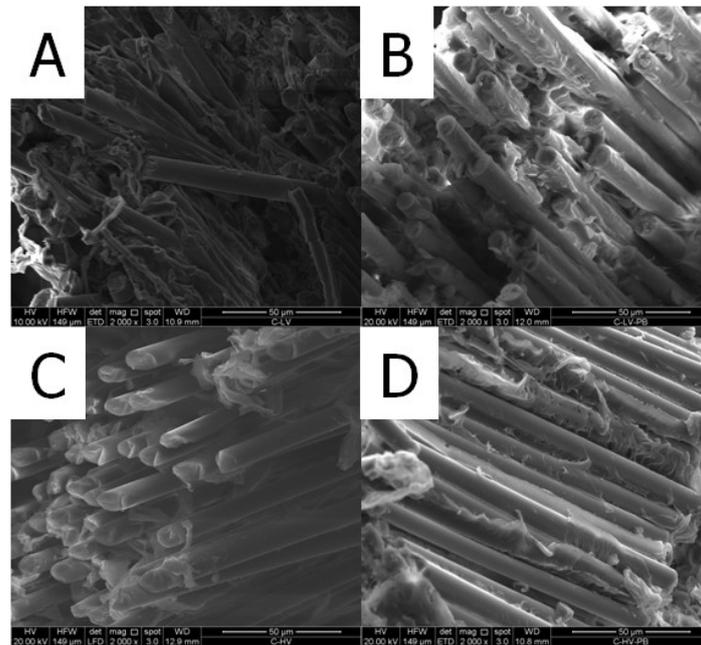


Figura 3.40. Immagini SEM delle superfici di frattura dei laminati: A) C - LV, B) C - LV - PB, C) C - HV, D) C - HV - PB

3.4.2.2 Analisi termografica

Alcune immagini di fase sono mostrate nelle Figure 3.41 e 3.42; esse mettono in evidenza il danneggiamento che nasce nello spessore per effetto delle energie di impatto più basse (5 J e 20 J). In particolare, si osserva una maggiore estensione dell'area delaminata per i compositi C - LV e C - HV rispetto ai rispettivi sistemi con aggiunta di agente compatibilizzante. In particolare, si osserva che il sistema C - HV (Figura 3.42) è quello che offre per entrambe le energie di impatto la maggiore area delaminata. In contrapposizione, il sistema C - HV - PB (Figura 3.42) presenta la più ristretta area delaminata e il confronto con la Figura 3.26 e la Figura 3.39 indica, per la prova condotta con 20 J di energia di impatto, una maggiore energia assorbita da imputare quasi esclusivamente ad un inizio di rottura delle fibre che si trovano nel lato del provino opposto a quello che ha subito l'impatto con il dardo.

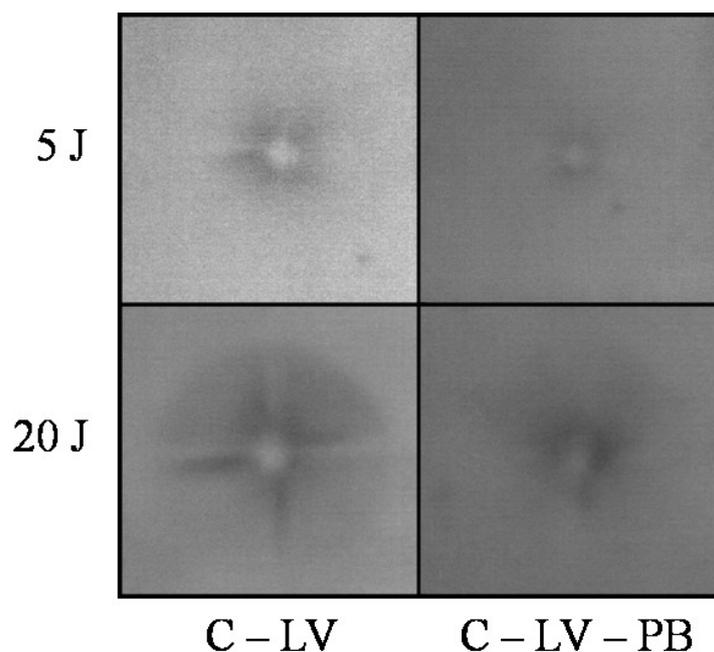


Figura 3.41. Immagini di fase relative ai sistemi C - LV e C - LV - PB

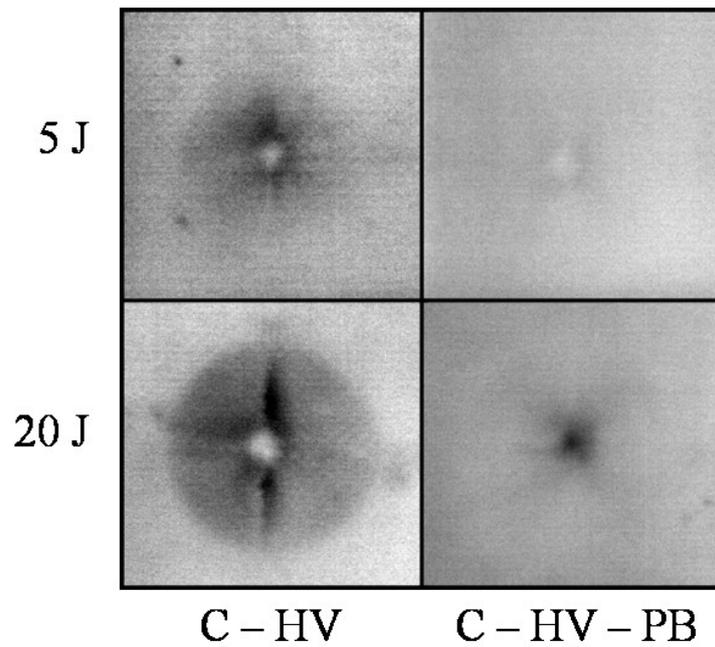


Figura 3.42. Immagini di fase relative ai sistemi C - HV e C - HV - PB

3.4.2.3 Valutazione impregnazione delle fibre

Infine, anche per i sistemi compositi a 20 lamine, le immagini ricavate con microscopio ottico (Figura 3.43) mostrano una buona impregnazione delle fibre da parte della matrice.

