POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Studio del processo di produzione e delle proprietà meccaniche di materiali compositi con rinforzo in fibra di lino

Relatore:
Professore Davide Salvatore Paolino

Correlatore:
Ing. Raffaele Ciardiello

Candidato:
Eleonora Girard

Anno Accademico 2021-2022

INTRODUZIONE 1
1 MATERIALI COMPOSITI 2
1.1 Descrizione dei materiali compositi 2
1.2 La matrice 2
1.3 Il rinforzo 3
1.4 Proprietà meccaniche derivanti dal tipo di fibre e matrice 6
1.5 I tessuti 8
1.6 Vantaggi e svantaggi dei materiali compositi 10
1.7 Tecnologie di produzione dei materiali compositi 10
1.7.1 Impregnazione manuale senza applicazione di pressione o vuoto 10
1.7.2 Filament Winding 11
1.7.3 Pultrusione 11
1.7.4 Formatura per iniezione di resina (RTM resin transfer molding) 12
1.7.5 Resin Infusion Under Flexible Tooling (RIFT) 13
1.7.6 Formatura in autoclave 13
2. PRINCIPALI TIPI DI FIBRE NATURALI 15
2.1 Fonti delle fibre 15
2.2 Tipi di fibre 15
2.2.1 Lino 15
2.2.2 Canapa 16
2.2.3 Iuta 16
2.2.4 Kenaf 16
2.2.5 Sisal 17
2.2.6 Abaca 17
2.2.7 Fibra di foglie di ananas 18
2.2.8 Ramia 19
2.2.9 Cocco 19
2.2.10 Bambù 19
2.2.11 Bagassa 20
2.3 Struttura e composizione chimica 20
2.4 Proprietà 21
2.5 Trattamenti di modifica delle fibre 23
2.5.1 Metodo fisico 23
2.5.1.1 Trattamento corona 23
2.5.1.2 Trattamento al plasma 24

2.5.2 Metodo chimico 25
2.5.2.1 Trattamento al silano *25*
2.5.2.2 Trattamento alcalino *26*
2.5.2.3 Acetilazione *26*
2.5.2.4 Accoppiamento maleato *28*
2.5.2.5 Trattamento enzimatico *29*
2.6 Riepilogo 30
2.7 Fattori che influenzano la lavorazione 30
2.7.1 Umidità 30
2.7.2 Tipo e contenuto di fibra 31
2.7.3 Influenza sulle proprietà dei compositi 32
2.8 Sguardo al futuro 33
2.9 Confronto tra fibre naturali e le fibre di vetro 35
3. FIBRE DI LINO 39
3.1 Fibre di lino 39
3.2 Struttura della fibra di lino 39
3.3 Composizione chimica 40
3.4 Comportamento a trazione 41
3.4.1 Meccanismi di rottura per sollecitazione a trazione 42
3.4.2 Fattori che influenzano le proprietà a trazione 43
3.5 Influenza dell'umidità sulle fibre di lino 49
3.5.1 Influenza dell'umidità sulle proprietà meccaniche 53
3.6 Compositi polimerici rinforzati con fibre di lino 55
3.6.1 Applicazione di compositi con fibre di lino 56
4 POLIMERI BIO PER COMPOSITI TOTALMENTE BIO 58
4.1 Matrici derivanti da fonti rinnovabili 58
4.2 Resine epossidiche a base bio 60
4.2.1 Oli vegetali 60
4.2.1.1Olio di semi di soia *61*
4.2.1.2 Olio di lino *62*
4.2.1.3 Olio di karanja *62*
4.3 Saccaridi 63
4.3.1 Isosorbidi 63
4.3.2 Furani 64
4.4 Polifenoli e Fenoli 64

4.4.1 Tannini 65
4.5 Resine naturali 66
4.5.1 Terpeni 66
4.5.2 Colofonia 67
4.5.3 Gomma naturale 67
4.6 Lignina e derivati della lignina 67
4.7. Esempio di materiale totalmente bio 69
4.7.1 Materiale utilizzato e metodi di produzione 69
4.7.2 Proprietà dei compositi sisal-KP e sisal-MS 71
5 PARTE SPERIMENTALE: COMPOSITI CON RINFORZO IN LINO 75
5.1 Materiali 75
5.1.1 Fibre di lino 75
5.1.2 Bioresina epossidica 78
5.1.3 Resina epossidica 79
5.1.4 Resina termoplastica 80
5.2 Preparazione del composito 80
5.3 Prove meccaniche 83
5.3.1 Prove a flessione 83
5.3.1.1 Risultati 85
5.3.2 Prova di trazione 90
5.3.2.1 Risultati 90
5.4 Conclusioni 94
BIBLIOGRAFIA 96

INTRODUZIONE

I materiali compositi sono largamente utilizzati in numerosi settori, in quanto presentano ottime proprietà meccaniche e pesi ridotti. Inizialmente sono stati utilizzati in settori di nicchia come quello aerospaziale, poi quando sono state affinate le tecniche di produzione, sono diventati sempre più scalabili e riproducibili trovando quindi applicazione anche in altri settori come quello dell'automobilismo. In questo settore, inoltre, l'evolversi delle normative antinquinamento ha richiesto l'utilizzo di materiali sempre più leggeri. A seconda del prodotto che si vuole ottenere, si possono unire materiali diversi, con rapporti diversi selezionando la tecnica di produzione più appropriate tra tutte quelle disponibili, al fine di ottenere un materiale con proprietà ampiamente migliorate rispetto ai materiali di partenza.

Tuttavia, una grande pecca di questi materiali è la loro difficoltà nell'essere riciclati in quanto appunto, sono formati da materiali diversi spesso difficilmente inscindibili. Inoltre, il crescente interesse per un'economia green, per i materiali di natura biologici e la sempre più marcata necessità dell'uomo di diventare indipendente dalle materie prime non rinnovabili, come il petrolio, ha spinto sempre più la ricerca verso lo studio di nuovi materiali compositi in parte o totalmente biologici.

Nella prima parte di questo lavoro vengono introdotti i materiali compositi con le loro diverse architetture e metodi di fabbricazione, il lavoro verte poi sui materiali compositi a base di fibre naturali. Per concentrarsi infine sullo studio sperimentale di materiali compositi; sono state prodotte sei piastre di materiale composito con fase rinforzante composta da tessuto di lino e matrice rispettivamente in: resina epossidica, resina bicomponente con il 31% di fase vegetale, resina termoplastica. Le piastre di materiale composito sono state prodotte utilizzando il processo d'infusione sottovuoto. Tre piastre sono state prodotte con i parametri di laboratorio. Per le altre tre, invece, è stato prodotto il vuoto in forno per essere sicuri di lavorare con fibre secche. Infine, una volta ottenuti i materiali sono state fatte delle prove di flessione e trazione per valutarne le diverse proprietà meccaniche.

1 MATERIALI COMPOSITI

1.1 Descrizione dei materiali compositi

Un materiale composito è un materiale costituito da due o più fasi che possono presentare proprietà differenti. I costituenti sono i materiali che formano il composito e a seconda della loro funzione prendono il nome di matrice o rinforzo. Oltre a queste due fasi, un materiale composito può presentare anche eventuali cariche o additivi. Una delle caratteristiche principali di questi materiali è quella di avere proprietà nettamente superiori rispetto ai materiali di partenza che ne costituiscono le fasi. Altro fattore di grande rilevanza dei materiali compositi è la massa volumica molto bassa: per questo motivo, sono prediletti in quelle applicazioni dove la leggerezza è cruciale, come ad esempio l'aeronautica.

Non sempre però le diverse fasi sono formate da materiali diversi, in alcuni casi, le fasi possono essere formate dallo stesso materiale come ad esempio il composito SiC/SiC. Inoltre, i materiali compositi non sono solo artificiali, ma ne esistono anche molti esempi in natura come ad esempio il legno, in cui fibre di cellulosa sono disperse in una fase di lignina, altro esempio sono le ossa in cui il collagene è rinforzato da apatite minerale [1].

Al fine di avere un composito che presenti proprietà meccaniche elevate è fondamentale ottenere una ottima adesione interfacciale tra rinforzo e matrice. Spesso per aumentare l'adesione tra matrice e rinforzo, viene utilizzato un agente di accoppiamento. Questi, possono essere reattivi o non reattivo: nel caso in cui siano reattivi, aumentano l'adesione sfruttando legami chimici, interagiscono con i componenti della miscela e formano un legame covalente. In questo modo è possibile ridurre al minimo o addirittura eliminare l'effetto di repulsione tra matrice e rinforzo [1].

I materiali compositi vengono considerati materiali moderni, ma sono utilizzati dall'uomo fin dall'antichità; basti pensare ai mattoni in argilla e paglia. Lo studio e la ricerca di materiali compositi al giorno d'oggi provano a far fronte a richieste di materiali con proprietà sempre maggiori. L'idea chiave di questo tipo di materiali come già accennato, prevede l'unione di più materiali con diverse caratteristiche che, se uniti, offrono proprietà migliori rispetto a quelle che avrebbero da soli. Gli ambiti in cui questi materiali sono maggiormente impiegati sono: la biomeccanica, l'aerospaziale, l'aeronautico e nel settore dello sport [1].

1.2 La matrice

La matrice si presenta come una fase continua ed omogenea; i ruoli principali che essa svolge all'interno del materiale composito sono:

- Racchiudere il rinforzo, garantendo la coesione del composito,
- Garantire buona dispersione della fase dispersa,
- Trasferire il carico alla fase di rinforzo,
- Proteggere la fase di rinforzo da eventuali agenti esterni,
- Ritardare la propagazione delle cricche.

I materiali compositi, a seconda del tipo di matrice, possono essere classificati in:

- Compositi a matrice polimerica, ad esempio termoplastici (PVC, PTFE) o termoindurenti (come le resine epossidiche),
- Compositi a matrice metallica,

- Compositi a matrice ceramica,
- Compositi carbonio-carbonio: dove sia la matrice che la parte di rinforzo sono costituiti da carbonio,
- Compositi ibridi: i quali contengono due o più tipologie di fibre.

Le matrici maggiormente utilizzate sono quelle polimeriche, perché garantiscono bassa densità (e quindi leggerezza) nel prodotto finale. Uno dei difetti principali però di queste matrici è il drastico calo delle performance all'aumentare della temperatura [1].

1.3 Il rinforzo

La fase di rinforzo assume su di sé la maggior parte del carico esterno e dona resistenza meccanica e rigidezza al composito. Il contributo che la fase di rinforzo dà al composito dipende da diversi fattori quali: le proprietà meccaniche del rinforzo stesso, l'interfaccia tra la matrice e il rinforzo, la frazione in volume del rinforzo e la sua orientazione nel composito.

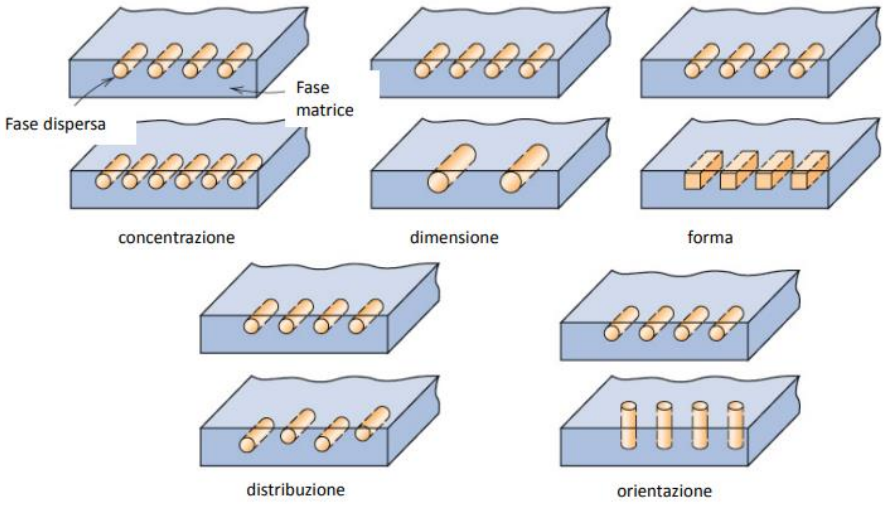


Figura 1.1. Diverse geometrie della fase di rinforzo (in arancione) all'interno della matrice (in azzurro) [2].

Un altro modo per classificare i materiali compositi è in base al tipo di rinforzo che si utilizza; in questo caso possono essere distinti in:

- compositi particellari,
- compositi rinforzati con fibre,
- compositi strutturati (ad esempio pannelli a sandwich o laminati).

I compositi particellari presentano particelle di 20-50 nm, che possono essere assunte equiassiche, come fase di rinforzo. Le proprietà chimico-fisiche dei materiali compositi particellari (figura 1.2) variano a seconda della dimensione e della forma delle particelle ma anche dalla loro concentrazione e distribuzione all'interno della matrice. Per ottenere un rinforzo efficacie si può avere fino al 30% di particelle disperse [1].

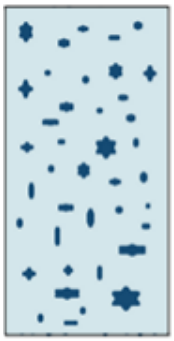


Figura 1.2. Schema materiale composito con rinforzo particellare [3].

I materiali compositi con fase dispersa fibrosa sono anisotropi. Riuscire a controllare l'anisotropia di un materiale composito può essere molto vantaggioso: il materiale può essere rinforzato in quelle direzioni dove verrà maggiormente sollecitato. Dunque, le prestazioni vengono ottimizzate in direzioni specifiche [1]. Non sempre però l'anisotropia è facilmente controllabile; può quindi capitare che l'orientazione di massimo rinforzo non coincida con quella desiderata.
Molti materiali risultano essere più resistenti e rigidi sotto forma di fibra, ovvero quando presentano una dimensione molto maggiore rispetto all'altra, rispetto a quando assumono forme più compatte: per questo motivo, si prediligono le fibre come fase di rinforzo. Il vetro, per esempio, normalmente viene considerato fragile e poco resistente, con una resistenza meccanica (Rm) pari a 170 MPa, ma arriva a valori di resistenza meccanica di 3500 MPa quando sottoforma di fibre con diametro inferiore ai 100 μm. Allo stesso modo si comportano la grafite e il carbonio. Questo comportamento può essere spiegato tenendo conto che, al diminuire della sezione, diminuisce la probabilità di trovare difetti, i quali sono la causa principale della riduzione del carico di rottura a trazione [1].

Questo fenomeno fu studiato per la prima volta nel 1920 da Griffith, il quale notò che la resistenza tensionale delle fibre di vetro aumentava al diminuire del loro diametro [1]. Quindi, al crescere del rapporto di forma della fibra, cresce l'effetto rinforzante che essa esercita. Tale effetto è prevalente nella direzione dell'asse della fibra [1].

Le fibre, tuttavia, presentano pessima resistenza con carichi di compressione. Per questo motivo è di fondamentale importanza la presenza della matrice, la quale distribuisce le sollecitazioni sul rinforzo uniformemente, e protegge le fibre dal contatto con ambienti aggressivi.

I compositi rinforzati con fibre possono essere a loro volta classificati in:

- compositi a fibre continue (o lunghe),
- compositi a fibre discontinue (o corte con ø = 1÷10 μm, L = 10÷100 μm) allineate tra loro o disposte in maniera casuale.

Figura 1.3. Rappresentazione di un composito con rispettivamente da sinistra verso destra: fibre corte ordinate, fibre corte disordinate e fibre lunghe [4].

I rinforzi fibrosi maggiormente utilizzati sono:

- fibra di vetro,
- fibra di carbonio (costituite da carbonio grafitico e carbonio amorfo),
- fibre ceramiche (ad esempio carburo di silicio o allumina),
- Fibra aramidica (come il Kevlar).

I compositi a fibra corta possono presentare proprietà di isotropia come i compositi particellari. In questo tipo di materiali, le fibre possono essere ordinate lungo una determinata direzione, ma solitamente si predilige disperderle in modo casuale nella matrice; in questo modo, il comportamento meccanico globale è isotropo. Nei compositi con fibra lunga invece, le fibre sono ordinate e orientate in una matrice isotropa; il comportamento meccanico macroscopico è globalmente anisotropo.

A parità di numero di fibre quindi, all'aumentare del grado di allineamento, si noterà un aumento delle prestazioni fisico-meccaniche del composito nella stessa direzione di allineamento. Con opportune orientazioni e distribuzioni spaziali delle fibre di rinforzo si possono ottenere buone proprietà del composito in diverse direzioni.

Possono ottenersi anche organizzazioni strutturali più complesse andando ad unire più compositi a fibra lunga. Sovrapponendo diversi strati con le fibre orientate in direzioni diverse si uniformano le proprietà del laminato in tutte le direzioni. Operando in queto modo, si realizza un materiale composito laminato (figura 1.4) [1]. Uno dei problemi che può svilupparsi più frequentemente in queste strutture è la delaminazione che si verifica quando uno o più strati si staccano li uni dagli altri.

Questo effetto può essere equiparato ad un difetto puntuale, o una cricca microscopica, che andrà a propaga su una direzione preferenziale nel materiale. A questo punto si potranno avere due risultati differenti a seconda del comportamento delle fibre. Queste, infatti, potranno o sfilarsi dalla matrice, o restare intatta e tenere unita la matrice.

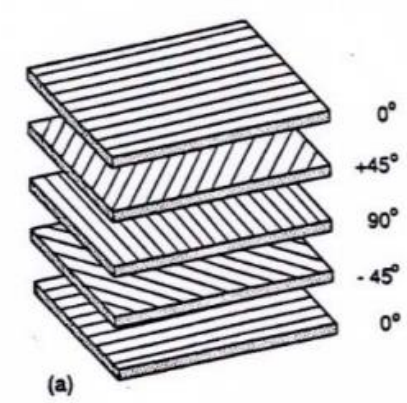


Figura 1.4. Schema composizione di un laminato [1].

Un'altra struttura più complessa che si ottiene andando ad unire diversi strati è la struttura a sandwich (figura 1.5). Questo tipo di struttura è formata da due strati di compositi a fibre lunghe (chiamati facce), tra i quali si trova uno strato connettivo (chiamato anima) [5]. Tale struttura presenta delle proprietà notevolmente superiori rispetto a quelle delle singole parti. L'anima è solitamente composta da un materiale leggero e poco resistente che permette di separare le due parti che invece sono più robuste. Una tipica applicazione in cui viene utilizzata questa tecnologia sono i paraurti delle automobili.

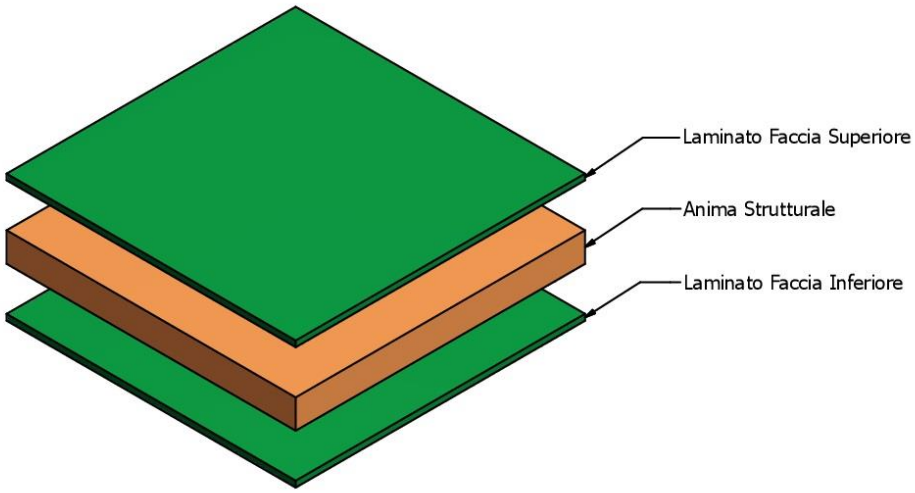


Figura 1.5. Schema composizione di un composito a sandwich [6].

I materiali compositi possono anche essere suddivisi in materiali compositi strutturali e non strutturali. Le prestazioni dei compositi non strutturali sono medio-basse, possono presentare una matrice in poliestere insaturo e come fase di rinforzo fibre discontinue orientate in modo causale. I compositi strutturali invece presentano una matrice rinforzata da un elevato numero di fibre continue senza la presenza di additivi particellari. Questi materiali, a differenza dei non strutturali, presentano elevate prestazioni fisico-meccaniche [5].

1.4 Proprietà meccaniche derivanti dal tipo di fibre e matrice

Le proprietà meccaniche variano a seconda del tipo di fibra e di matrice che viene utilizzata (figure 1.6 e 1.7). Ad esempio, analizzando le fibre di carbonio si trova una bassa capacità di allungamento, ma allo stesso tempo, una buona combinazione tra elevata resistenza e modulo.

Le fibre aramidiche hanno elevata resistenza, elevato modulo ed elevato allungamento. Se si studiano invece le fibre di vetro si nota un'elevata resistenza ed un basso modulo [1].

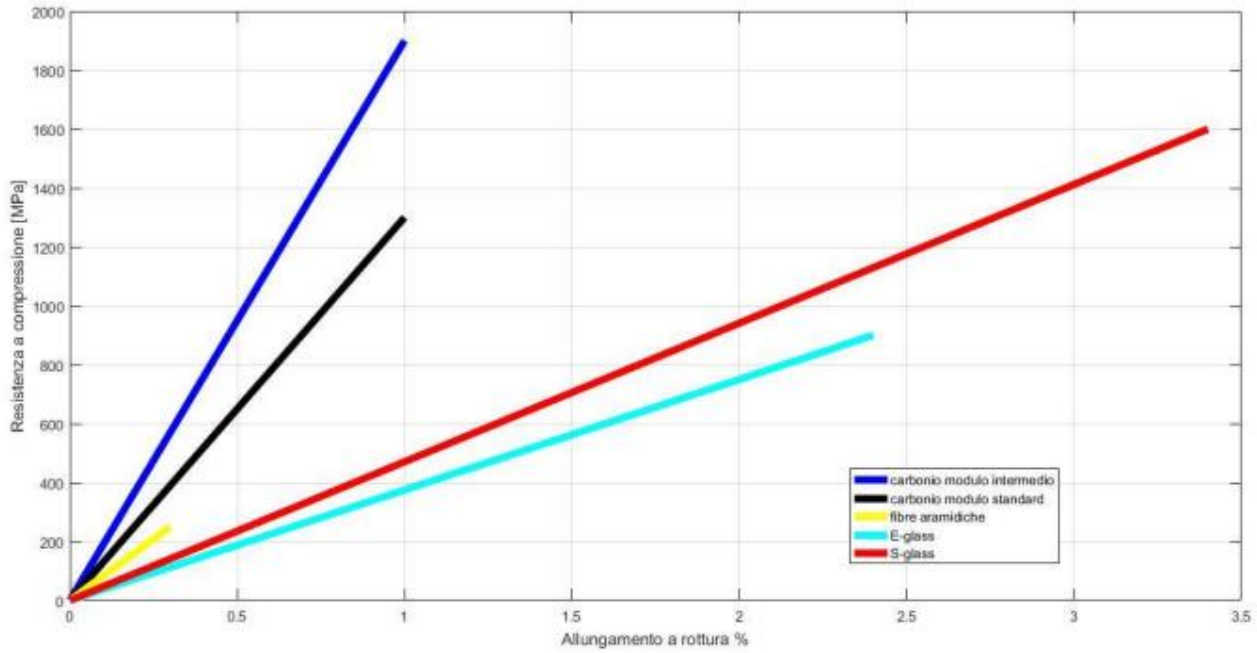


Figura 1.6. Caratteristiche a trazione di differenti tipi di fibre (in blu carbonio con modulo intermedio, in nero carbonio con modulo standard, in giallo fibre aramidiche, in azzurro E-glass, in rosso S-glass) [7].

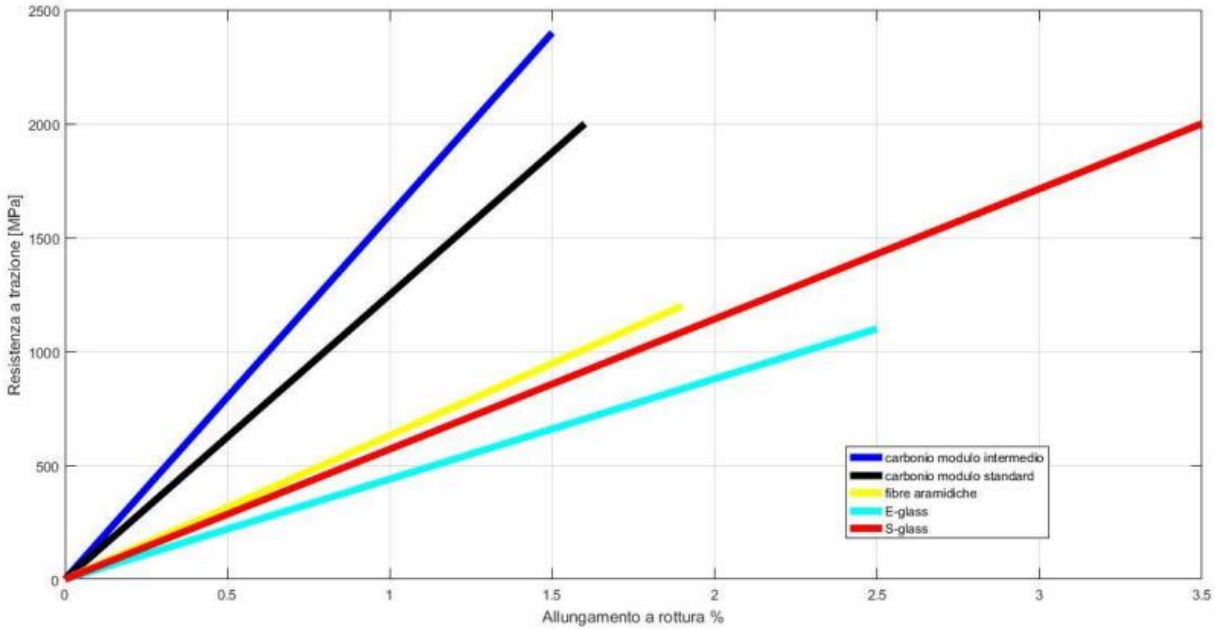


Figura 1.7. Caratteristiche a compressione di differenti tipi di fibre (in blu carbonio con modulo intermedio, in nero carbonio con modulo standard, in giallo fibre aramidiche, in azzurro E-glass, in rosso S-glass [7].

Analizzando invece il tipo di matrice, si possono individuare principalmente compositi a matrice tenace e compositi a matrice fragile. Tipici compositi a matrice tenace sono quelli con matrice polimerica o metallica. Prendendo come esempio compositi con carichi assiali rispetto all' orientazione delle fibre, si definiscono compositi a matrice tenace quei materiali in cui le fibre vanno incontro a rottura prima del cedimento della matrice [1]. Invece, un tipico esempio di compositi a matrice fragile, sono i compositi a matrice ceramica. Se si prende in considerazione un materiale unidirezionale sottoposto a carichi assiali rispetto alle fibre, la matrice andrà incontro a cedimento prima delle fibre.

1.5 I tessuti

Andando ad organizzare le fibre in modi differenti, secondo precise strutture di trama e ordito si possono ottenere tessuti diversi.

I tessuti possono essere principalmente di tre tipi:

- Unidirezionali: contraddistinti con la sigla UNI a livello internazionale, in questo tipo di tessuti le fibre sono tutte parallele tra loro.
- Bidirezionali o Bilanciati: in questo caso invece, le fibre del rinforzo sono incrociate. A livello internazionale, vengono contraddistinte con la sigla BID.
- Multi-Assiali: sono tessuti costituiti da due o più strati di fibre orientati parallelamente. Ogni singolo strato può essere orientato su un asse, per questo motivo il tessuto prende il nome di "multi-assiale": le orientazioni più comuni sono 0/90° oppure a +/- 45°.

I tessuti bidirezionali sono quelli maggiormente utilizzati nelle varie applicazioni. Invece, quando si realizzano oggetti che devono essere sottoposti a sforzi meccanici lungo una sola direzione si prediligono i tessuti unidirezionali in quanto fortemente anisotropi. I collegamenti tra le singole fibre garantiscono l'integrità del tessuto; mentre lo stile di tessitura influenza proprietà come: il drape (abilità di un tessuto a conformarsi ad una superficie complessa), la levigatezza, la bagnabilità e la porosità [1].

Tra le trame più comuni per i tessuti troviamo le seguenti:

- **Tela**: ogni fibra di ordito passa alternativamente sotto e sopra ogni fibra di trama. Il tessuto è simmetrico, con buona stabilità e ragionevole porosità. Tuttavia, presenta delle caratteristiche meccaniche non delle migliori a causa dell'elevato numero di fibre piegate, le quali limitano le proprietà meccaniche rispetto ad altri tipi di tessitura [1].

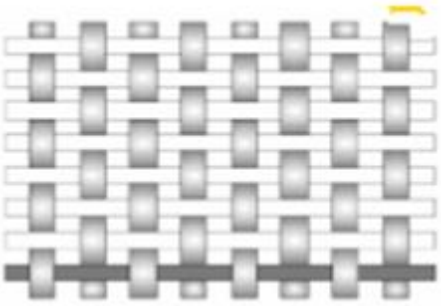


Figura1.8. Schema tessuto di tela [1].

- **Twill:** Presenta una buona stabilità, rispetto alla tela è più bagnabile e maneggevole. Una o più fibre di trama si intrecciano alternativamente sopra e sotto due o più fibre di ordito, in modo ripetuto e regolare. Ciò produce l'effetto visivo di una diagonale lungo

il tessuto. Il tessuto twill presenta buone caratteristiche meccaniche anche se la sua stabilità è inferiore rispetto a quella della tela [1].

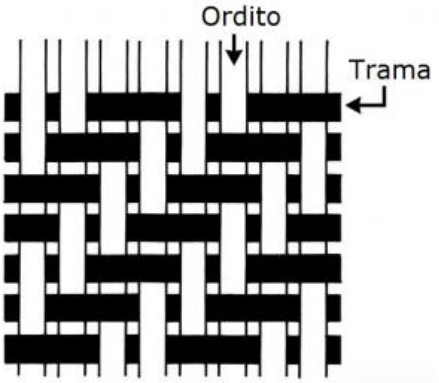


Figura 1.9. Schema tessuto di twill [1].

- **Raso**: Il numero di "imbracatura" utilizzato nella designazione (in genere 4, 5 e 8) è il numero totale di fibre incrociate e passate sotto, prima che la fibra ripeta il motivo. Ad esempio, in un rapporto 1:5 i fili di ordito vengono fatti passare una volta sotto e quattro sopra rispetto ai fili di trama. Il raso presenta buona bagnabilità e un alto grado di drappeggio. Inoltre, la bassa crimpatura conferisce buone proprietà meccaniche. Utilizzando le trame di raso è possibile produrre tessuti con una trama molto stretta, è però fondamentale tener conto della bassa stabilità e dell'asimmetria dello stile [1].

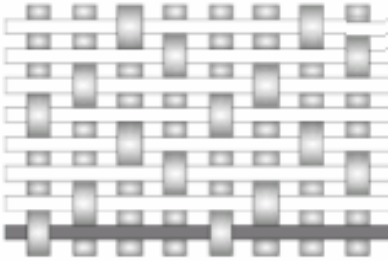


Figura 1.10. Schema tessuto di raso [1].

- **Basket**: in questo tipo di tessuto due o più fili di ordito si intrecciano alternativamente con due o più fili di trama. I vantaggi principali di questo tessuto sono: la simmetria, porosità sufficiente e una buona stabilità. Mentre tra gli svantaggi troviamo: drappeggio basso, ma soprattutto scarse proprietà meccaniche finali [1].

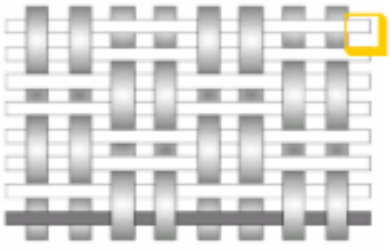


Figura 1.11. Schema tessuto di basket [1].

1.6 Vantaggi e svantaggi dei materiali compositi

I principali vantaggi che si possono ottenere con i materiali compositi sono, per citarne alcune: elevata rigidezza e resistenza meccanica, maggiore resistenza alle sollecitazioni dinamiche, maggiore capacità di assorbimento dell'energia di crash, maggiore resistenza alla corrosione e alle aggressioni chimiche. Oltre ai numerosi vantaggi che abbiamo visto fin ora però, ci sono degli svantaggi che limitano le applicazioni in cui questi materiali possono essere utilizzati. Uno degli svantaggi maggiori è l'elevato costo necessario per produrre questi materiali (tre volte maggiore rispetto quello di una generica lega leggera). Altri svantaggi sono legati all'eventuale invecchiamento della matrice e allo smaltimento a fine vita. Infatti, essendo i compositi formati da diversi materiali la loro separazione e quindi il riciclaggio è particolarmente difficoltosa. Per questo motivo, la ricerca ricopre un ruolo ancora fondamentale nell'ambito di questi materiali [5].

1.7 Tecnologie di produzione dei materiali compositi

Per la produzione di materiali compositi, si possono utilizzare numerose tecniche di produzione; la scelta del processo produttivo dipende dal prodotto finale che si vuole ottenere. È infatti possibile ottenere materiali con elevate proprietà fisico-meccaniche e con un'elevata percentuale volumetrica di fibre. Ma con processi differenti, è anche possibile ottenere prodotti con caratteristiche meno elevate ma con costi di produzione ridotti.

La scelta della tecnologia di fabbricazione più consona, per ottenere un prodotto finale con ottime caratteristiche varia secondo numerosi fattori: la forma, la dimensione e le proprietà richieste al pezzo finito. Importante fattore da considerare è la necessità o meno di riproduzione del pezzo o di una produzione in continuo. Ci sono diverse caratteristiche che si possono prendere in considerazione per suddividere le tecnologie di produzione in sottocategorie; alcune di queste sono: tecnologie di produzione con stampi chiusi o stampi aperti, tecnologie continue o discontinue e tecnologie manuali e automatizzate [8].

Vediamo ora i processi produttivi più diffusi:

- stesura manuale;
- resin transfer molding (RTM);
- filament winding;
- pultrusione;
- vacuum infusion (RIFT);
- produzione in autoclave.