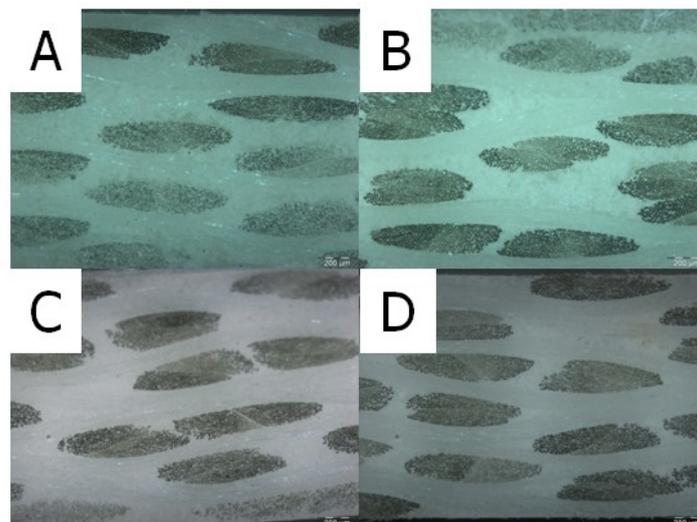


Figura 3.43. Impregnazione delle fibre nei differenti compositi: A) C - LV, B) C - LV - PB, C) C - HV, D) C - HV - PB

3.5 Prove di impatto Charpy

Le prove di impatto con pendolo Charpy, sono state eseguite su laminati di spessore medio di 3 mm, aventi una percentuale volumetrica di rinforzo del 54 %, una densità media di 1.79 g/cm^3 e costituiti da 20 lamine in tessuto (configurazione laminati $[(0/90)_{10}]_s$).

La risposta meccanica ad un carico impulsivo agente fuori dal piano del laminato, sul fianco del provino, come accade in una prova di impatto Charpy, è del tutto differente dalla risposta meccanica generata da un carico impulsivo agente nel piano del laminato, come si verifica nel caso della prova di impatto per caduta di dardo.

Le Figure 3.44 e 3.45 riportano la forza (Load) in funzione dello spostamento (Deflection) per le 4 tipologie di laminati testati. Esse indicano che il cedimento dei compositi compatibilizzati (C - LV - PB e C - HV - PB) avviene sotto l'azione di un carico più elevato rispetto ai sistemi con la stessa matrice non compatibilizzata (C - LV e C - HV).

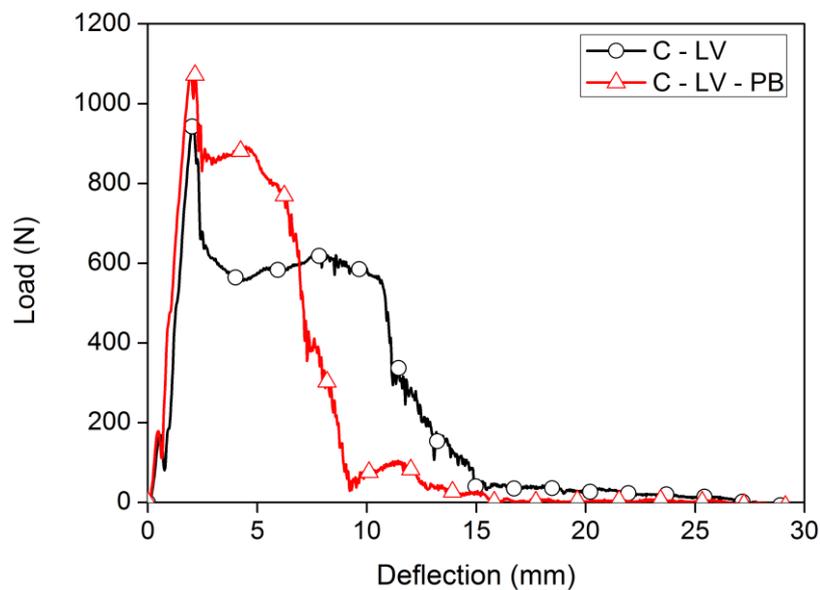


Figura 3.44. Grafico Load-Deflection per il sistema C - LV e C - LV - PB

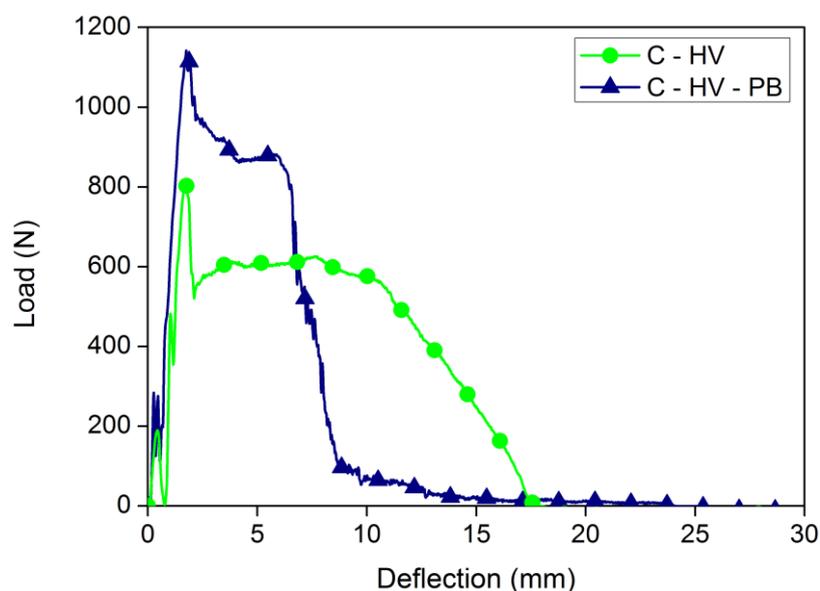


Figura 3.45. Grafico Load-Deflection per il sistema C - HV e C - HV - PB

La Tabella 3.7 riporta i valori del carico massimo e dell'energia assorbita ricavati dalle prove di impatto, per ciascuna classe di laminati. In particolare, i risultati mostrano che i sistemi C - LV - PB e C - HV - PB assorbono più energia durante la fase di carico, quella che precede il cedimento del provino in corrispondenza della forza massima, nei confronti dei rispettivi sistemi non compatibilizzati, C - LV e C - HV. A completa rottura dei provini, invece, risulta che sono i sistemi C - LV e C - HV ad assorbire la massima quantità di energia.

| Laminato | Proprietà valutate al carico massimo | | Proprietà valutata a completa rottura |
|-------------|--------------------------------------|------------|---------------------------------------|
| | Load (N) | Energy (J) | Energy (J) |
| C - LV | 956±41 | 0.72±0.06 | 7.49±0.89 |
| C - LV - PB | 1033±40 | 0.96±0.12 | 5.78±0.13 |
| C - HV | 795±46 | 0.52±0.06 | 8.86±1.44 |
| C - HV - PB | 1158±38 | 0.89±0.91 | 6.13±0.09 |

Tabella 3.7. Valori di energie assorbite e carico massimo

Le immagini relative alle superfici di frattura (Figura 3.46), mostrano un comportamento più fragile per i sistemi compatibilizzati rispetto a quelli privi di agente compatibilizzante. Sono evidenti fenomeni di danneggiamento per delaminazione, debonding e pull-out delle fibre per i sistemi C - LV e C - HV che impediscono la completa rottura dei provini con il risultato di un comportamento più duttile ed una maggiore energia assorbita a fine prova. Il valore più basso del carico di rottura per i sistemi non compatibilizzati è dovuto probabilmente ad un danneggiamento per delaminazione (Figura 3.46, C - LV e C - HV). I sistemi C - LV - PB e C - HV - PB, raggiunto il carico massimo sopportabile, cedono quasi repentinamente, assorbendo una bassa aliquota di energia nella fase plastica, nei confronti dei sistemi C - LV e C - HV. La valutazione dell'indice di duttilità (Tabella 3.8) conferma questi comportamenti.