1.7.1 Impregnazione manuale senza applicazione di pressione o vuoto

È un processo ampiamente diffuso per lavori di piccoli lotti su superfici ampie, quali piscine e scafi di imbarcazioni. In questi casi, utilizzare stampi chiusi molto voluminosi e pesanti sarebbe particolarmente difficoltoso e ingombrante. I rinforzi, tipicamente in forma di tessuto o stuoia, in percentuale come da progetto vengono stesi all'interno dello stampo, le fibre vengono quindi impregnate con la resina catalizzata. A questo punto viene rimossa la resina in eccesso con un processo manuale sfruttando rulli di metallo o di plastica (figura 1.12), la polimerizzazione avviene generalmente a temperatura ambiente. I valori tipici della frazione in volume delle fibre (Vf) ottenibili con tale tecnologia, sono 25-30%. Per raggiungere proprietà superiori l'impregnazione dei tessuti può essere effettuata prima della loro posa con apposite attrezzature, così facendo, viene utilizzata la corretta quantità di resina per ogni lamina [8].

Questo tipo di processo però presenta degli inconvenienti rispetto a tecnologie più avanzate. Infatti, viene utilizzato un quantitativo di resina superiore rispetto a quello strettamente necessario in quanto le fibre vengono impregnate a mano, ed è assai difficoltoso eliminare la parte superflua di resina, per cui il composito sarà di qualità più scadente.

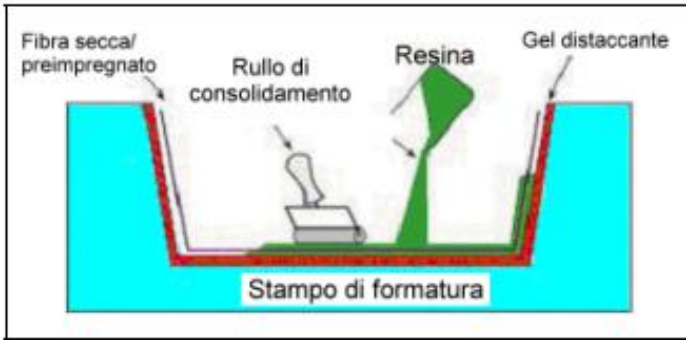


Figura 1.12. Schema tecnologia di produzione a stampo aperto [9].

1.7.2 Filament Winding

È il processo che ha ottenuto maggior progressi insieme alla pultrusione. Questa tecnica di produzione consiste nell'avvolgere su di un corpo rotante, chiamato mandrino, dei filamenti impregnati di resina (figura 1.13). Il mandrino presenta la forma del pezzo finale che si vuole ottenere. In questo caso, l'indurimento della resina non avviene a temperatura ambiente ma si inserisce il componente all'interno di un forno o di una autoclave. I fattori che possono influenzare in modo determinante le caratteristiche finali del componente sono: il tipo di avvolgimento, il tipo di mandrino, il tipo di impregnante e il processo di polimerizzazione scelto [8].

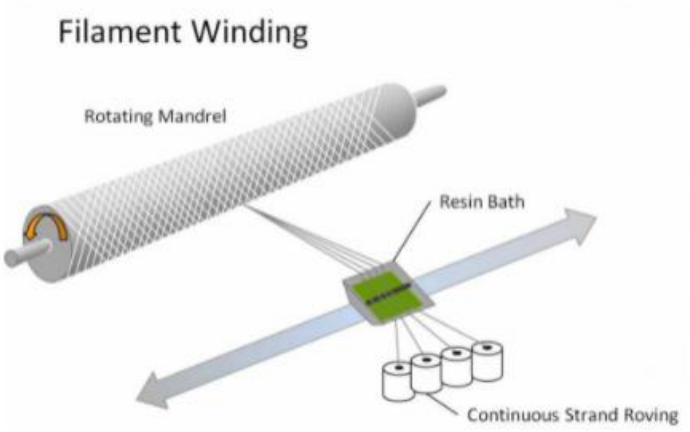


Figura 1.13. Schema del processo di produzione filament winding [1].

1.7.3 Pultrusione

Nella pultrusione, l'oggetto finale viene ottenuto esercitando una forza di tiro (pull) sulle fibre, dopo averle bagnate con la resina, facendole poi passare nello stampo (figura 1.14). L'azione alla base di questo processo è quella di tiro (pull), da cui il termine "pultrusion", diventando in italiano pultrusione.

La pultrusione è una tecnologia in continuo che utilizza fibre continue e una resina a bassa viscosità; se nell'impianto è presente una sega automatica di tipo "volante", l'intervento umano è minimo, ridotto all'avvio e alla verifica di eventuali interruzioni nell'alimentazione del

rinforzo, nonché del livello della resina nella vaschetta d'impregnazione. Solo di recente questo processo ha trovato applicazioni industriali significative. La pultrusione permette di ottenere manufatti con elevata resistenza a trazione ed elevata percentuale di rinforzo, queste caratteristiche possono essere combinata ad altre importanti proprietà come isolamento elettrico, resistenza alla corrosione e basso peso [8].

Lo schema di base del processo può essere riassunto come segue:

1. alimentazione del rinforzo,
2. impregnazione,
3. preformatura,
4. formatura e polimerizzazione,
5. tiro,
6. taglio.

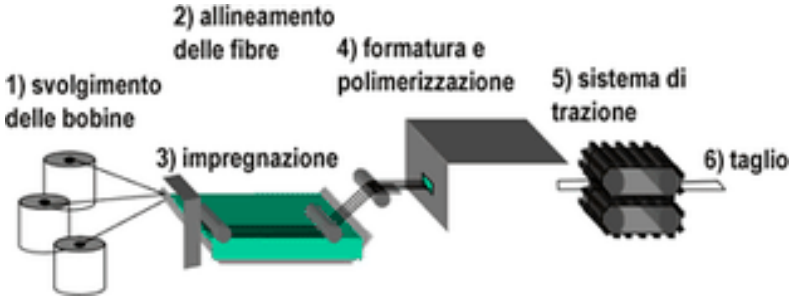


Figura 1.14. Schema processo di produzione per pultrusione [10].

1.7.4 Formatura per iniezione di resina (RTM resin transfer molding)

La tecnologia RTM "resin transfer molding" (figura 1.15) prevede l'ottenimento di compositi a matrice polimerica. Per prima cosa si inserisce il rinforzo all'interno di una cavità che presenta la forma dell'oggetto che si vuole ottenere, questa cavità la si ottiene andando a chiudere stampo e controstampo uno contro l'altro. Successivamente viene iniettata al suo interno la resina. Gli stampi più utilizzati sono in vetroresina o in metallo [8].
Le fasi di fabbricazione RTM si possono riassumere nelle seguenti punti:

- pulitura dello stampo,
- applicazione del distaccante (per favorire l'estrazione del pezzo finito a fine processo),
- posizionamento del rinforzo,
- chiusura e bloccaggio dello stampo,
- iniezione e polimerizzazione della resina,
- apertura dello stampo ed estrazione del pezzo,
- operazioni di rifinitura.

Il rinforzo viene inserito secondo le direzioni e la sequenza desiderata, la resina solitamente viene iniettata a freddo, ma è talora possibile riscaldare lo stampo per accelerare il processo. La resina liquida con bassa viscosità, infatti, riesce a distribuirsi in modo uniforme all'interno dello stampo andando a creare spessori uniformi e un manufatto finale di ottima qualità. In genere le pressioni usate per l'iniezione variano tra 0,5 e 4 bar ed i tempi di iniezione tra i 20 secondi e i 2 minuti. Questo tipo di processo è molto interessante in quanto permette la produzione di prodotti di notevoli dimensioni e può essere automatizzato e quindi offre la possibilità di produrre componenti anche in grande serie [8].

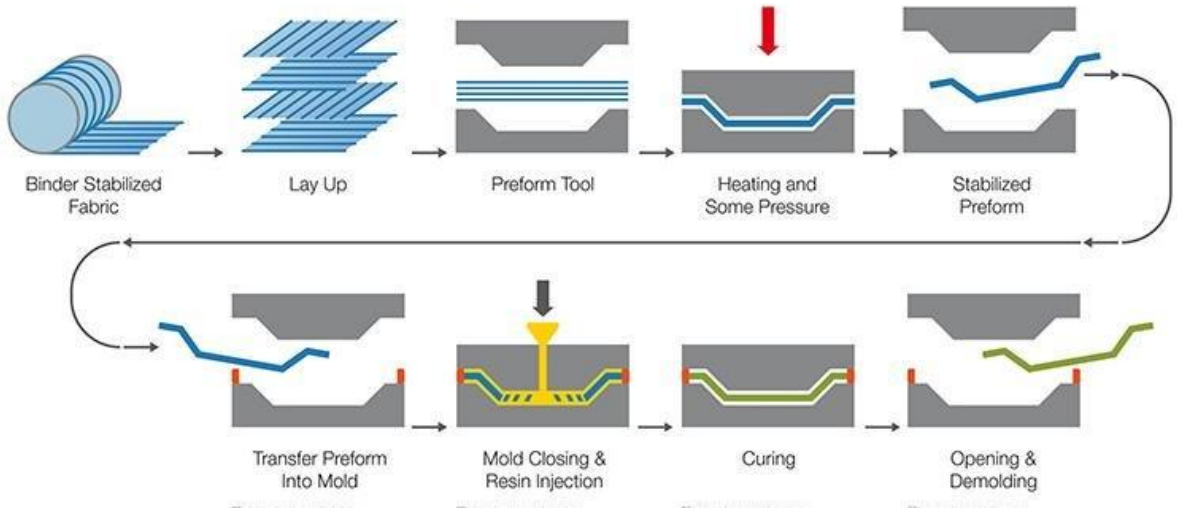


Figura 1.15 Schema processo di produzione RTM [11].

1.7.5 Resin Infusion Under Flexible Tooling (RIFT)

La tecnologia RTM (figura 1.16) non è idonea per la produzione di pezzi di notevoli dimensioni. I costi infatti diventerebbero molto elevati in quanto, per resistere alle pressioni di iniezione della resina vengono utilizzati stampi rigidi rinforzati. La lavorazione RIFT (Resin Infusion Under Flexible Tooling), variante del RTM, prevede la sostituzione di una faccia dello stampo rigido con un sacco polimerico flessibile, in questo modo viene creato il vuoto impiegando una pompa e la resina viene infusa attraverso dei punti di ingresso specifici [8]. Il flusso potrà impregnare in due diversi modi a seconda del tipo di distributore utilizzato e dal tipo di letto fibroso: Il flusso di resina può avanzare in direzione normale rispetto al piano di giacitura delle fibre. Altrimenti, si può sfruttare un'impregnazione mista, la quale prevede un flusso normale e uno parallelo al piano di giacitura delle fibre [8].

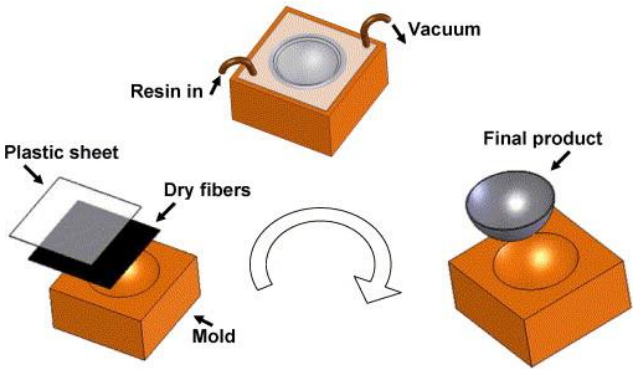


Figura 1.16. Schema processo di produzione RIFT [12].

1.7.6 Formatura in autoclave

L'autoclave (figura 1.17) permette di ottenere prodotti con proprietà meccaniche superiori rispetto a quelli che si ottengono con le tecniche tradizionali analizzate fino ad ora. Durante il ciclo di cura è possibile aumentare la pressione fino a 7-10 atm e si possono raggiungere

temperature anche di 2000°C questo, permette di aumentare la compattazione. Alcuni tipi di autoclave poi, consentono di variare sia la temperatura che la pressione durante il ciclo produttivo, in questo modo a seconda della resina impiegata si possono scegliere valori opportuni. Lavorando a pressioni elevate si garantisce l'assenza di vuoti all'interno del prodotto finale. Pressioni e temperature elevate vengono solitamente utilizzate quando si devono fabbricare prodotti con caratteristiche meccaniche molto spinte. [13]

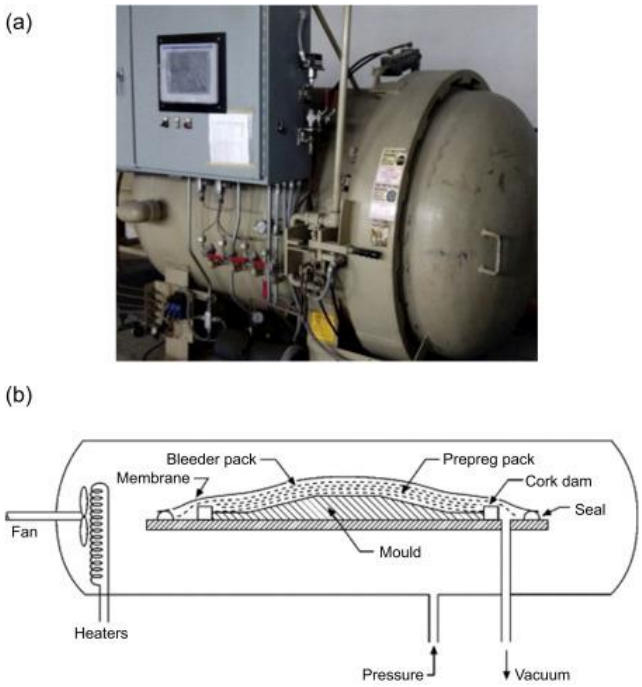


Figura 1.17. Schema processo di produzione in autoclave [13].

Indipendentemente dal tipo di tecnologia di produzione scelta, se il processo non viene svolto attentamente e in modo consono possono formarsi dei vuoti all'interno del composito. I vuoti possono essere molto pericolosi perché vanno a diminuire le proprietà del materiale e possono essere origine di cricche. La presenza di vuoti nel composito è dovuta principalmente alla presenza di fase volatile generatasi durante i trattamenti termici delle matrici. Altra causa tipica della generazione di vuoti è l'eventuale scarsa bagnabilità delle fibre da parte della matrice, questo avviene quando la matrice è troppo viscosa o quando le fibre sono troppo vicine [13].

2. PRINCIPALI TIPI DI FIBRE NATURALI

2.1 Fonti delle fibre

Sempre maggior interesse viene rivolto all'utilizzo di biofibre come fase di rinforzo nei materiali compositi a matrice plastica, questo perché presentano ottime proprietà meccaniche e sono ecosostenibili.
Le piante da cui si ricavano le fibre naturali, possono essere classificate in primarie e secondarie. Le piante primarie sono quelle coltivate al fine di ottenere le fibre come prodotto principe, mentre le piante secondarie sono piante in cui le fibre sono un sottoprodotto. Ananas, palma da olio e cocco sono tipici esempi di piante secondarie. [14]
La tabella 2.1 riporta le principali fibre utilizzate come rinforzo nei materiali compositi.

Fonte di fibra	Produzione mondiale (10^3 ton)
Bambù	30.000
Iuta	2300
Kenaf	970
Lino	830
Sisal	378
Canapa	214
cocco	100
Ramiè	100
Abaca	70
Bagassa di canna da zucchero	75.000
Erba	700

Tabella 2.1. Principali fonti di fibre in commercio [14].

2.2 Tipi di fibre

Ci sono sei tipi principali di fibre naturali e sono classificati come segue: fibre di rafia (juta, lino, canapa, ramiè e kenaf), fibre di foglie (abaca, sisal e ananas), fibre di semi (coir, cotone e kapok), fibre di nucleo (kenaf, canapa e iuta), fibre di erba e canna (frumento, mais e riso) e tutte le altre tipologie (legno e radici) [14].

2.2.1 Lino

Il lino fa parte della famiglia delle fibre di rafia. È una delle coltivazioni di fibre più antiche, viene coltivato nelle regioni temperate ed è ampiamente utilizzato come rinforzo nei materiali compositi oltre ad essere utilizzato nei mercati tessili con elevato valore aggiunto.
Le proprietà meccaniche delle fibre di lino dipendono dal diametro delle fibre e dalla zona dello stelo da cui sono ricavate. La grande dispersione delle proprietà delle fibre di lino è dovuta alla variazione della dimensione della fibra lungo l'asse longitudinale. Le fibre che si ottengono dalla zona centrale dello stelo presentano proprietà superiori a causa della composizione

chimica delle pareti cellulari. Le proprietà meccaniche dei compositi unidirezionali in fibra di lino e matrice epossidica sono studiate in funzione della frazione volumetrica di fibre.