| Laminato | Indice di Duttilità (DI) |
|-----------------|---------------------------------|
| C - LV | 9.51±1.58 |
| C - LV - PB | 5.11±0.67 |
| C - HV | 16.2±2.35 |
| C - HV - PB | 5.93±0.62 |

Tabella 3.8. Indice di duttilità

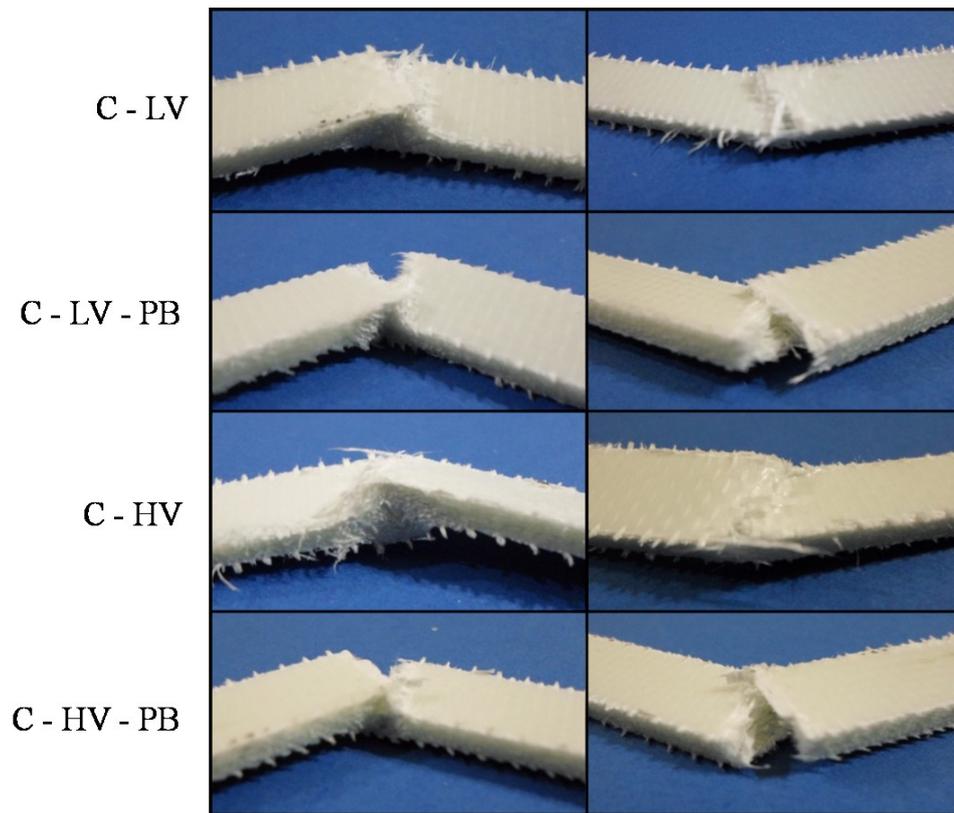


Figura 3.46. Immagini dei campioni fratturati secondo Charpy

3.6 Analisi dinamico-meccanica

3.6.1 Comportamento dinamico-meccanico delle matrici

Le Figure 3.47-3.48 riportano l'andamento del modulo conservativo (Storage Modulus) rispettivamente della matrice M - LV e M - HV al variare della temperatura e per tre differenti frequenze della deformazione sinusoidale applicata ($f = 1 \text{ Hz}$, 10 Hz , 50 Hz). Si nota un andamento decrescente delle curve con la temperatura, per ogni frequenza applicata. Inoltre, il modulo conservativo risulta maggiore, a parità di temperatura, alle frequenze più elevate.

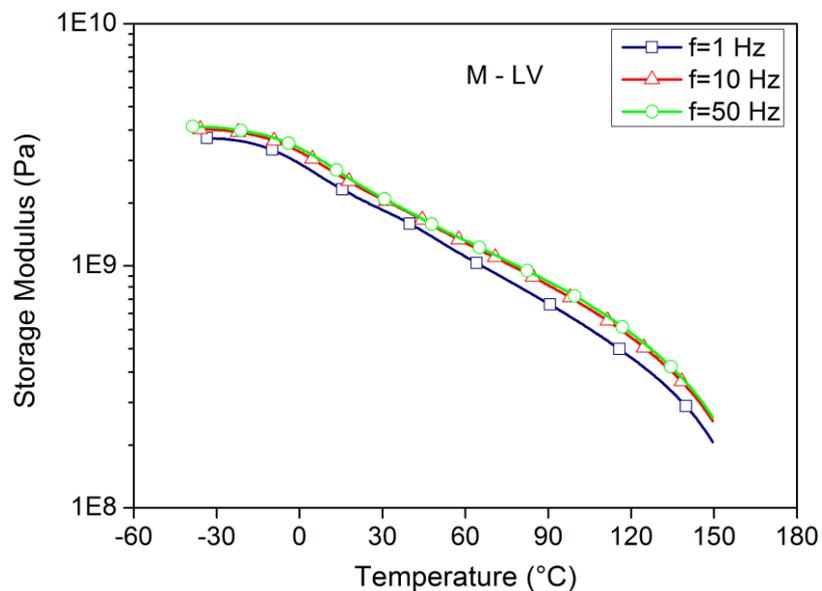


Figura 3.47. Andamento del modulo conservativo della matrice LV in funzione della temperatura e al variare della frequenza dello strain sinusoidale applicato

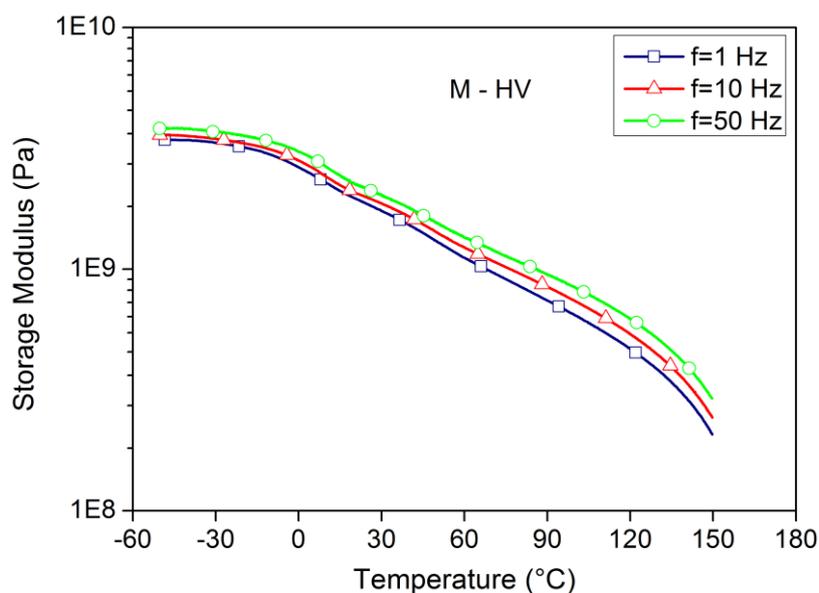


Figura 3.48. Andamento del modulo conservativo della matrice HV in funzione della temperatura e al variare della frequenza dello strain sinusoidale applicato

Il fattore di perdita, $\tan \delta$, relativo alle matrici M - LV e M - HV, mostra un primo massimo (Figure 3.49 - 3.50) in corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa del materiale (T_g , transizione β), intorno ai 10 °C. Al disopra dei 50 °C presenta di nuovo andamento crescente con la temperatura, segno dell'attivazione di una transizione secondaria nel polimero, nota come transizione α , (si verifica intorno ai 90 °C nel polipropilene isotattico). Inoltre, al crescere della frequenza, si nota che i segnali relativi alla temperatura di transizione vetrosa traslano verso temperature maggiori, mentre la transizione α tende a manifestarsi con maggiore difficoltà. Infatti, alle alte frequenze e alle alte temperature, la curva del $\tan \delta$ si trova al di sotto delle curve a più basse frequenze.

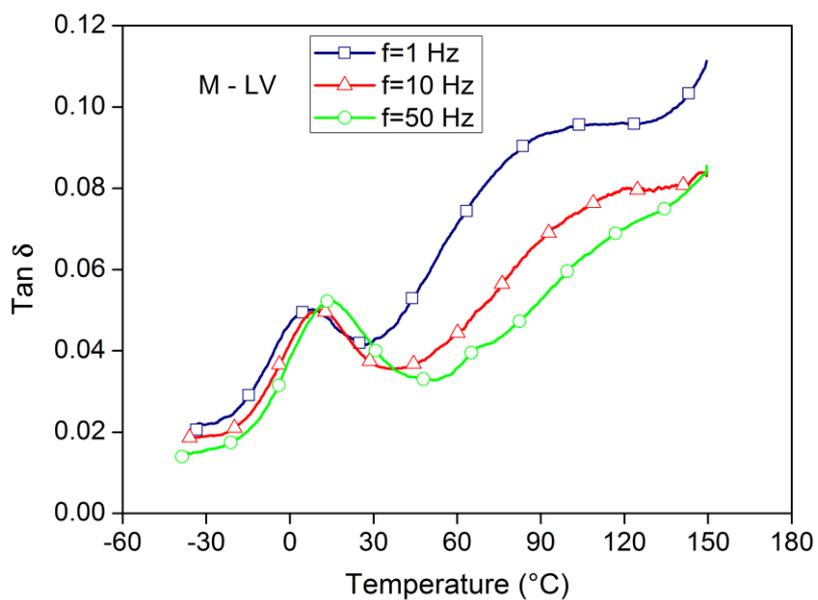


Figura 3.49. Andamento della curva $\tan \delta$ relativo alla matrice LV in funzione della temperatura e al variare della frequenza dello strain sinusoidale applicato

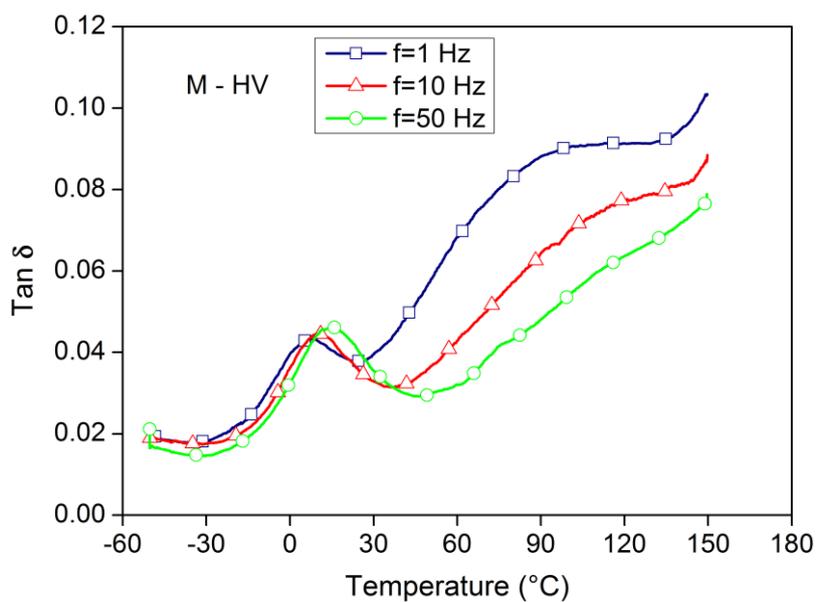


Figura 3.50. Andamento della curva $\tan \delta$ relativo alla matrice HV in funzione della temperatura e al variare della frequenza dello strain sinusoidale applicato

3.6.2 Comportamento dinamico-meccanico dei laminati

Le Figure 3.51-3.54 riportano l'andamento del modulo conservativo (Storage Modulus) per i 4 sistemi di laminati studiati, al variare della temperatura e per tre differenti frequenze della deformazione sinusoidale applicata ($f = 1 \text{ Hz}$, 10 Hz , 50 Hz). Si nota un andamento decrescente delle curve con la temperatura, per ogni frequenza applicata. Inoltre, il modulo conservativo risulta maggiore, a parità di temperatura, alle frequenze più elevate. I compositi C - LV - PB (Figura 3.52) e C - HV - PB (Figura 3.54) presentano un modulo conservativo più elevato dei rispettivi sistemi privi di agente compatibilizzante, C - LV (Figura 3.51) e C - HV (Figura 3.53), per effetto della maggiore resistenza dell'interfaccia fibra-matrice e quindi della maggiore capacità che ha la matrice di trasferire il carico alle fibre. Inoltre, il modulo conservativo del laminato C - HV risulta più elevato del modulo conservativo dei sistemi C - LV e C - LV - PB, soprattutto a frequenze più elevate. Risulta interessante osservare che l'elevato quantitativo di rinforzo presente nella matrice (circa 50 % in volume) consente ai laminati di conservare un elevato modulo conservativo anche ad una temperatura molto più elevata della T_g della matrice. Ad esempio, ad una temperatura di $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e alla frequenza di 1 Hz , la matrice M - HV (Figura 3.48) presenta un modulo conservativo di 0.74 GPa , mentre il composito C - HV - PB (Figura 3.54) mostra un modulo di 21 GPa .