2.2.2 Canapa

La canapa, invece, appartiene alla famiglia della cannabis, è una pianta annuale e anche essa cresce nei climi temperati. Sono stati esaminati compositi con matrice in polipropilene e rinforzo di fibre di canapa, i quali sono stati funzionalizzati mediante reazioni di innesto a fusione con glicidil metacrilato (GMA) e preparati mediante la miscelazione batch (tipo di miscelazione non in continuo che permette di combinare insieme diversi ingredienti) [14]. Per migliorare ulteriormente le interazioni fibra-matrice sono stati aggiunti anche dei compatibilizzanti. Il composito modificato ha mostrato una migliore dispersione delle fibre nella matrice e una maggiore adesione interfacciale rispetto al composito in polipropilene e canapa non modificato. Anche la stabilità termica del composito è migliorata notevolmente grazie alla modifica della fibra e della matrice. I compositi modificati hanno presentato un modulo elastico più elevato rispetto a quelli non trattati, ma la miglior adesione interfacciale tra fibre e matrice causa un maggiore rigidità del composito e quindi un allungamento a rottura inferiore rispetto al composito non modificato.

Sono stati effettuati ulteriori studi [14] sui materiali compositi costituiti da fibre di canapa trattate con sostanza chelante, questi hanno mostrato la più alta resistenza alla trazione, pari ad un aumento del 19% rispetto ai compositi con fibra di canapa non trattata. I compositi in polipropilene con rinforzo in fibra di canapa hanno anche mostrato un'interessante riciclabilità. All'aumentare del numero di cicli di trattamento, la viscosità newtoniana diminuisce, questo indica una diminuzione del peso molecolare e delle scissioni della catena indotte dal ritrattamento.

2.2.3 Iuta

La iuta è prodotta da piante del genere *Corchorus*, che comprende circa cento specie. Attualmente è la fibra di rafia prodotta maggiormente ed è una delle fibre naturali più economiche. Le migliori condizioni ambientali per la crescita della iuta si trovano in paesi come Bangladesh, India e Cina.

Sono stati effettuati degli studi [14] su compositi con fibra di iuta trattata con alcali e matrice in resina di vinilestere. Sono stati studiati e confrontati i comportamenti dinamico, meccanico, termico e a fatica da impatto rispetto a quello dei compositi in fibra di iuta-vinilestere non trattati. Si è notato che il trattamento con alcali rimuove l'emicellulosa e così facendo aumenta la cristallinità, migliorando così la dispersione delle fibre. Inoltre, si è notato che tutte le proprietà analizzate erano superiori nei compositi trattati con alcali rispetto a quelle dei compositi non trattati.

2.2.4 Kenaf

È una nuova coltura degli Stati Uniti, ne esistono circa trecento specie diverse. Essa presenta un buon potenziale come materia prima per la produzione di materiali compositi.

Attraverso lo stampaggio a compressione, utilizzando polvere di polipropilene (PP) microfine e fibre di kenaf tritate è possibile ottenere dei materiali compositi polipropilene/kenaf [14]. Un contenuto di fibre pari al 30-40% è sufficiente per aumentare la resistenza della matrice in polipropilene. La resistenza a trazione e alla flessione di compositi kenaf-PP stampati a

compressione è maggiori di quelli di altri compositi con altre fibre naturali sempre ottenuti con lo stampaggio a compressione. I compositi con matrice in PP e rinforzati con fibre di kenaf maleate presentano un modulo specifico superiore rispetto agli altri compositi con matrice in PP e fibre di sisal, cocco e vetro [14]. Pertanto, i compositi con fibre di kenaf sono un'ottima opzione per sostituire i materiali esistenti con un'alternativa più resistente, più economica e rispettosa dell'ambiente.
Sono stati studiati anche compositi ibridi con rinforzo in farina di legno/fibra di kenaf e matrice in PP per valutare l'effetto dell'ibrido sulle proprietà del composito. I compositi non ibridi di fibra di kenaf e farina di legno presentano rispettivamente valori di modulo più alti e più bassi; invece, i compositi ibridi presentano moduli strettamente correlati al rapporto fibra/particella dei rinforzi.

2.2.5 Sisal

La sisal viene prodotta commercialmente in Brasile e nell'Africa orientale. Sono stati prodotti dei compositi con matrice in polipropilene e rinforzante in sisal [14] in cui sono stati aggiunti l'idrossido di magnesio e il borato di zinco come ritardanti di fiamma, essi, hanno ridotto la velocità di combustione e migliorato la stabilità termica dei compositi. Quando l'idrossido di magnesio e l'idrossido di zinco sono stati aggiunti al composito non si è notato nessun effetto sinergico. Inoltre, non si sono notate differenze significanti nelle viscosità di taglio per velocità di taglio elevate tra i compositi PP/sisal con ritardanti di fiamma e quelli senza; questo indica che i ritardanti di fiamma utilizzati non hanno avuto impatti sulla lavorabilità dei compositi.

Sono stati effettuati dei test [14] per verificare il comportamento alla degradazione di compositi sisal/farina di legno plastificati, i quali sono risultati completamente biodegradabili. Al fine di accelerare il processo di degradazione bisognerebbe aggiungere nel composito cellulosa o lignina. Invece, per migliorare ulteriormente le prestazioni di compositi si possono aggiungere degli additivi a condizione che essi non compromettano la biodegradabilità del composito.

Inoltre, sono stati analizzati dei compositi contenenti fasci di fibre trattate con alcali [14], i quali hanno dimostrato proprietà meccaniche migliori rispetto ai materiali compositi con fasci di fibre non trattati. Il trattamento delle fibre con alcali ha anche prodotto un miglioramento della durata a fatica del composito, e un miglior comportamento a fatica per un basso numero di cicli.

2.2.6 Abaca

La fibra di abaca, che proviene dalla pianta di banano, è la fibra più resistente presente in commercio, è durevole e resistente all'acqua di mare. È prodotta nelle Filippine e in Ecuador: una volta, era la fibra di cordame preferita per le applicazioni marine proprio perché resistente all'ambiente marino altamente corrosivo.

Sono stati effettuati degli studi [14] per verificare il comportamento di materiali compositi con matrice in polipropilene e rinforzo con fibre di abaca fabbricati con processi diversi (stampaggio a iniezione con miscelatore, stampaggio a compressione con miscelatore e stampaggio a compressione diretto), e con lunghezza delle fibre di rinforzo diversa (rispettivamente 5, 25, 40 mm) al fine di valutare come le proprietà varino al variare di questi parametri.

È stato osservato che, le proprietà di trazione e flessione aumentano, anche se non in modo significativi, con l'aumentare della lunghezza delle fibre (5-40mm). Invece, se si analizzano i risultati ottenuti dai tre diversi processi utilizzati, quello di stampaggio a iniezione con

miscelatore ha mostrato una migliore prestazione meccanica (la resistenza alla trazione è superiore di circa il 90%) rispetto agli altri processi [14].

Sono state quindi effettuate delle prove con il pendolo di Charpy in cui sono stati confrontati i compositi in polipropilene e fibre di abaca con quelli in polipropilene e fibre di iuta e polipropilene e fibra di lino. I compositi in fibra di abaca hanno mostrato le migliori proprietà (figura.2.1) e maggiore concentrazione di odori (figura. 2.2) rispetto ai compositi in fibra di iuta e lino [14].

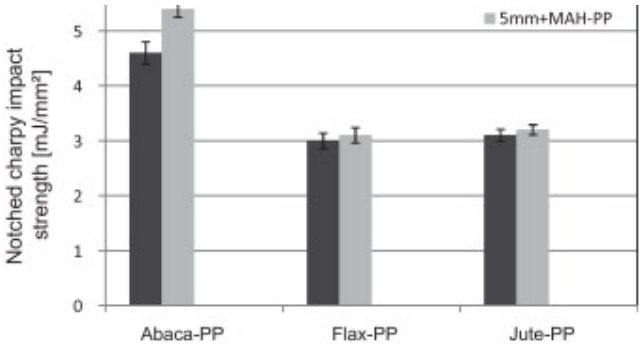


Figura 2.1. Confronto di diversi compositi con e senza MAH-PP alla resistenza all'impatto con pendolo di Charpy [14].

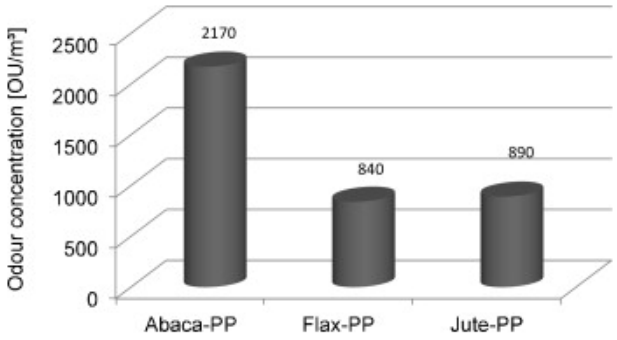


Figura 2.2. Confronto emissione odori di diversi compositi [14].

2.2.7 Fibra di foglie di ananas

Le fibre si ricavano dalle foglie dell'ananas, pianta originaria del Brasile. Le fibre di ananas sono relativamente poco costose, ricche di cellulosa e con una disponibilità abbondante. Queste fibre sono un prodotto di scarto della coltivazione dell'ananas e quindi sono un'ottima materia prima da sfruttare per scopi industriali.

Sono stati analizzati compositi in policarbonato con fibre di foglie di ananas e compositi in policarbonato con fibre di foglie di ananas trattate con silano [14]. Questi ultimi, hanno mostrato maggiore resistenza a trazione e all'urto. Tuttavia, un'analisi termogravimetrica ha mostrato che la resina di policarbonato pura senza fibre di rinforzo è più stabile del policarbonato rinforzato. Inoltre, la stabilità termica diminuisce all'aumentare del contenuto di fibre nel composito.

Sono anche state studiate la conduttività termica e la diffusività termica dei compositi di fenolo formaldeide rinforzati con fibre di foglie di ananas [14]. Si è notato che sia la conduttività

termica che la diffusività termica dei compositi diminuiscono, rispetto a quella del fenolo formaldeide pura, all'aumentare della frazione di fibra presente nel composito.
Per migliorare le proprietà delle fibre di ananas sono state tentate diverse modifiche superficiali quali: deceratura, trattamento con alcali, cianoetilazione e innesto di acrilonitrile su fibre decerate [14]. Tra tutti i trattamenti studiati, quello che mostra maggiore resistenza a trazione è il trattamento con acrilonitrile (si raggiungono valori pari a 48,36MPa). Invece, il trattamento con cianoetilene permette di raggiungere migliori risultati nella resistenza alla flessione e all'urto (rispettivamente 41% e 27% in più rispetto ai compositi con fibre non trattate). Inoltre, si è visto che le proprietà meccaniche raggiungono valori ottimali per un carico di fibre del 30% in peso [14].

2.2.8 Ramia

La ramia appartiene alla famiglia delle urticaceae, ha una popolarità limitata come fibra tessile perché è coltivato in limitate regioni e perché presenta una composizione chimica che necessita di un pretrattamento più complesso rispetto alle tradizionali fibre di rafia commercializzate.
I compositi con matrice di polipropilene e fibre di ramie sono stati fabbricati utilizzando un metodo ibrido di fusione e di stampaggio a iniezione [14].

Sono stati fabbricati dei compositi in fibra di ramia e matrice in polipropilene in cui si è variato la lunghezza delle fibre, la quantità di fibre presenti e il metodo di produzione. Così da poter verificare se le proprietà meccaniche siano correlate a queste modifiche. I risultati mostrano che la resistenza alla trazione, alla compressione e alla flessione aumentano all'aumentare della lunghezza e della quantità di fibre presenti nel composito. Invece, la resistenza all'urto e il comportamento all'allungamento diminuiscono all'aumentare della lunghezza delle fibre e della loro quantità nel composito.

2.2.9 Cocco

Le fibre di cocco si trovano tra la buccia e il guscio esterno della noce di cocco. Le fibre sono un sottoprodotto della coltivazione della pianta di cocco; Si stima che circa il 10% di tutte le bucce venga utilizzato per l'estrazione delle fibre, soddisfacendo una crescente domanda di fibre e prodotti di cocco.

2.2.10 Bambù

Il bambù è una pianta tipica dei climi monsonici che può raggiungere anche i 40 m di altezza. Viene utilizzato in numerose applicazioni come, nelle costruzioni, nella carpenteria e in tessitura.

Sono state analizzate le proprietà meccaniche delle fibre di bambù [14] e si è visto che i fasci di fibre di bambù presentano una resistenza specifica comparabile a quella delle fibre di vetro convenzionali. Sono stati quindi confrontati materiali compositi con matrice in polipropilene e rinforzo con fibre di bambù rispettivamente esplose a vapore e fibre estratte meccanicamente e si è visto che la resistenza a trazione e il modulo dei compositi con fibre di bambù estratte con il vapore aumenta del 15/30% rispetto ai compositi con fibre estratte meccanicamente; questo probabilmente è dovuto alla buona impregnazione e alla riduzione del numero di vuoti rispetto ai compositi con fibre estratte meccanicamente.

2.2.11 Bagassa

La bagassa è il residuo fibroso che si ottiene dai gambi della canna da zucchero dopo che questi sono stati schiacciati per estrarre il succo. Attualmente è utilizzato come fibra naturale rinnovabile per la produzione di materiali compositi.

Sono stati analizzati i processi di compressione e stampaggio ad iniezione [14] per trovare quale fosse il più efficiente per la produzione di compositi con matrice di polipropilene e fibre di bagassa: il processo più efficacie è risultato il processo di stampaggio ad iniezione sottovuoto. Con questo processo, infatti, si ottengono compositi con distribuzione omogenea delle fibre e l'assenza di bolle d'aria; tuttavia, l'adesione tra fibre e matrice resta scarsa.

2.3 Struttura e composizione chimica

La struttura delle fibre e la loro composizione chimica sono influenzate da numerose condizioni quali ad esempio; l'età della pianta e il processo di degradazione.
In vita, il componente maggiore nelle piante è l'acqua, ma una volta fatte essiccare, le pareti cellulari sono principalmente formate da cellulosa, lignina e in minor quantità da proteine, amido e sostanze inorganiche. Le pareti cellulari a loro volta, sono costituite da più strati, infatti, si possono riconoscere la parete primaria e quella secondaria. La composizione chimica può variare tra le diverse piante ma anche tra le diverse parti della stessa pianta. La tabella 2.2 mostra la gamma dei costituenti chimici medi per un'ampia varietà di tipi di piante.

Fibra	Cellulosa (% in peso)	Emicellulosa (% in peso)	Lignina (% in peso)	Cere (% in peso)
bagassa	55.2	16.8	25.3	–
Bambù	26–43	30	21–31	–
Lino	71	18.6–20.6	2.2	1.5
Kenaf	72	20.3	9	–
Iuta	61–71	14–20	12–13	0.5
Canapa	68	15	10	0.8
Braccio	68.6–76.2	13–16	0.6–0.7	0.3
Abaca	56–63	20–25	7–9	3
Sisal	65	12	9.9	2
Coir	32–43	0.15–0.25	40–45	–
Olio di palma	65	–	29	–
Ananas	81	–	12.7	–
Curaua	73.6	9.9	7.5	–
paglia di grano	38–45	15–31	12–20	–

Tabella 2.2. Composizione chimica di alcune fibre naturali [14].

2.4 Proprietà

Le proprietà delle fibre naturali dipendono da numerosi fattori quali: la loro composizione chimica, l'angolo microfibrillare, la presenza di eventuali difetti, le differenze nella struttura delle piante dovute alle condizioni ambientali differenti durante la crescita e le diverse tecniche di lavorazione delle fibre. In quanto, lavorazioni diverse, portano a prodotti con caratteristiche diverse.

La tabella 2.3 presenta le importanti proprietà fisico-meccaniche delle fibre naturali comunemente usate.

Fibra	Resistenza alla trazione (MPa)	Modulo di Young (GPa)	Allungamento a rottura (%)	Densità [g/cm ^{3}]
Abaca	400	12	3–10	1.5
bagassa	290	17	–	1.25
Bambù	140–230	11–17	–	0.6–1.1
Lino	345–1035	27.6	2.7–3.2	1.5
Canapa	690	70	1.6	1.48
Iuta	393–773	26.5	1.5–1.8	1.3
Kenaf	930	53	1.6	–
Sisal	511–635	9.4–22	2.0–2.5	1.5
Braccio	560	24.5	2.5	1.5
Olio di palma	248	3.2	25	0.7–1.55
Ananas	400–627	1.44	14.5	0.8–1.6
Coir	175	4–6	30	1.2
Curaua	500–1150	11.8	3.7–4.3	1.4

Tabella 2.3. Proprietà fisico-meccaniche delle fibre naturali [14].

La natura idrofila delle fibre è un grosso problema per tutte quelle fibre che vengono usate come rinforzo in matrici plastiche che sono idrofobe. Questo, infatti, causa una scarsa adesione tra fibra e matrice. Le proprietà meccaniche del materiale composito finale, quindi, sono fortemente influenzate dalla natura idrofila delle fibre naturali. La tabella 2.4 mostra il contenuto di umidità di alcune fibre naturali.

Fibra	Contenuto di umidità di equilibrio (%)
Sisal	11
Canapa	9.0
Iuta	12
Lino	7
Abaca	15
Braccio	9
Ananas	13
Coir	10
bagassa	8.8
Bambù	8.9

Tabella 2.4. Contenuto di umidità di diverse fibre naturali a 21°C con il 65% di umidità relativa [14].