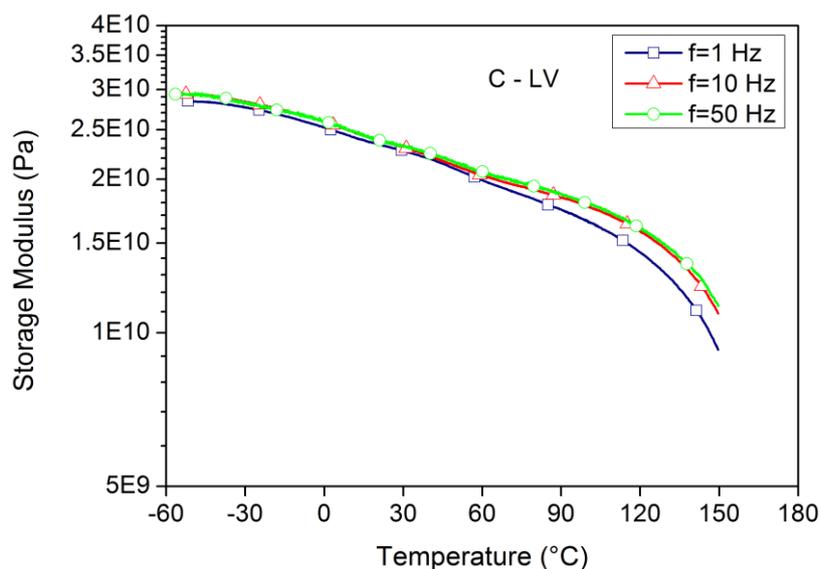


Figura 3.51. Andamento del modulo conservativo del laminato C - LV in funzione della temperatura e al variare della frequenza dello strain sinusoidale applicato

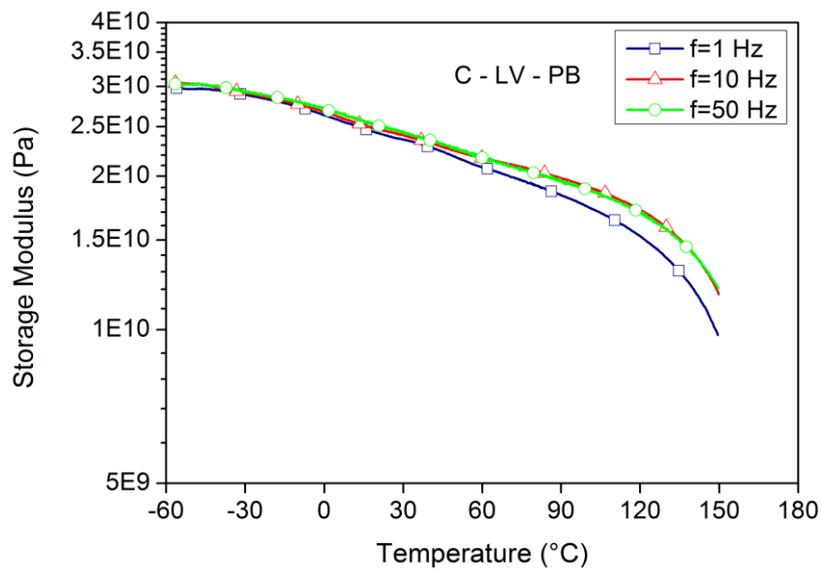


Figura 3.52. Andamento del modulo conservativo del laminato C - LV - PB in funzione della temperatura e al variare della frequenza dello strain sinusoidale applicato

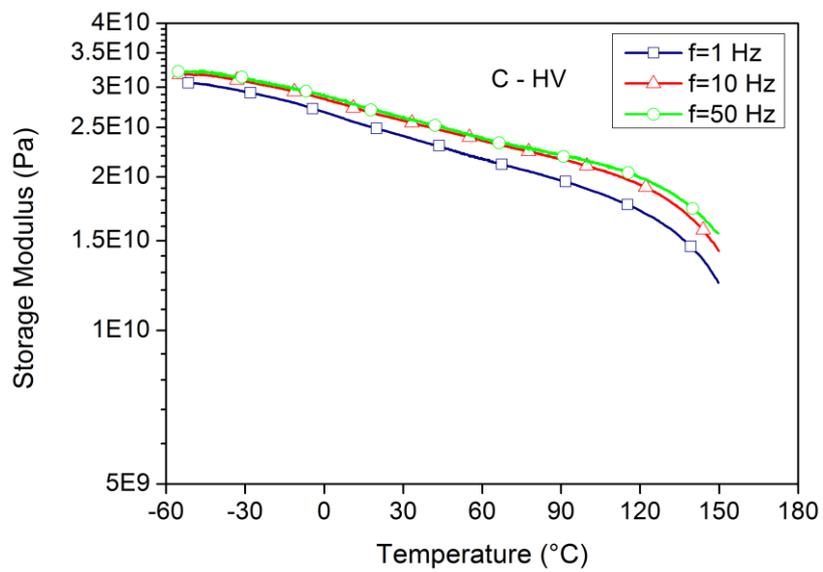


Figura 3.53. Andamento del modulo conservativo del laminato C - HV in funzione della temperatura e al variare della frequenza dello strain sinusoidale applicato

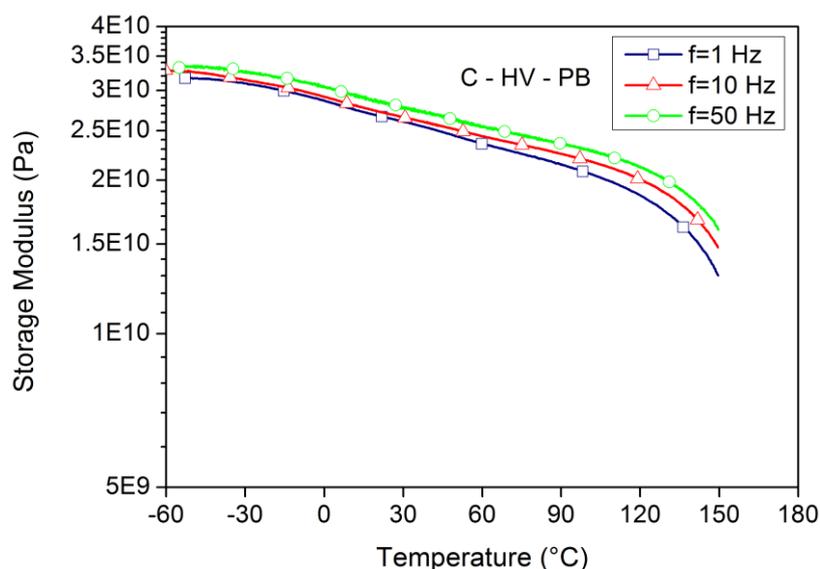


Figura 3.54. Andamento del modulo conservativo del laminato C - HV - PB in funzione della temperatura e al variare della frequenza dello strain sinusoidale applicato

Il fattore di perdita, $\text{Tan } \delta$, relativo ai 4 sistemi di compositi analizzati, è riportato nelle Figure 3.55-3.58. Come già osservato dai grafici relativi alle matrici, anche nel caso dei provini in composito si nota che al crescere della frequenza di sollecitazione, i segnali relativi alla temperatura di transizione vetrosa traslano verso temperature maggiori. Inoltre, all'aumentare della frequenza, i sistemi in composito tendono a manifestare un minore effetto dissipativo, risultando le curve del $\text{Tan } \delta$ alle alte frequenze al di sotto delle curve a basse frequenze. E' interessante osservare che la transizione α della matrice, attesa intorno ai 90 °C, non è più osservabile attraverso le curve del $\text{Tan } \delta$, nemmeno alle basse frequenze. Infatti, l'elevato modulo conservativo, dovuto all'utilizzo delle fibre, tende a rendere meno evidenti le transizioni della matrice attraverso la curva del $\text{Tan } \delta$. Anche in corrispondenza della T_g , infatti, la curva del $\text{Tan } \delta$ risulta meno pronunciata rispetto alle curve del $\text{Tan } \delta$ relative alle matrici. Inoltre, l'aggiunta di compatibilizzante comporta per i compositi un minore effetto dissipativo (Figure 3.56 e 3.58) nei confronti dei corrispettivi sistemi non compatibilizzati (Figure 3.55 e 3.57).