Il contenuto di umidità comporta un notevole effetto sulle prestazioni di un composito con rinforzo in fibra naturale. Altri fattori da tenere ben presente per poter utilizzare le fibre al loro massimo potenziale sono le dimensioni, i difetti, la cristallinità e la struttura delle fibre.
Conoscere la lunghezza e la larghezza delle fibre è importante perché permette di confrontare i diversi tipi di fibre naturali. Il rapporto di aspect ration (lunghezza/ larghezza) fornisce un'indicazione sulle possibili proprietà di resistenza.

Grandi differenze nella struttura come la variazione di: densità, spessore della parete cellulare, lunghezza e diametro determinano differenze nelle proprietà fisiche.
La fibra naturale è composta principalmente da cellulosa, emicellulosa e lignina, le microfibrille di cellulosa unidirezionali sono quelle che danno rinforzo al materiale. La struttura di tale fibra può essere vista come costruzione multistrato con strati P, S1, S2 e S3 di microfibrille di cellulosa ad angoli diversi rispetto all'asse della fibra (Fig. 2.3) [14].

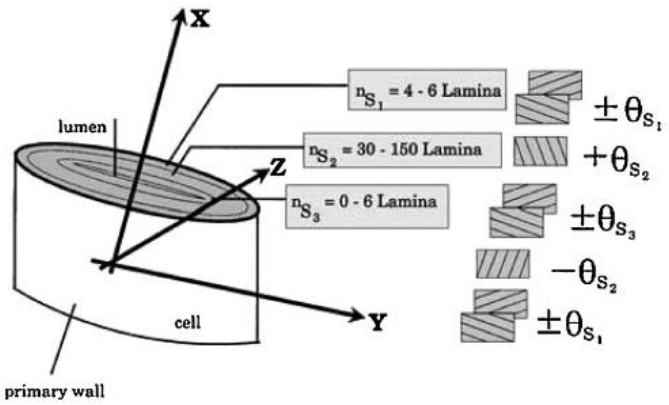


Figura. 2.3. Struttura di una singola fibra [14].

Il modulo elastico dipende dall'angolo microfibrillare (figura 2.4), infatti esso diminuisce all'aumentare dell'angolo microfibrillare.

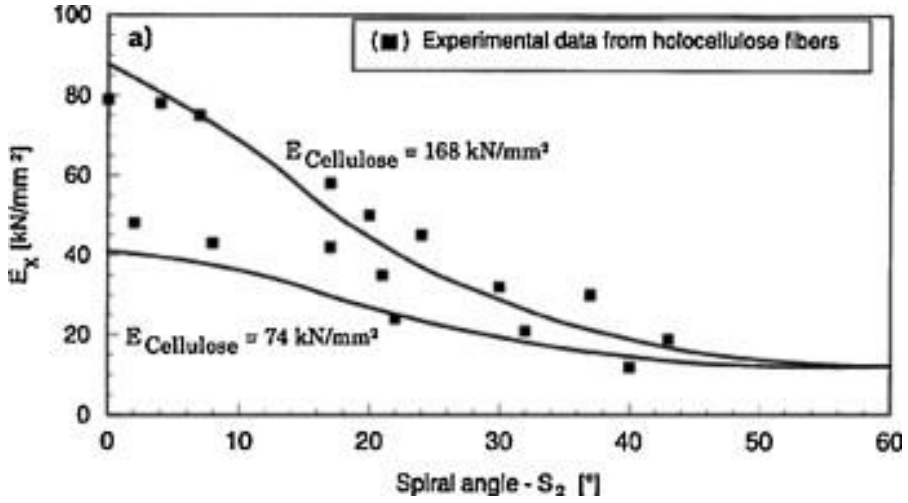


Figura 2.4. Variazione del modulo elastico in funzione dell'angolo microfibrillare [14].

Nelle diverse parti della pianta è possibile trovare valori di cristallinità diversi. Man mano che la pianta matura, la cristallinità tende a diminuire. Si è notato che nei compositi in matrice di polipropilene e fibre di lino, la presenza della transcristallinità comporta un rafforzamento dell'interfaccia. Sono stati eseguiti dei test sulla resistenza al taglio interfacciale [14] che è passata da 12,75 MPa per i provini senza transcristallinità a valori di 23,05MPa per i campioni con transcristallinità. Le proprietà chimiche, come già detto, possono essere influenzate da fattori come il tempo di crescita della pianta o dalla classificazione botanica.

2.5 Trattamenti di modifica delle fibre

I problemi principali delle fibre naturali sono dovuti alla poca stabilità delle loro proprietà. Le quali dipendono fortemente dal luogo e momento del raccolto, dalle condizioni di lavorazione, dalla sensibilità della temperatura, all'umidità e dai raggi UV. Altro grande svantaggio delle fibre naturali è la loro scarsa compatibilità con la matrice e la loro elevata capacità di assorbire umidità. Pertanto, risulta indispensabile trattare e modificare le fibre in modo da modificarne le proprietà superficiali per migliorarne l'adesione con le matrici [14].

2.5.1 Metodo fisico

Un modo per andare a modificare la superficie delle fibre è attraverso i metodi fisici, i quali includono: lo stiramento, la calandratura, il trattamento termico e la produzione di filati ibridi per la modifica delle fibre naturali.
I trattamenti fisici influenzano il legame meccanico con il polimero andando a modificare le proprietà strutturali e superficiali della fibra, senza però modificare ampiamente la composizione chimica. Con i metodi fisici quindi l'interfaccia viene migliorata andando a creare un maggiore legame meccanico tra fibra e matrice [14].

2.5.1.1 Trattamento corona

Questo trattamento viene utilizzato per modificare l'energia superficiale delle fibre. Si è dimostrato efficace per il miglioramento della compatibilità tra fibre idrofile e matrice idrofoba.

Fibre di iuta sono state trattate con scarica corona per migliorare le proprietà meccaniche dei compositi fibra naturale/epossidica. Le fibre trattate con trattamento corona hanno mostrato componenti polari significativamente più elevati di energia superficiale libera con un aumento della produzione di energia di trattamento. A causa delle difficoltà nel trattamento efficace di oggetti tridimensionali con scarica corona, l'aumentata di polarità delle fibre trattate è relativamente piccola. Sebbene questo trattamento migliori le prestazioni all'interfacci, si è notato che provoca una diminuzione della tenacità del filato [14].

Tappetini in fibra di lino e canapa sono stati trattati con trattamento corona ed è stata determinata la durata ottimale del trattamento al fine di ottenere un miglioramento nel modulo di trazione e migliorare la resistenza dei compositi. Si è notato [14] che la resistenza alla rottura a trazione del composito raggiunge il massimo con un trattamento di 5 minuti, per tempi superiori il valore tende a diminuire. Inoltre, si è anche notato che si ottengono buone proprietà superficiali per tempi di trattamento brevi. È stato anche dimostrato che: anche se si impiegassero trattamenti più lunghi non si avrebbe nessun giovamento poiché la fibra non mostra ulteriori migliorie dopo trattamenti di 15 minuti: dopo questo valore, si ha solo più degradazione delle fibre.

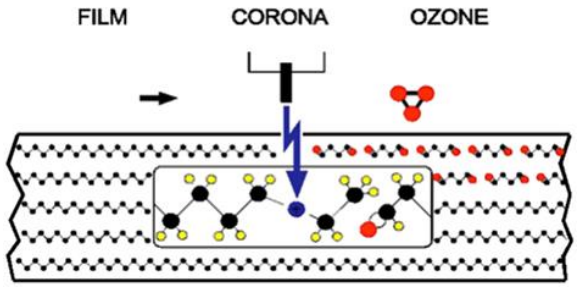


Figura 2.5. Schema trattamento corona [15].

2.5.1.2 Trattamento al plasma

Un altro metodo fisico è il trattamento al plasma, simile al trattamento corona in cui si sfruttano le proprietà del plasma per modificare la superficie di un materiale. A seconda del tipo e della natura del gas utilizzati nel processo è possibile ottenere diverse modifiche superficiali. Con questo metodo, possono essere prodotti radicali liberi e gruppi reattivi, l'energia superficiale può essere aumentata o diminuita e può essere introdotta la reticolazione superficiale.

Sono stati studiati [14] dei materiali compositi con matrice in poliestere e rinforzo in fibre di lino, i quali sono stati sottoposti al trattamento al plasma freddo con elio. Quindi sono state effettuate delle prove di permeazione all'acqua e prove meccaniche. I risultati hanno mostrato che; il trattamento al plasma migliora l'adesione fibra/matrice e aumenta la rigidità del composito. Anche compositi in HDPE/ sisal sottoposti al trattamento con il plasma hanno mostrato delle migliorie nelle proprietà meccaniche. Compositi in HDPE/iuta, i quali sono stati trattati con plasma di ossigeno, esposti a potenze del plasma di 30 W e 60 W, hanno mostrato che l'adesione interfacciale è aumentata di circa il 32% e il 47% rispetto ai compositi non trattati. Un processo al plasma di 60W per 15 minuti è il parametro più adatto per il trattamento al plasma di ossigeno che consente di raggiungere le migliori adesioni interfacciali [14].

Sono state analizzate con una micrografia al microscopio elettronico a scansione le fibre di iuta trattate con il plasma ed è stato notato che, la morfologia superficiale delle fibre è ruvida e degradata a causa del trattamento [14]. Il trattamento al plasma ha portato allo sviluppo di idrofobicità nelle fibre. Tuttavia, compositi con fibre trattate per 10 minuti con il processo al

plasma hanno mostrato una resistenza meccanica migliorata di circa il 14% rispetto ai compositi con fibre non trattate.

Le fibre di iuta sono state trattate in diversi reattori al plasma; rispettivamente reattori a bassa frequenza (LF) e quelli ad alte frequenze (RF) utilizzando l'ossigeno come gas e sfruttando diverse potenze di plasma per aumentare l'adesione dell'interfaccia tra la fibra di iuta e la matrice di poliestere.
La resistenza al taglio interlaminare varia a seconda che i compositi con matrici in poliestere presentino fibre di iuta non trattate con un valore di 11,5 Mpa, a un valore di 19,8 MPa per i compositi con fibre di iuta trattate con il plasma LF, fino a valori di 26,3 MPa per le fibre trattate con plasma RF. Entrambi i sistemi al plasma portano benefici alla resistenza a trazione e flessione. Da questi risultati si evince che il trattamento al plasma di ossigeno RF apporta migliorie superiori rispetto al trattamento LF [14].

2.5.2 Metodo chimico

Per indurre compatibilità tra due materiali incompatibili, ad esempio tra le fibre di cellulosa fortemente idrofile e matrici polimeriche idrofobiche può essere utile inserire una terza fase con proprietà intermedie tra le altre due. È importante considerare numerosi parametri (la bagnabilità, il legame chimico, le reazioni acido-base nell'interfaccia, la morfologia dell'interfase, l'energia superficiale) al fine di trovare una terza fase il più possibile compatibile ed efficacie.

2.5.2.1 Trattamento al silano

Gli agenti di accoppiamento dei silani possono conferire proprietà idrofile all'interfaccia. Silani ammino-funzionali, come gli epossidici, sono usati come primer per polimeri reattivi. Il primer può fornire una funzionalità amminica molto maggiore di quella che potrebbe reagire con la resina nell'interfase. Un modo efficace per utilizzare silani idrofili è mescolarli con silani idrofobici come il feniltrimetossisilano. I primer silossanici misti hanno anche una stabilità termica migliorata, tipica dei siliconi aromatici. Ad esempio, per favorire l'adesione tra la fibra di kenaf e la matrice di polistirene (PS) è stato sfruttato un agente di accoppiamento silanico, l'adesione fibra-matrice è aumentata attraverso una reazione di condensazione tra alcossisilano e gruppi ossidrilici della cellulosa di kenaf [14].

I compositi sono stati prodotti utilizzando due diversi tipi di fibre di lino (lino naturale e polpa di lino) e una matrice in polipropilene (PP) [14]. I trattamenti applicati sono vinil trimetossi silano (VTMO), anidride maleica (MA) e copolimero di anidride maleica-polipropilene (MAPP). Tutti e tre i trattamenti hanno portato alla diminuzione della componente polare dell'energia superficiale della fibra. Le proprietà meccaniche più elevate si sono riscontrare nei compositi trattati con MAPP, mentre le fibre trattate con MA e VTMO hanno ottenuto valori simili a quelli non trattati. Agenti di accoppiamento a base di silano sono stati utilizzati per trattare grappoli vuoti di frutta di palma da olio e le fibre di cocco. Grazie al silano, sia il tempo di bruciatura che quello di polimerizzazione sono aumentati. Inoltre, compositi con matrice in poliestere e rinforzo rispettivamente in grappoli di frutta vuoto della palma da olio e fibra di cocco trattati con silano hanno mostrato miglioramenti nella resistenza alla trazione, nel modulo di trazione e nella resistenza allo strappo.

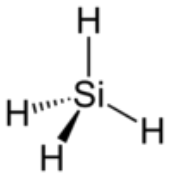


Figura 2.6. Struttura chimica di un silano [16].

2.5.2.2 Trattamento alcalino

Uno dei trattamenti chimici più utilizzati è il trattamento alcalino. Questo tipo di trattamento prevede di aumentare la rugosità della superficie andando a rompere i legami idrogeno. Favorisce l'adesione, perché aumenta la tensione superficiale e la rugosità superficiale, inoltre si può notare una migliore resistenza alla compressione e all'acqua. Oltre ad aumentare la rugosità superficiale, gli alcali rimuovono la lignina e le sostanze cerose aumentando così la possibilità che si verifichi un incastro meccanico o si generi un legame chimico.

Sono stati effettuati degli studi su compositi con matrice in PLA e fase di rinforzo in fibra di foglie di ananas trattate con alcali [14], è stato riscontrato che il composito con fibre trattate presenta delle proprietà meccaniche migliori rispetto al composito con fibre non trattate.

La Tabella 2.5 mostra il comportamento di compositi in PP rinforzati con fibra di lino, si può notare che oltre agli effetti significativi della singola alchilazione e dei trattamenti con l'anidride maleica (MAH-PP), una combinazione della procedura di alchilazione isometrica (ad esempio, aumento della resistenza della fibra) e agenti di accoppiamento determina il più alto aumento delle proprietà del composito (90 %) rispetto a un composito con fibre di lino non trattate per rinforzo.

Trattamento fibra	**Resistenza alla flessione (N/mm ²)**
Non trattati	77
mercerizzato [a]	115
MAH–PP [b]	127
Mercerizzato + MAH–PP	149

Nota : nel senso della lunghezza, contenuto di fibre: 36 vol%.

un
29% NaOH a 20 ° C, 20 min, isometrico.

B
1% Licomont AR 504 in toluene, 10 min.

Tabella 2.5. Resistenza a flessione di compositi unidirezionali lino/PP sottoposti a metodi diversi [14].

2.5.2.3 Acetilazione

Un altro metodo che può essere utilizzato per modificare le superfici delle fibre naturali al fine di renderle più idrofobe è l'acetilazione. Questo metodo prevede l'introduzione di un gruppo acetile in un composto organico. I gruppi OH presenti nelle fibre sono i responsabili della loro

idrofilicità, lo scopo dell'acetilazione è quello di rivestire tali gruppi con molecole che presentano una natura più idrofoba.

È stata studiata [14] l'influenza dell'acetilazione sulla struttura e sulle proprietà delle fibre di lino e su compositi in matrice di polipropilene e fibre di lino modificate con acetilazione. In figura 2.7 è mostrato l'effetto che ha l'acetilazione sul grado di polimerizzazione e cristallinità sulle fibre di lino.

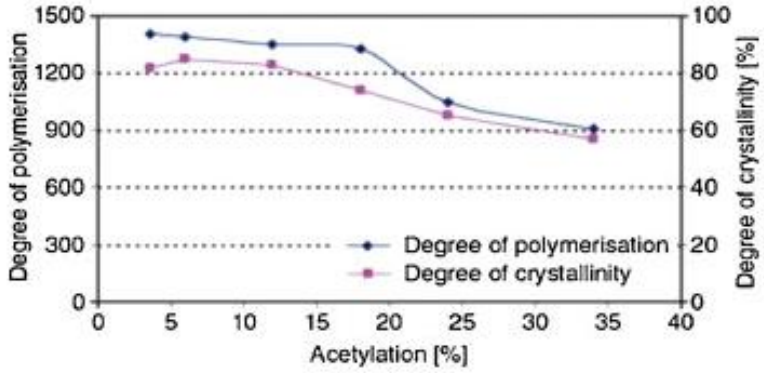


Figura 2.7. Variazione grado di polimerizzazione e cristallinità della cellulosa in fibre di lino trattate con acetilazione [14].

All'aumentare del contenuto di acetilazione il grado di polimerizzazione diminuisce, fino a valori di acetilazione pari al 18%, raggiunto questo valore però, il grado di polimerizzazione diminuisce rapidamente a causa della degradazione della cellulosa. L'acetilazione degrada anche la lignina e questo comporta un aumento della cristallinità nella fibra, anche per piccoli valori di acetilazione.

In figura 2.8, si possono osservare l'influenza dell'acetilazione sull'assorbimento di umidità delle fibre di lino. Fibre di lino trattate con acetilato sono state comparate con fibre di lino non trattate, con un'umidità relativa del 95% [14]: le fibre di lino trattate hanno mostrato proprietà di assorbimento inferiori rispetto alle fibre di lino non trattate. Si può affermare che le proprietà di assorbimento di umidità diminuiscono con l'aumento del contenuto di acetilato il quale causa una diminuzione dell'idrofilia delle fibre.