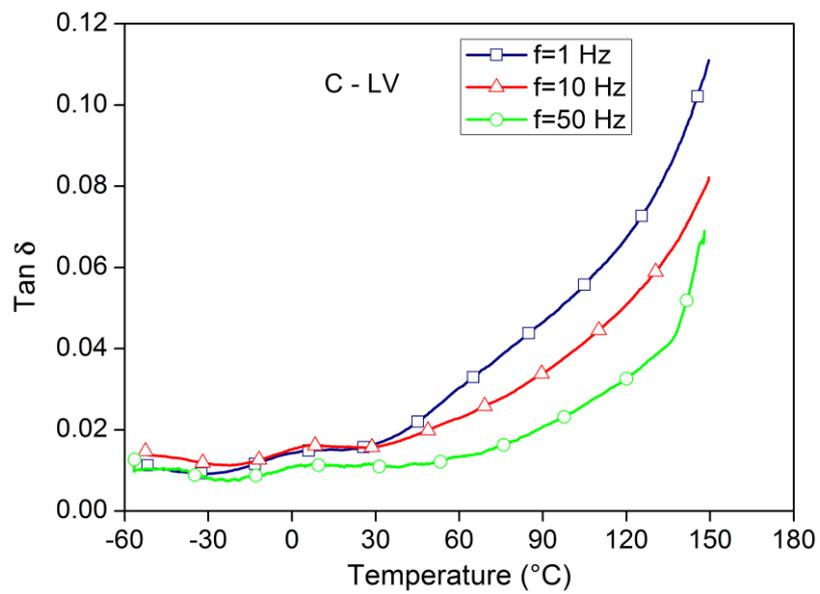


Figura 3.55. Andamento della curva Tan δ relativo al laminato C - LV in funzione della temperatura e al variare della frequenza dello strain sinusoidale applicato

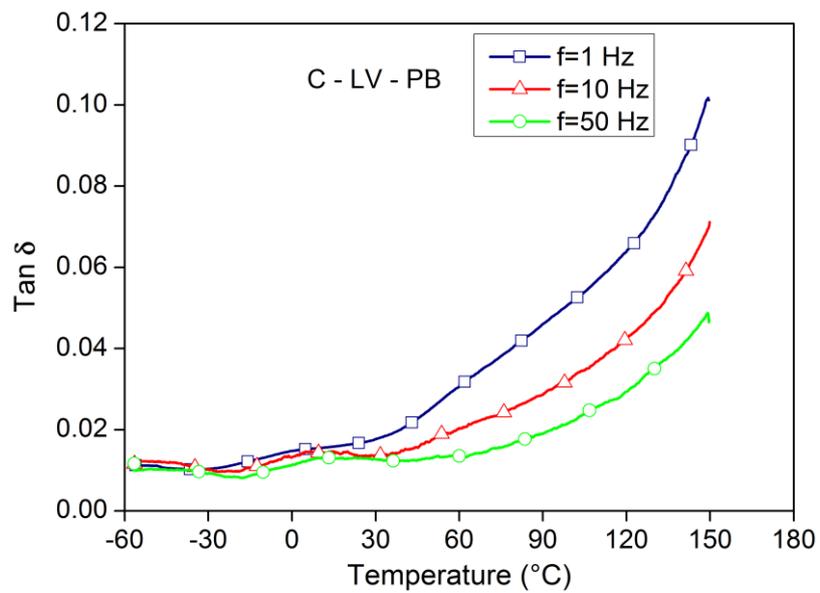


Figura 3.56. Andamento della curva Tan δ relativo al laminato C - LV - PB in funzione della temperatura e al variare della frequenza dello strain sinusoidale applicato

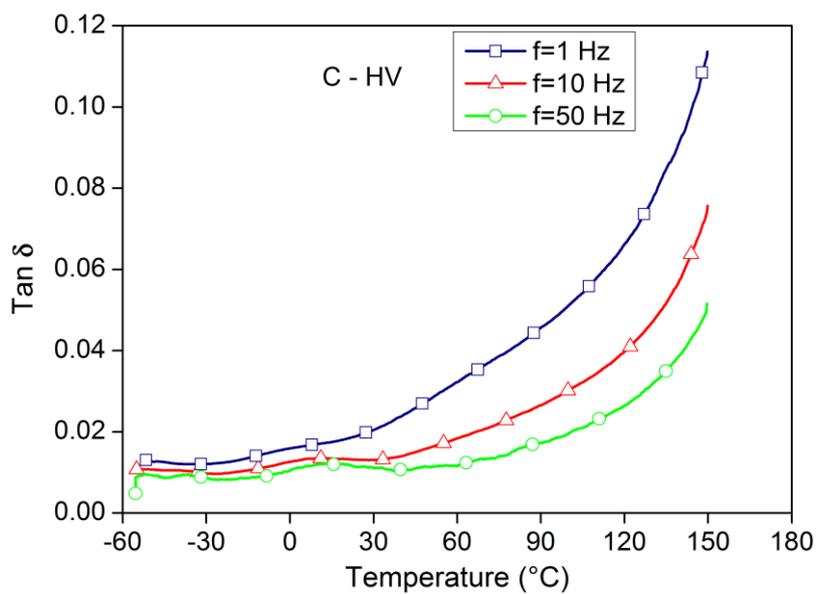


Figura 3.57. Andamento della curva $\text{Tan } \delta$ relativo al laminato C - HV in funzione della temperatura e al variare della frequenza dello strain sinusoidale applicato