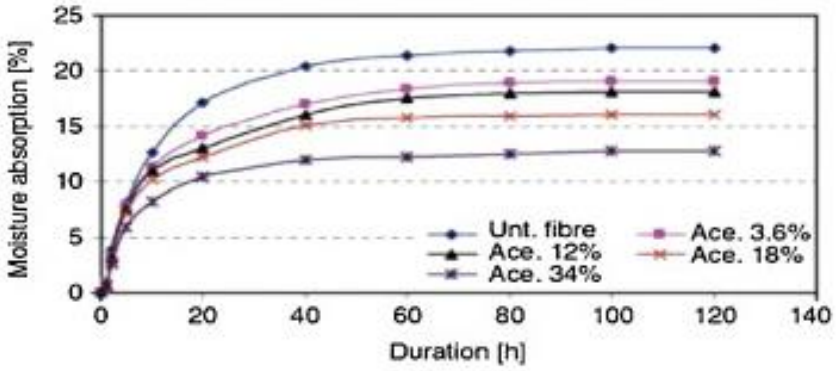


Figura 2.8. Variazione delle proprietà di assorbimento con 95% di umidità relativa su fibre di lino trattate con acetilazione [14].

È stato notato che l'acetilazione delle fibre di lino, comporta anche un'alterazione della topografia superficiale delle fibre, una variazione dell'energia libera superficiale e un miglioramento dell'efficienza di trasferimento delle sollecitazioni nell'interfaccia.

Sono stati studiati [14] dei compositi con matrice in poliestere e rinforzo in fibra di cocco e palma da olio. Sono stati comparati compositi che presentavano le fibre trattate con quelli con fibre non trattate ed è stato notato che quelli trattati mostrano una maggior bioresistenza e nei test biologici hanno una maggior resistenza a trazione rispetto a compositi con fibre trattate con silano.

2.5.2.4 Accoppiamento maleato

Altro metodo utilizzato per rinforzare i compositi con fibre naturali è l'accoppiamento maleato. In questo caso però, a differenza degli altri trattamenti chimici, l'anidride maleica non viene solo utilizzata per modificare le fibre ma anche la matrice in modo da ottenere un migliore legame interfacciale tra fibre e matrice così da migliorare le proprietà meccaniche del composito [14].

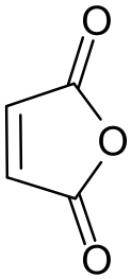


Figura 2.9. Struttura chimica di un'anidride maleica [17].

Nella sezione seguente sono riporati alcuni studi fatti sui benefici dell'anidride maleica sui materiali compositi [14]; Mohanty et al. [14] hanno utilizzato MAPP come agente di accoppiamento per la modifica superficiale delle fibre di iuta. È stato riscontrato che un carico di fibra del 30% con una concentrazione di MAPP dello 0,5% in toluene e 5 minuti di tempo di impregnazione con lunghezze di fibra medie di 6 mm ha portato ai migliori risultati possibili. Per i compositi trattati è stato osservato un aumento della resistenza alla flessione del 72,3%. Il trattamento con anidride maleica su compositi con novolac e rinforzi in fibre di abaca, canapa e sisal riduceva in larga misura l'assorbimento d'acqua. Inoltre, il trattamento con anidride maleica comporta anche un miglioramento delle proprietà meccaniche come il modulo di Young, il modulo di flessione, la durezza e la resistenza all'urto dei compositi rinforzati con fibre vegetali.

Sono stati valutati gli effetti degli agenti di accoppiamento MAH-PP sui compositi PP rinforzati con farina di riso [14]; grazie all'aggiunta dell'agente di accoppiamento le proprietà di trazione sono migliorate. È anche stata studiata l'influenza di MAH-PP sull'adesione fibra-matrice nei compositi PP rinforzati con fibre di iuta e sul comportamento del materiale sotto carichi di fatica e impatto [14]. Grazie al trattamento con l'agente di accoppiamento l'adesione fibre-matrice è migliorata notevolmente. È stato dimostrato che un'interfaccia forte comporta un modulo dinamico più elevato e una riduzione del degrado della rigidità con cicli di carico crescenti e sollecitazioni massime applicate. La capacità di smorzamento specifica ha portato a valori più elevati per i compositi con fibre scarsamente legate. La migliore adesione tra la fibra e la matrice ha ridotto la perdita di energia dei compositi durante le prove d'impatto senza penetrazione di circa il 30% [14].

2.5.2.5 Trattamento enzimatico

Gli enzimi vengono sfruttati per modificare i tessuti e le fibre naturali. Il trattamento con gli enzimi è un trattamento rispettoso dell'ambiente e per questo è considerato un processo molto favorevole. Inoltre, le reazioni catalizzate hanno una performance molto mirata e sono molto specifiche.
Sono stati studiati [14] compositi con matrice in polipropilene e rinforzo con fibre di abaca trattate con enzimi. In figura 2.10, si possono osservare le superfici delle fibre di abaca rispettivamente trattate e non trattate con enzimi. La figura 2.10a mostra come la superficie della fibra non trattata si presenti ruvida con parti cerose e sporgenti. Le figure 2.10b e c invece mostrano la superficie della fibra trattata. La superficie trattata, da cui sono stati allontanati materiali cerosi e la cuticola si presenta più liscia.

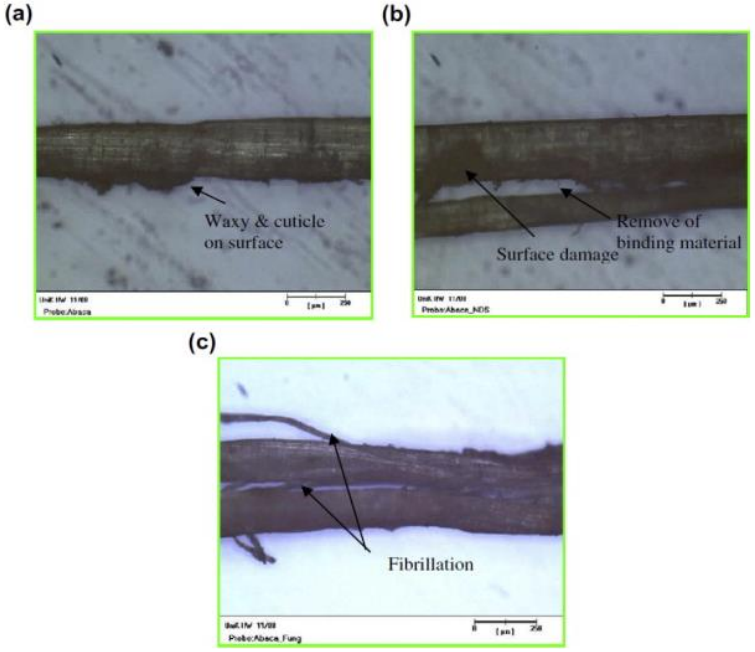


Figura 2.10(a) micrografia della superficie di una fibra di abaca non modificata, (b) morfologia fibra di abaca modifica con NDS, (c) morfologia fibra di abaca modificata con una miscela di funghi [14].

In figura 2.11 invece, sono riportati gli effetti del trattamento enzimatico sulle proprietà di trazione e flessione. La resistenza a trazione dei compositi trattati è aumentata del 4-45%, mentre le fibre trattate con il sistema di digestione naturale (NDS) mostrano scarsi miglioramenti rispetto ai compositi non modificati. I compositi trattati con fungamix aumentano del 45% rispetto a quelli non trattati.

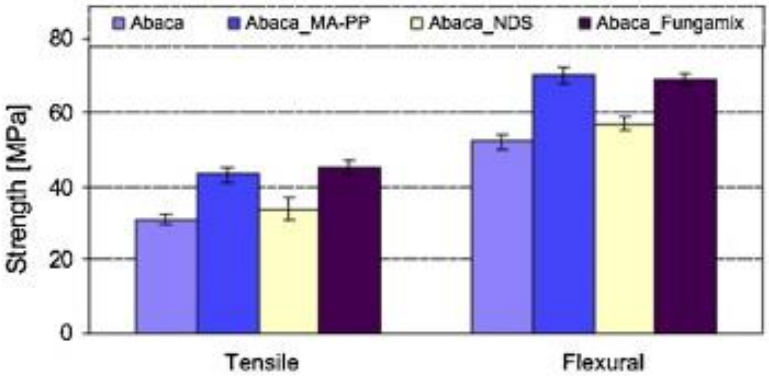


Figura 2.11. Comportamento alla resistenza, alla trazione e alla flessione di compositi abaca-PP trattati e non trattati [14].

2.6 Riepilogo

Uno dei problemi principali dei compositi rinforzati con fibre naturali, come visto, è la scarsa adesione tra fibre e matrice. È quindi di essenziale importanza conoscere al meglio le proprietà delle varie fibre e dei processi di modifica così da ottenere i prodotti più consoni possibili al tipo di matrice che si andrà ad utilizzare. Come si è visto in precedenza, si predilige la modifica chimica rispetto a quella fisica. I due trattamenti più favorevoli, grazie agli ottimi risultati che permettono di ottenere sono il trattamento con maleati e quello con silani. L'uso di agenti di accoppiamento non ha comportato una diminuzione delle prestazioni a lungo termine ma ha ridotto l'assorbimento d'acqua nei compositi. Nonostante le modificazioni maleatiche e silaniche sono quelle che apportano maggior benefici, anche il processo enzimatico sta acquistando sempre più fama ed interesse in quanto è ecosostenibile.

2.7 Fattori che influenzano la lavorazione

2.7.1 Umidità

Come già accennato, l'umidità ha un grande impatto sulle prestazioni delle fibre biologiche, per questo motivo l'essicazione delle fibre è un passaggio di fondamentale importanza se si vuole ottenere un materiale composito con prestazioni ottimali.

Ci sono fibre naturali che assorbono maggiore umidità rispetto ad altre; ad esempio, le fibre di centella, al 90% di umidità relativa (RH) assorbono una quantità di umidità pari al 57% rispetto alle fibre di bambù che alla stessa umidità relativa assorbono solo il 15%. Per questo motivo le fibre di centella sono molto più soggette al decadimento rispetto a quelle di bambù per valori di umidità relativa uguali. È evidente come la quantità di umidità assorbita e la velocità con cui le fibre l'assorbono è direttamente correlata all'umidità relativa dell'ambiente [14].

La figura 2.12 mostra uno studio in cui è stato analizzato l'effetto del compatibilizzante sul comportamento di assorbimento dell'acqua su compositi con matrice in HDPE e diversi tipi di riempitivi rispettivamente paglia di grano, stocco di mais e pannocchia [14]. Come si evince dalla figura, il compatibilizzante non ha avuto nessun effetto sull'assorbimento per i compositi con stocco di pannocchia. Invece i compositi con paglia di grano e stocco di mais mostrano una diminuzione dell'assorbimento di acqua se presente il compatibilizzante. Ciò indica che i difetti e le lacune all'interfaccia tra il riempitivo e l'HDPE sono i principali fattori di diffusione

dell'umidità nei compositi senza compatibilizzante. Come si può osservare, l'assorbimento di acqua è maggiore nei compositi con paglia di grano rispetto a quelli con mais.

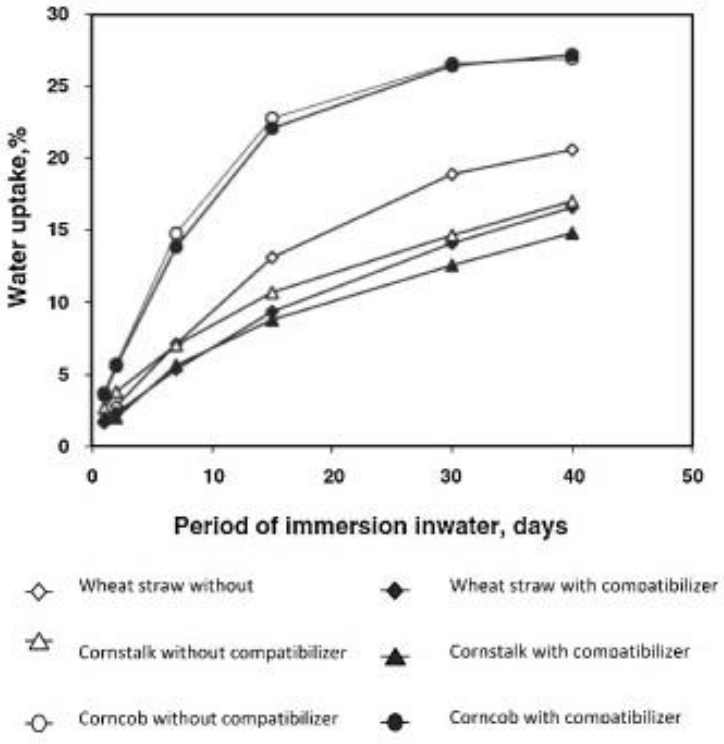


Figura 2.12. Comportamento all'assorbimento di acqua di compositi HDPE con e senza compatibilizzanti [14].

Anche il design degli estrusori è importante per diminuire l'assorbimento di umidità, infatti, le più moderne viti di estrusori con design migliorato (rapporto *L/D più* elevato) permettono un migliore degasaggio e di conseguenza un assorbimento di umidità minore in quanto la presenza di difetti favorisce l'assorbimento di umidità [14].

2.7.2 Tipo e contenuto di fibra

Il deterioramento delle fibre inizia già durante il processo di compounding; quindi, possiamo affermare che le proprietà finali del prodotto sono in parte già determinate nelle fasi iniziali del processo produttivo. La Figura 2.13 mostra i diversi processi di compounding per lo stampaggio a iniezione di materiali termoplastici rinforzata con fibre naturali.

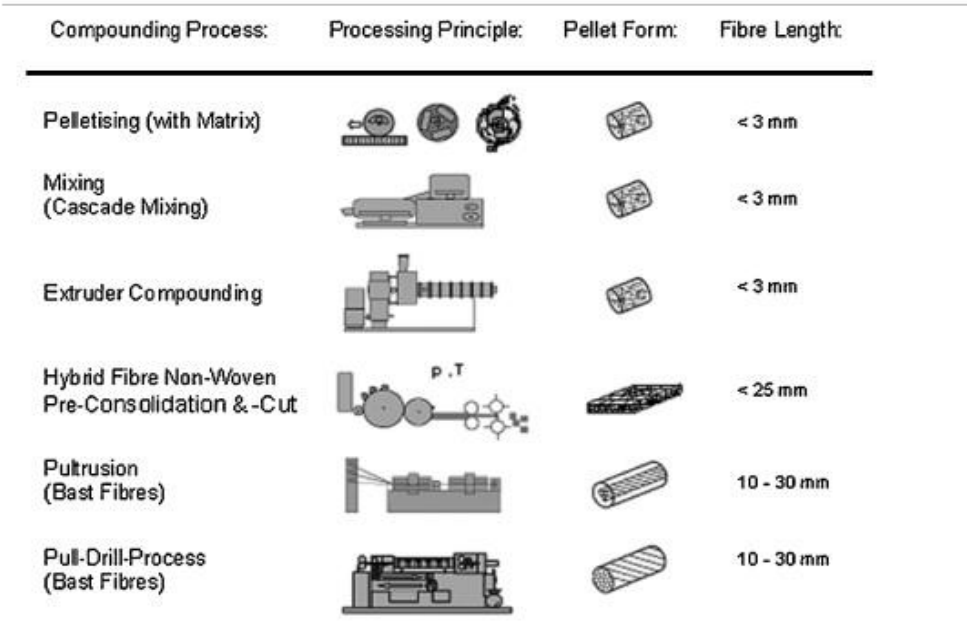


Figura 2.13. Diversi metodi di compounding per lo stampaggio ad iniezione per la produzione di compositi termoplastici rinforzati con fibre naturali [14].

2.7.3 Influenza sulle proprietà dei compositi

La figura 2.14 mostra come variano i parametri meccanici di un composito con matrice in PLA a seconda dei diversi tipi di fibre naturali.

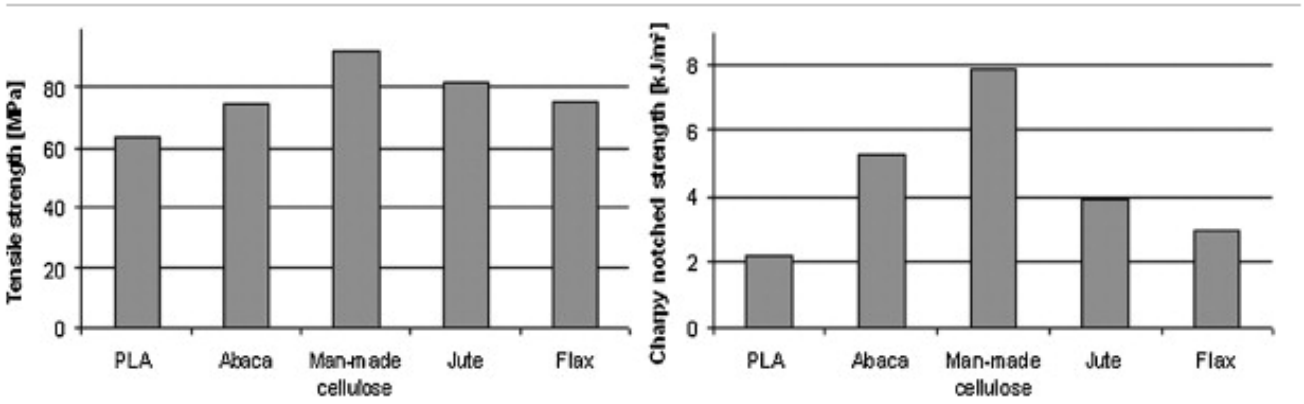


Figura 2.14. Comportamento alla resistenza a trazione di diversi biocompositi in PLA con un contenuto in fibra del 30% con diversi tipi di fibre sottoposte al pendolo di Charpy [14].