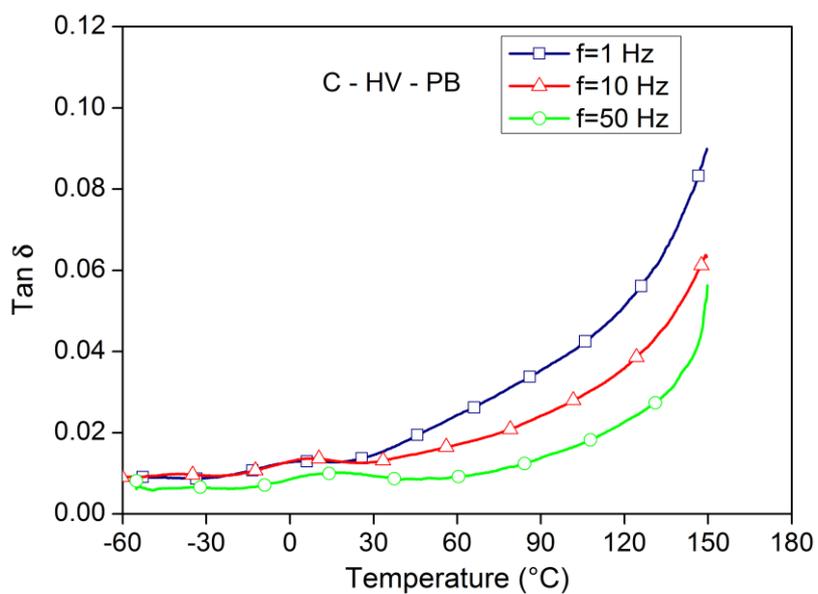


Figura 3.58. Andamento della curva $\text{Tan } \delta$ relativo al laminato C - HV - PB in funzione della temperatura e al variare della frequenza dello strain sinusoidale applicato

CAPITOLO 4: Conclusioni

Nella presente sperimentazione sono stati realizzati e caratterizzati, in termini di proprietà meccaniche statiche, dinamico-meccaniche e prove di impatto (con caduta di dardo e Charpy), provini in materiale composito a matrice polipropilenica rinforzati con tessuto in fibra di vetro (woven fabric composites). In particolare, è stata messa in evidenza l'influenza che esercitano due differenti polipropileni, aventi diverso "melt flow index", sulle proprietà meccaniche del composito e, allo stesso tempo, l'effetto che un opportuno agente compatibilizzante produce nei sistemi considerati sulle stesse proprietà.

I risultati sperimentali hanno evidenziato quanto segue:

- Le analisi termiche condotte tramite DSC hanno indicato che il polipropilene a più bassa fluidità, puro e in presenza di compatibilizzante, mostra un più alto grado di cristallinità rispetto al polipropilene a più alto indice di fluidità. L'aggiunta di agente compatibilizzante, inoltre, non altera significativamente la temperatura di fusione delle matrici considerate.
- Le prove di flessione statica, condotte sulle matrici, hanno confermato proprietà meccaniche migliori per il polipropilene a più bassa fluidità. Le prove eseguite sui compositi, hanno mostrato che la resistenza a flessione è fortemente influenzata dalla fluidità della matrice e dall'eventuale presenza di un agente compatibilizzante. In assenza di compatibilizzante, il laminato con matrice a più bassa fluidità (C - HV) mostra le peggiori proprietà in termini di resistenza. Lo stesso sistema, in presenza di compatibilizzante (C - HV - PB), offre la più alta resistenza a flessione tra i laminati testati (incremento del 39 % rispetto al sistema C - HV) e la più elevata deformazione allo snervamento, segno della più elevata capacità della matrice di trasferire il carico alle fibre, ottenuta grazie alla presenza dell'agente compatibilizzante.
- Il modulo elastico a flessione è poco influenzato dalla presenza dell'agente compatibilizzante. Indipendentemente dalla fluidità della matrice PP, l'incremento del modulo elastico dovuto al compatibilizzante è stato del 3%. Inoltre, in assenza di compatibilizzante, la matrice meno fluida conferisce un migliore modulo elastico al composito (circa 3% di differenza anche in questo caso).

- Le prove di impatto con caduta di dardo, condotte su compositi a 8 lamine con energia di impatto superiore a quella della soglia di penetrazione, hanno messo in risalto la qualità del legame d'interfaccia tra fibra e matrice. Le curve relative ai compositi con matrice compatibilizzata, mostrano nel primo tratto una pendenza leggermente superiore rispetto alle curve dei sistemi non compatibilizzati, indice di una rigidità leggermente superiore. I compositi con matrice compatibilizzata raggiungono la rottura delle fibre con un carico più basso. Ciò è dovuto al più forte legame dell'interfaccia fibra-matrice. Infatti, non potendo “scivolare” all'interno della matrice, la fibra raggiunge in anticipo (rispetto al sistema non compatibilizzato) la sua deformazione limite e si rompe (tali sistemi presentano deflection minori). La maggiore energia assorbita prima della rottura delle fibre, nei sistemi C - LV e C - HV, indica l'attivazione in tali sistemi di meccanismi di danneggiamento di pull-out delle fibre. Le immagini SEM delle superfici di frattura confermano questo fenomeno, in quanto mostrano fibre ancora ricche di resina nel caso di matrice compatibilizzata (segno di buona adesione alle fibre), e fibre molto “pulite” in assenza di compatibilizzante (scarsa adesione con le fibre).
- Le prove di impatto con caduta di dardo, condotte su laminati di 20 lamine con differenti energie di impatto, hanno indicato una maggiore energia assorbita a rottura dai sistemi C - LV e C - HV rispetto a quelli contenenti il Polybond (che assorbono la stessa energia) e l'osservazione delle superfici di frattura ha evidenziato l'elevata presenza di splitting delle fibre, a conferma di una non perfetta adesione dell'interfaccia fibra-matrice per i sistemi privi di compatibilizzante. In particolare, l'analisi termografica, utilizzate come tecnica di controllo non distruttiva, condotta sui provini impattati con un'energia di 5 J e 20 J, mostra che i sistemi C - LV e C - HV sono dominati da meccanismi di danneggiamento per delaminazione. Inoltre, con un'energia di impatto di 40 J, i laminati C - LV - PB e C - HV - PB vengono perforati dal dardo, mentre i laminati C - LV e C - HV subiscono solo parziale rottura delle fibre, assorbendo una minore aliquota dell'energia di impatto.
- Le prove di impatto con pendolo Charpy, mostrano che i sistemi C - LV - PB e C - HV - PB assorbono più energia durante la fase di carico, quella che precede il cedimento del provino in corrispondenza della forza massima, nei confronti dei rispettivi sistemi non compatibilizzati, C - LV e C - HV, mentre a completa rottura dei provini risulta che sono i sistemi C - LV e C - HV ad assorbire la

massima quantità di energia. Le immagini relative alle superfici di frattura confermano un comportamento più fragile per i sistemi compatibilizzati (confermato anche dalla valutazione dell'indice di duttilità) rispetto a quelli privi di agente compatibilizzante.

- Le prove dinamico-meccaniche, mostrano per i compositi, come anche accade per le matrici, un aumento del modulo conservativo all'aumentare della frequenza dello strain sinusoidale applicato. Inoltre, i sistemi con matrice compatibilizzata mostrano un modulo conservativo più elevato rispetto ai sistemi con la stessa matrice non compatibilizzata. Inoltre, all'aumentare della frequenza, i sistemi in composito tendono a manifestare un minore effetto dissipativo, risultando le curve del $\tan \delta$ alle alte frequenze al di sotto delle curve a basse frequenze.