In generale, la rigidità del composito aumenta con l'aumento della frazione volumetrica del rinforzo. Inoltre, aggiungendo fibre naturali si ottiene un aumento della resistenza; un contenuto di fibre più elevato migliora anche la resistenza agli urti. Sfortunatamente però, l'aumento del contenuto di fibre comporta un aumenta di odore del composito (Fig. 2.15) e dell'assorbimento di acqua.

Come già accennato anche la lunghezza e la forma delle fibre giocano un ruolo fondamentale sulle proprietà finali del composito.

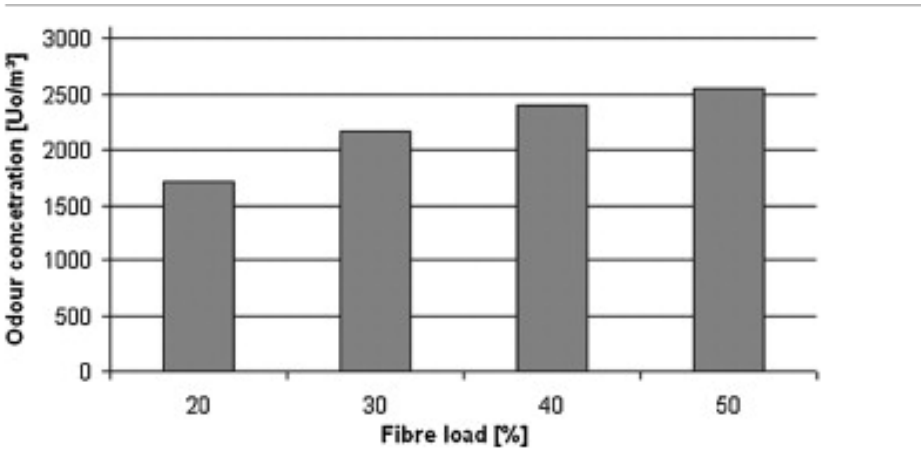


Figura 2.15. Variazione di concentrazione di odore in base al contenuto di abaca su compositi abaca/PP [14].

Per migliorare ulteriormente le proprietà fisiche, chimiche o meccaniche di un composito con fibre naturali, si può sfruttare un additivo appropriato in quantità molto piccole circa 0,5-5% (agenti di accoppiamento, lubrificanti, stabilizzanti alla luce, coloranti, ritardanti di fiamma, agenti schiumogeni, agenti per la riduzione degli odori e biocidi).

2.8 Sguardo al futuro

In questo secolo, si sono raggiunti notevoli traguardi nel campo dei materiali biocompositi. Uno dei problemi principali da risolvere per poter lavorare con questo tipo di materiali, è la grande oscillazione dei valori delle proprietà e delle caratteristiche fisiche delle fibre. Condizioni ambientali, metodi di lavorazione e tipo di fibra sono solo alcuni dei parametri che influenzano le proprietà delle fibre e quindi del composito. Inoltre, è sempre più fondamentale riuscire a diventare indipendenti dalle risorse non rinnovabili, le quali si stanno esaurendo. L'attenzione globale è sempre maggiormente concentrata sulle risorse rinnovabili; per questo motivo, si ricerca uno stile di vita sempre più sostenibile e si prediligono le fibre naturali. I materiali a base di cellulosa, infatti, non solo offrono migliori proprietà meccaniche, ma riducono notevolmente anche i costi delle materie prime [18].

È di fondamentale importanza quindi capire le prestazioni ambientali dei compositi rinforzati con fibre naturali e per fare ciò si può utilizzare la valutazione del ciclo di vita (LCA) come metodo standardizzato per analizzare al meglio gli impatti ambientali di questi materiali. L'analisi LCA permette di determinare in modo dettagliato tutti gli impatti ambientali relativi a un processo di produzione. Utilizza un approccio "dalla culla alla tomba" il quale permette di individuare tutti i flussi sia di massa che di energia che vengono impiegati per produrre un determinato prodotto e di quelli spesi durante l'intero ciclo di vita. Per ogni flusso di massa e di energia impiegato viene quindi calcolato quantitativamente l'impatto ambientale diretto e indiretto. L'intero processo è regolato dalle norme da ISO 14040 a 14043 [18].

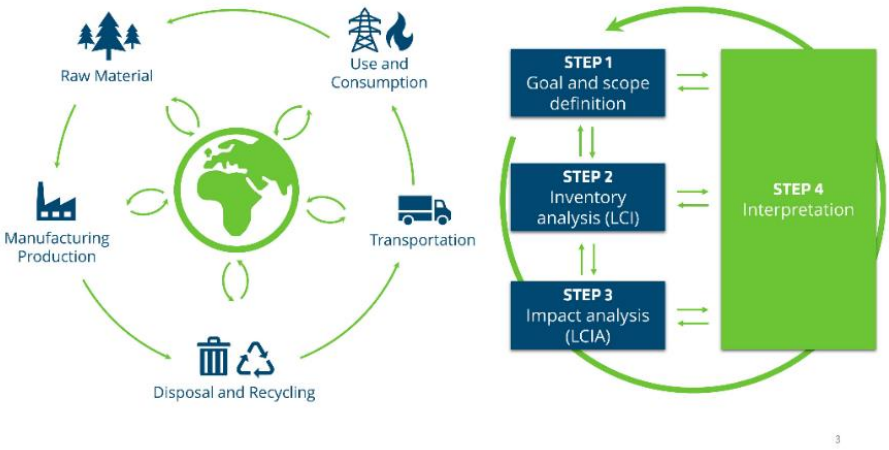


Figura 2.16. Schema LCA [19].

Negli ultimi quindici anni, sono stati condotti alcuni studi basati sulla LCA di fibre di lino e/o su compositi in cui le fibre di lino sono impiegate come rinforzo, per valutare la possibilità di usare queste fibre biodegradabili in sostituzione a quelle tradizionali [18].

È stato svolto uno studio sul LCA per pannelli sottopavimento in PP rinforzato con fibra di vetro e PP rinforzato con stuoia di lino [18]. Lo studio mostra che, il pannello rinforzato con lino presenta dei risultati migliori rispetto a quello rinforzato con vetro per tutti gli impatti ambientali studiati. In particolare, per quanto riguarda il riscaldamento globale (GWP), l'acidificazione (AP), l'eutrofizzazione (EP), i precursori dell'ozono, la tossicità dell'aria, la tossicità dell'acqua e l'energia non rinnovabile. L'impatto ambientale è ridotto di quasi il 20%, mentre raggiunge una riduzione del 30-80% per impatti ambientali riguardanti l'esaurimento dell'ozono, rifiuti e risorse. Questi risultati riflettono il fatto che per la produzione di stuoia di lino viene usato l'80% di energia in meno rispetto alla produzione di fibre di vetro [18].

Sono stati svolti ulteriori studi utilizzando il metodo LCA per determinare i principali impatti ambientali causati dalla produzione di filati tessili di lino e canapa [18]. Si sono ottenuti risultati molto simili sia per la canapa che per il lino a eccezione dell'uso di pesticidi che sono risultati essere maggiormente utilizzati per la produzione di lino. Mentre, per la lavorazione della canapa è risultato un maggior consumo di acqua.

L'analisi LCA è un'analisi molto complessa in quanto non è facile definire i corretti confini del sistema, ottenere dati accurati e interpretare i risultati in modo corretto. Una LCA completa sulle fibre di lino dovrebbe tener conto anche di impatti ambientali come l'uso del suolo e dell'acqua, la fertilità del terreno, il rumore e le vibrazioni generate dal processo di produzione. Altro fattore di grande rilevanza delle fibre naturali è che sono in grado di catturare anidride carbonica durante la loro crescita così da andare a diminuirne la presenza nell'ambiente.

Altre ricerche [18] hanno indicato che i materiali bio-sandwich presentano un impatto ambientale molto basso, ma le loro prestazioni meccaniche sono ancora scarse e necessitano di grandi migliorie per poter essere utilizzate in applicazioni di trasporto per sostituire sandwich in vetro/poliestere e vetro/poliestere/balsa.

Se si analizza l'energia incorporata (energia necessaria per ottenere una unità di prodotto) della fibra di lino prodotta dalla macerazione in acqua calda senza lavorazione si trova un valore pari a 59 GJ/tonnellata, rispetto a quella della stuoia di vetro che è pari a 55 GJ/tonnellata. Se si

tiene conto anche del processo di filatura, si arriva ad un valore di 86 GJ/tonnellata per il filato di lino contro i 26 GJ/tonnellata per la fibra di vetro continua [18]. Il metodo di produzione più rispettoso dell'ambiente è quello no-till con macerazione ad acqua, il quale prevede di non andare a muovere il terreno durante la sua lavorazione. Per ridurre al meglio gli impatti ambientali derivati dalla produzione di fibre di lino si possono prendere alcune misure preventive: preferire il metodo no-till per la preparazione del terreno, prediligere fertilizzanti organici, per estrarre in modo efficacie le fibre si può utilizzare una macerazione in acqua calda, prediligere il controllo biologico dei parassiti.

A causa dell'elevato consumo di energia per la produzione delle fibre naturali, la superiorità dei materiali biocompositi rispetto ai materiali con rinforzi sintetici è ancora in discussione. Per questo motivo, è essenziale studiare al meglio il ciclo di produzione e di vita dei biocompositi per cercare di migliorarlo al meglio.

Il mercato europeo e quello internazionale sono regolati da stringenti direttive ambientali che evolvono regolarmente nel tempo. Se da un lato, i materiali compositi sono molto vantaggiosi in quanto presentano un peso inferiore, e quindi minor costi di trasporto, ed elevate proprietà meccaniche, dall'altro presentano numerose problematiche ambientali. Il 90% degli impatti totali di un materiale composito sono dovuti alla produzione della matrice e del rinforzo [18]. Inoltre, come già accennato, a causa della loro doppia natura, i materiali compositi sono difficili da riciclare e separare. Una sfida importante per il futuro è quello di investire su materiali biodegradabili e di sviluppare un modello di economia circolare in cui i rifiuti vengono convertiti in materie prime utili.

Da anni, principalmente nel settore edile si pone sempre maggior attenzione agli impatti ambientali e alla sostenibilità delle opere. Per questo motivo, si prediligono sempre di più i materiali biocompositi. Si cerca di costruire edifici che consumino poca energia ma che allo stesso tempo presentino grande sensibilità anche nella scelta dei materiali utilizzati. Se si considera l'intero ciclo di vita dell'edificio e di ogni suo componente appare subito chiaro quanto sia di fondamentale importanza optare su materiali naturali la cui produzione non causi gravi impatti ambientali. In questo modo, è possibile diminuire la quantità di materia prima sintetica utilizzata. Grande vantaggio lo avranno anche le persone e l'ambiente in quanto la scelta di materiali naturali assicura una riduzione degli inquinanti indoor che possono mettere a rischio il benessere delle nostre case.

2.9 Confronto tra fibre naturali e le fibre di vetro

Nella tabella 2.6 sono riportate proprietà fisiche e di trazione di varie fibre naturali e fibre di vetro [18]. Nello specifico si è analizzato il modulo di Young specifico (Figura 2.17), il costo per peso (Figura 2.18) e il costo per unità di lunghezza per resistere a carichi di 100kN (Figura 2.19) [18].

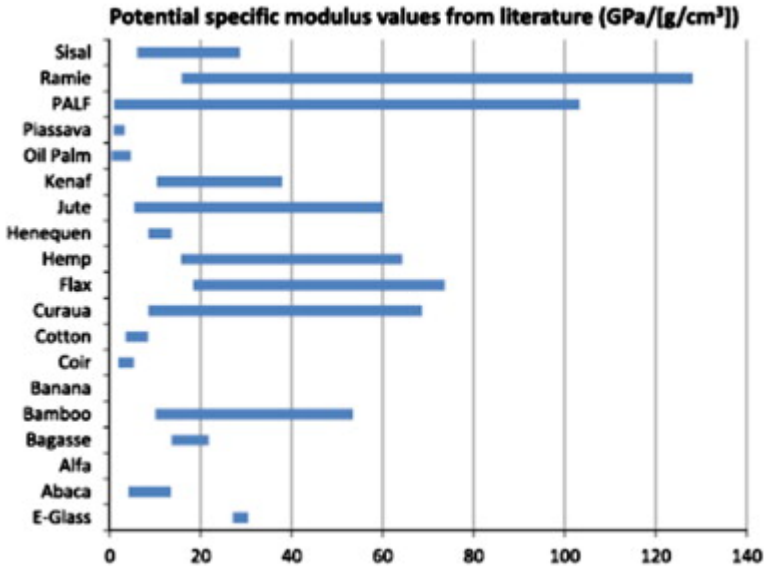


Figura 2.17. Confronto tra modulo specifico potenziale di fibre naturali e fibre di vetro [18].

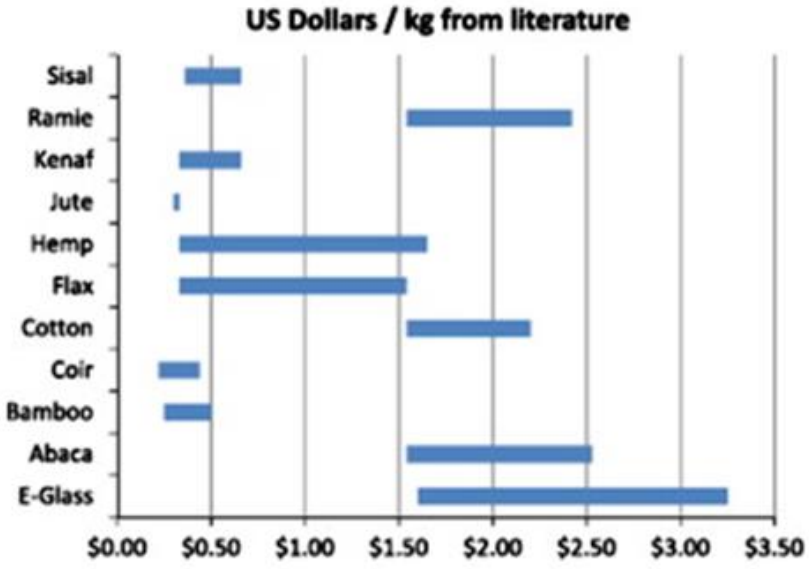


Figura 2.18. Confronto del costo per peso di fibre di vetro e fibre naturali [18].

Come si evince dalla tabella, il modulo di Young del lino è superiore rispetto a quello del vetro e secondo nella classifica generale (Tabella 2.6).

Tipo di fibra	Diametro (µm)	Densità relativa (g/cm ^{3})	Resistenza alla trazione (MPa)	Modulo elastico (GPa)	Modulo specifico (GPa × cm ^{3}/g)	Allungamento a rottura (%)
E-vetro	<17	2,5–2,6	2000-3500	70–76	29	1.8–4.8
Abaca	–	1.5	400–980	6.2–20	9	1.0–10
Alfa	–	0.89	35	22	25	5.8
bagassa	10-34	1.25	222–290	17–27,1	18	1.1
Bambù	25–40	0.6–1.1	140–800	11–32	25	2,5–3,7
Banana	12-30	1.35	500	12	9	1,5–9
cocco	10-460	1,15–1,46	95–230	2.8–6	4	15–51,4
cotone	10-45	1,5–1,6	287–800	5,5-12,6	6	3–10
Curaua	7-10	1.4	87–1150	11,8–96	39	1.3–4.9
Lino	**12–600**	**1,4–1,5**	**343–2000**	**27,6–103**	**45**	**1.2–3.3**
Canapa	25–600	1,4–1,5	270–900	23,5–90	40	1–3.5
Henequen	–	1.2	430–570	10.1-16.3	11	3,7–5,9
Henequen	–	1.2	430–570	10.1-16.3	11	3,7–5,9
Isora	–	1.2–1.3	500–600	–	–	5–6
Iuta	20–200	1.3–1.49	320–800	30	30	1-1,8
Kenaf	–	1.4	223–930	14.5–53	24	1,5–2,7
Ortica	–	–	650	38	–	1.7
Olio di palma	–	0,7–1,55	150–500	80–248	0,5–3,2	17-25
piassava	–	1.4	134–143	1,07-4,59	2	7,8–21,9
PALF	20–80	0.8–1.6	180–1627	1,44–82,5	35	1,6–14,5
Ramiè	20–80	1.0–1.55	400–1000	24,5–128	60	1.2–4.0
Sisal	8–200	1,33–1,5	363–700	9.0–38	17	2.0–7.0

Tabella 2.6. Proprietà fisiche e di trazione di fibre naturali e fibre di vetro [18].