Bibliografia

- [1] Offringa AR. Thermoplastic composites-rapid processing applications. *Composites Part A: Appl. Sci. Manufact.* 1996; 27: 329-336.
- [2] Iyer SR, Drzal LT. Manufacture of powder-impregnated thermoplastic composites. *J. Therm. Comp. Mater.* 1990; 3: 325-355.
- [3] Hifennach W, Bohm R, Thieme M, Winkler A, Mader E, Shade M. Polypropylene/glass fibre 3D-textile reinforced composites for automotive applications. *Mater. Des.* 2011; 32: 1468-1476.
- [4] M.N. Ghasemi Nejjhad, A. Parvizi-Majidi. Impact behaviour and damage tolerance of woven carbon fibre-reinforced thermoplastic composites. *Composites*, March 1990: 155-168.
- [5] Harper RC, Pugh JH. Thermoforming of thermoplastic matrix composites. In: Lee SM, editor. *International encyclopedia of composites*, vol. 5. New York: VCH Publishers, Inc, 1991: 496-530.
- [6] Thomason JL, The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 7. Interface strength and fibre strain in injection moulded long fibre PP at high fibre content. *Composites Part A: Appl. Sci. Manufact.* 2007; 38: 210–216.
- [7] Thomason JL, Micromechanical parameters from macromechanical measurements on glass reinforced polypropylene. *Comp. Sci. Tech.* 2002; 62: 1455–1468.
- [8] Bureau MN, Perrin F, Denault J, Dickson JI. Interlaminar fatigue crack propagation in continuous glass fiber/polypropylene composites. *Int. J. Fatigue* 2002; 24:99–108.
- [9] Bureau MN, Denault J. Fatigue resistance of continuous glass fiber/polypropylene composites: consolidation dependence. *Comp. Sci. Tech.* 2004; 64:1785–1794.
- [10] Vina J, Arguelles A, Canteli AF. Influence of Temperature on the Fatigue Behavior of Glass Fibre Reinforced Polypropylene. *Strain* 2011;47:222–226.
- [11] Seo Y, Kim J, Kim KU, Kim YC. Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene. *Polymer* 2000; 41:2639–2646.
- [12] Belgacem MN, Bataille P, Sapieha S. Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites. *J. App. Polym. Sci.* 1994;53:379-385.

- [13] Hong CK, Kim N, Kang SL, Nah C, Lee YS, Cho BH. Mechanical properties of maleic anhydride treated jute fibre/polypropylene composites. *Plast. Rubber Compos.* 2008; 37:325-330.
- [14] Yongsok Seo, Jinho Kim, Kwang Ung Kim, Young Chul Kim. Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene. *Polymer* 41 (2000): 2639–2646.
- [15] H. Hamada, K. Fujihara, A. Harada. The influence of sizing conditions on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites. *Composites Part A* 31 (2000): 979–990.
- [16] H. A. Rijdsdijk, M. Contant & A. A. J. M. Peijs. Continuous-glass-fibre reinforced polypropylene composites: 1. Influence of maleic anhydride modified polypropylene on mechanical properties. *Composites Science and Technology* 48 (1993): 161–172.
- [17] D. Bikiaris, P. Matzinos, A. Larena, V. Flaris, C. Panayiotou. Use of Silane Agents and Poly(propylene-g-maleic anhydride) Copolymer as Adhesion Promoters in Glass Fiber/Polypropylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, 701–709 (2001).
- [18] Mader, E. & Freitag, K., Interface properties and their influence on short fibre composites. *Composites*, 21 (1990):397-402.
- [19] Cesim Atas, Onur Sayman. An overall view on impact response of woven fabric composite plates. *Composite Structures* 82 (2008) :336–345.
- [20] Jang-Kyo Kim, Man-Lung Sham. Impact and delamination failure of woven-fabric composites. *Composites Science and Technology* 60 (2000): 745-761.
- [21] John P. Dear, Samuel A. Brown. Impact damage processes in reinforced polymeric materials. *Composites: Part A* 34 (2003): 411–420.
- [22] Tien-Wei Shyr, Yu-Hao Pan. Impact resistance and damage characteristics of composite laminates. *Composite Structures* 62 (2003):193–203.
- [23] Yasunobu Hirai, Hiroyuki Hamada & Jang-Kyo Kim. Impact Response Of Woven Glass-Fabric Composites-I. Effect Of Fibre Surface Treatment Composites. *Science and Technology* 58 (1998): 91-104
- [24] Giovanni Belingardi, Roberto Vadori. Influence of the laminate thickness in low velocity impact behavior of composite material plate. *Composite Structures* 61 (2003): 27–38.

- [25] G. Caprino , V. Lopresto , C. Scarponi , G. Briotti. Influence of material thickness on the response of carbon-fabric/epoxy panels to low velocity impact. *Composites Science and Technology* 59 (1999): 2279-2286.
- [26] J.N. Baucoma, M.A. Zikryb. Low-velocity impact damage progression in woven E-glass composite systems. *Composites: Part A* 36 (2005):658–664.
- [27] T. Mitrevski, I.H. Marshall, R.S. Thomson, R. Jones. Low-velocity impacts on preloaded GFRP specimens with various impactor shapes. *Composite Structures* 76 (2006): 209–217
- [28] Meola C. and Carlomagno G. M. Application of infrared thermography to adhesion science. *J. Adhesion Sci. Technol* (2006) 20: 589-632.
- [29] A.K.Bledzki, S.Reihmane, J.Gassan. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *J. of Appl. Pol. Sci* 59 (1996): 1329-1336.
- [30] Cantwell WJ, Morton J. The impact resistance of composite materials-a review. *Composites* 1991;22:347–62.
- [31] Belingardi G, Vadori R. Low velocity impact tests of laminate glass-fiber-epoxy matrix composite material plates. *Int J Impact Eng* 2002;27:213–29.
- [32] Davies GAO, Zhang X. Impact damage prediction in carbon composite structure. *Int J Impact Eng* 1994;16(1):149–70.
- [33] Cantwell WJ, Morton J. Detection of impact damage in CFRP laminates. *Compos Struct* 1985;3:241–57.
- [34] A.G.Gibson and J.-A. Manson. Impregnation technology for thermoplastic matrix composites. *Composites manufacturing Vol 3 No 4* (1992): 223–233.
- [35] R. Ali, S. Iannace, L. Nicolais. Effects of processing conditions on the impregnation of glass fibre mat in extrusion/calendering and film stacking operations. *Composites Science and Technology* 63 (2003):2217–2222.
- [36] Bu H-S, Cheng SZD, Wunderlich B. Addendum to the thermal properties of polypropylene. *Makromol Chem, Rapid Commun* (1988) 9:75–77.
- [37] V. Lopresto, C. Leone, I. De Iorio. Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic. *Composites: Part B* 42 (2011): 717-7123