Se invece si analizza il costo per peso (Fig. 2.18) si nota che il prezzo unitario della fibra di lino è inferiore rispetto a quello della fibra di vetro.

Si è quindi concluso che: il lino offre la miglior combinazione di basso costo, leggerezza e alta resistenza e rigidità per applicazioni strutturali rispetto alle varie fibre analizzate.

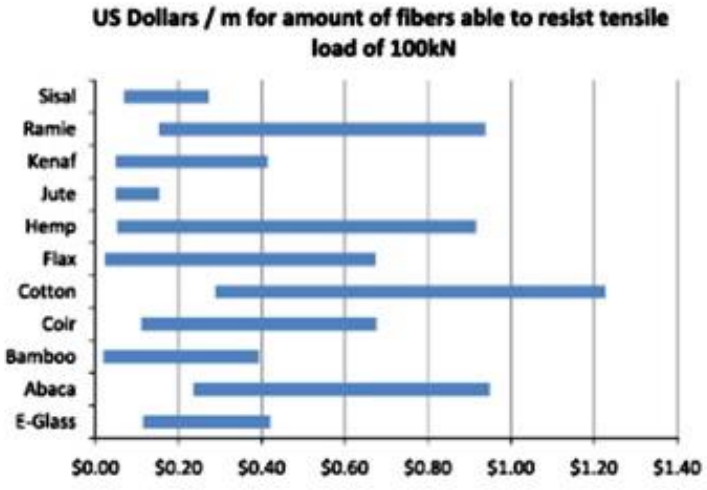


Figura 2.19. Confronto dei costi per unità di lunghezza di fibre naturali e fibre di vetro (capace di resistere ad un carico di 100 kN) [18].

I volumi di produzione di fibre naturali utilizzate per produrre compositi sono riportati nella tabella 2.7. Come si evince dalla tabella, quello con la maggior resa di produzione è il cotone, però se si analizza il modulo specifico e il costo unitario la fibra di lino resta la più favorevole.

Analizzando ulteriormente la tabella, si può notare che la fibra di iuta e di lino presentano una resa annua relativamente alta con buone proprietà meccaniche.

Tipo di fibra	Produzione annua (milioni di tonnellate)	Principali paesi produttori
Abaca	0.10	Filippine, Equatore
cotone	25	Cina, USA, India, Pakistan
cocco	0.45	India, Sri Lanka
lino [un]	0,50–1,5	Cina, Francia, Belgio, Bielorussia, Ucraina
canapa [b]	0.10	Cina
Henequen	0.03	Messico
Iuta	2,5	India, Bangladesh
Kenaf	0.45	Cina, India, Thailandia
Ramiè	0.15	Cina
Seta	0.10	Cina, India
Sisal	0.30	Brasile, Cina, Tanzania, Kenya

*un: la produzione di lino è stata sottostimata perché in questo caso non è considerata la produzione di lino del Canada

*b: La Cina ha annunciato l'aumento di produzione di canapa nei prossimi anni fino a 1,5 milioni di tonnellate l'anno.

Tabella 2.7. Confronto della media stimata del volume di produzione globale di diverse fibre naturali [18].

3. FIBRE DI LINO

3.1 Fibre di lino

Il lino è una delle fibre più utilizzate al giorno d'oggi, ma in realtà è stata usata fin dall'antichità. Sono stati infatti rinvenuti dei campioni di lino utilizzati ad uso tessile in tombe egizie del 5000 a.C., fibre di lino sono state anche rinvenute in utensili utilizzati dai cacciatori preistorici 30.000 anni fa.
Il più grande produttore al mondo di lino è il Canada dal 1994, il 60% delle sue esportazioni sono destinate alla UE; altri principali produttori di lino sono Francia, Belgio e Paesi Bassi. Le condizioni climatiche che si trovano in queste regioni sono perfette per la crescita del lino, il quale presenta un ciclo di crescita molto breve; solo 100 giorni dalla semina, nel mese di marzo, alla raccolta nel mese di luglio nelle regioni dell'Europa occidentale [18].

3.2 Struttura della fibra di lino

Proprio come il cotone il lino è un polimero di cellulosa, ma a differenza del cotone presenta una struttura con maggiore cristallinità è quindi più forte e più rigida da maneggiare. Le fibre di lino vengono prodotte dagli steli della pianta di rafia di lino [18].
In figura 3.1 è rappresentata una struttura multiscala dallo stelo alle fibrille cellulosiche del lino. La pianta di lino presenta un diametro di 12-16 μm e può raggiungere fino a 90 cm di altezza ed è composta da fibre forti lungo tutto il suo stelo [18].

Se si analizza dall'esterno verso l'interno un fusto di lino a livello macroscopico si può notare: la corteccia, il floema, lo xilema e un vuoto centrale. Se si analizza invece la struttura a livello mesoscopico si nota che la sezione trasversale di un fascio contiene da 10 a 40 fibre legate tra loro principalmente da pectina. A livello microscopico invece si può notare come la struttura sia molto complessa a causa dell'organizzazione gerarchica a diverse scale di lunghezza e dei diversi materiali presenti in quantità diverse [18]. Analizzando le fibre a livello microscopico si evince che ogni singola fibra è costituita a sua volta da pareti cellulari concentriche che differiscono tra loro per spessore e per disposizione dei loro componenti costitutivi. Quindi, si può pensare alla fibra di lino come costituita da tanti cilindri concentrici che presentano al centro un canale aperto chiamato lume, il quale contribuisce in modo importante all'assorbimento dell'acqua (figura 3.1).

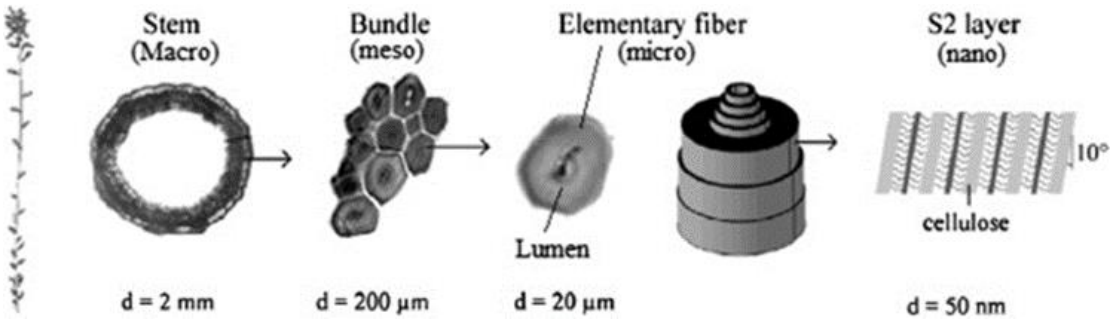


Figura 3.1. Schema struttura del lino dallo stelo alle fibrille cellulosiche [18].

La parete cellulare esterna, chiamata parete cellulare primaria, presenta uno spessore di 0,2 μm. Spostandosi verso l'interno si può trovare una parete cellulare più spessa della primaria, la parete cellulare secondaria, la quale racchiude il lume ed è responsabile della forza delle

fibre. Ogni singolo strato è formato a sua volta da microfibrille di cellulosa, le quali corrono parallele le une alle altre e formano un angolo chiamato angolo microfibrillare con la direzione della fibra [18]. La parete cellulare secondaria S2 è quella che da maggior contributo alla massa della fibra, questa parete è costituita da numerose microfibrille di cellulosa cristallina ed emicellulosa amorfa, le quali sono orientate con un angolo di 10° (figura 3.2) con l'asse della fibra, in questa zona infatti l'angolo microfibrillare è minimo [18].

Le microfibrille conferiscono alla fibra un'elevata resistenza a trazione. Analizzando le microfibrille a livello nanometrico si nota che esse sono costituite da catene di cellulosa (zone cristalline) immerse in una matrice di pectina ed emicellulosa, le quali costituiscono la parte amorfa. Le catene di cellulosa rappresentano circa il 70% del peso di una fibra di lino e possono fungere da materiale di rinforzo all'interno della fibra.

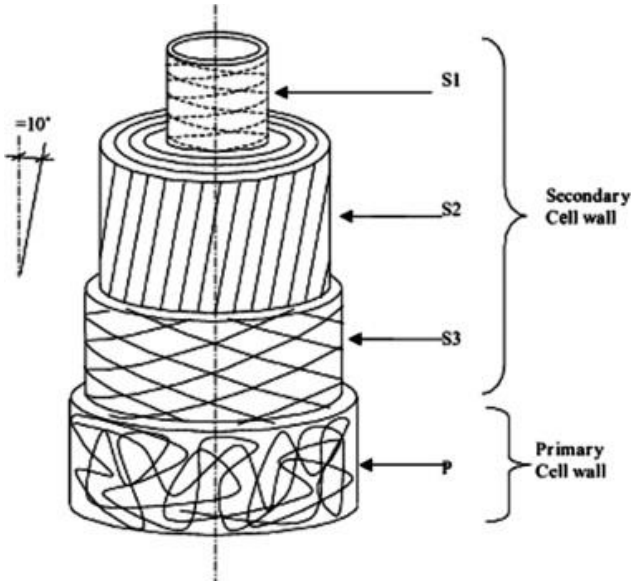


Figura 3.2. Schema singola fibra di lino [18].

3.3 Composizione chimica

Le proprietà della fibra di lino sono date dalla composizione chimica e dalla posizione che occupano i costituenti all'interno del gambo. Nella tabella 3.1 sono riportate le composizioni delle fibre di lino, tra i costituenti principali possiamo trovare: cellulosa, emicellulosa, lignina, cera, pectina, sempre in quantità variabili. Le prime tre sostanze elencate, cellulosa emicellulosa e lignina sono quelle che determinano le proprietà fisiche delle fibre. La cellulosa è il costituente più rigido di tutta la fibra; tuttavia, è anche un polisaccaride semicristallino ricco quindi di gruppi ossidrilici, i quali forniscono natura idrofila alle fibre. Questo può creare problemi quando le fibre di lino vengono usate come fase di rinforzo nei materiali compositi con matrici idrofobe; per favorire infatti una buona adesione tra matrice e fase di rinforzo spesso è necessario pretrattare le fibre [18]. L'emicellulosa invece presenta numerosi gruppi ossidrile e acetile, per questo è parzialmente solubile in acqua e igroscopica. Infine, lignina e pectina fungono principalmente come agenti leganti. Invece le sostanze cerose presenti nelle fibre di lino influenzano principalmente la bagnabilità e quindi l'adesione della fibra [18]. Come mostra la tabella 3.1, per il 70% la fibra di lino è costituita da cellulosa, essa come già accennato conferisce alla fibra buone proprietà di rinforzo. Come si può sempre evincere dalla tabella, le proporzioni dei costituenti della fibra sono molto variabili, questo è dovuto al fatto che essendo una fibra naturale dipende molto dal tipo di specie di pianta che si utilizza. Variabili importanti da tenere in conto sono anche la qualità del suolo, le condizioni atmosferiche, il livello di

maturità delle piante, la qualità del processo di macerazione e le condizioni di misurazione dell'umidità [18].

Cellulosa (%)	Emi-cellulosa (%)	Pectina (%)	Lignina (%)	Cera (%)	Contenuto di umidità (% in peso)
64.1	16,7	1.8	2.0	1.5	10.0
67	11	–	2.0	–	–
73.8	13.7	–	2.9	–	7.9
65	–	–	2,5	–	–
62–72	18,6–20,6	2.3	2–5	1,5–1,7	8–12
71–75	18,6–20,6	2.2	2.2	1.7	10.0

Tabella 3.1. Composizione chimica della fibra di lino [18].

3.4 Comportamento a trazione

Se si vogliono utilizzare le fibre di lino come rinforzo per i materiali compositi è di fondamentale importanza conoscere le loro proprietà meccaniche. Essendo le fibre di lino fibre naturali ogni singola fibra può presentare comportamento leggermente diversi; anche a parità di parametri di prova e nonostante derivino da piante della stessa coltivazione. Questo aspetto, non si trova con le fibre sintetiche, le quali presentano tutte gli stessi parametri.

La figura 3.3 riporta una prova di trazione di fibre di lino monofilamento che presentano un calibro di 10 mm. Per svolgere tale prova è stata utilizzata una macchina per prove di trazione MTS universale dotata di una cella di carico con capacità di 2N e la velocità di spostamento della traversa è di 1mm/min [18]. Si può suddividere la curva riportata in figura in tre parti principali; il primo tratto lineare (deformazione da 0% a 0,3%), viene associato ad un carico globale della fibra attraverso la deformazione di ogni singola parete cellulare. Il secondo tratto invece, (0,3–1,5%) presenta un comportamento non lineare che può essere interpretato come una deformazione elasto-visco-plastica della fibra specialmente della parete cellulare più spessa, ovvero la parete più interna, in quanto l'allineamento delle microfibrille cellulosiche con l'asse di trazione hanno portato al riordino delle pareti amorfe; Infine, la terza ed ultima sezione presenta un tratto lineare finale (1,5% alla rottura). Questa ultima parte potrebbe corrispondere alla risposta elastica delle microfibrille allineate con la deformazione di trazione [18].

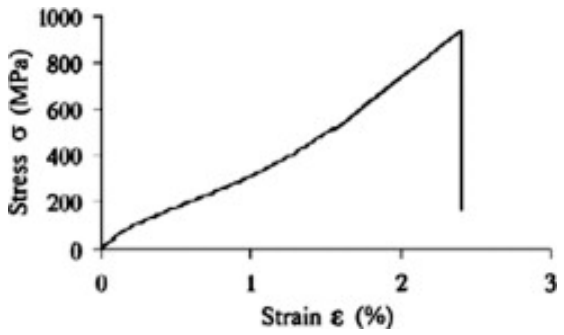


Figura 3.3. Curva sforzo-deformazione di una fibra di lino [18].

È stata analizzata la deformazione tensile per diverse fibre di lino oleose derivanti da coltivazioni di una stessa area geografica in terreni di una regione temperata (Francia dell'ovest), le varietà di lino oleoso studiate sono state Oliver, Hivernal, Alaska, Niagara ed Everest. La macchina di prova, la lunghezza utile e il tasso di spostamento della traversa utilizzati sono identici a quelli considerati per la prova precedente [18]. In figura 3.4 si possono vedere le deformazioni a trazione per queste fibre di lino. Si può notare una prima piccola regione non lineare della curva per piccole deformazioni (0-0,5%), si può spiegare questo comportamento tenendo conto delle microfibrille di cellulosa che sotto al carico di trazione tendono a riorganizzarsi nella direzione dell'asse della fibra e dal taglio durante il carico di trazione. Per deformazioni superiori al 0,5%, si può notare una regione lineare della curva tipica di un comportamento hookeano [18].

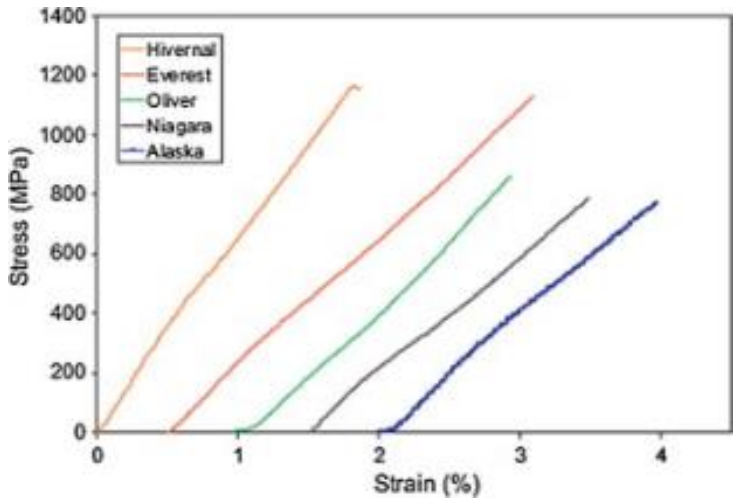


Figura 3.4. Curve sforzo-deformazione di diverse tipologie di fibre di lino [7].

3.4.1 Meccanismi di rottura per sollecitazione a trazione

Per valutare e monitorare i meccanismi di rottura delle fibre di lino in tensione è stato usato il microscopio elettronico a scansione ambientale in situ (ESEM) e la tecnica dell'emissione acustica (AE) [18].

Lo studio con l'ESEM ha permesso di notare che la frattura inizia sul lato di trazione della fibra, una volta che si instaura, la cricca corre dalla parete primaria dove si allarga fino ad avere completa separazione tra parete primaria e secondaria. A questo punto si ha la deformazione plastica estesa delle fibrille nella parete cellulare secondaria fino al completamento della rottura. Le pareti cellulari si comportano in modo diverso, la primaria presenta una rottura fragile, mentre la parete cellulare secondaria, la quale ha una natura più fibrillare, presenta la formazione di una fessura grossolana che verrà colmata dalle fibrille. Analizzando ulteriormente la parete cellulare secondaria si può notare che lungo la direzione della lunghezza essa tende a dividersi con maggiore facilità, questo indica che la resistenza laterale delle fibre è inferiore rispetto alla resistenza a trazione e spiega anche la minor resistenza alla compressione. La resistenza alla trazione delle fibre di lino elementare è risultata compresa tra 1500 e 1800 MPa e la resistenza alla compressione misurata è stata di circa 1200 MPa [18]. Invece, lo studio AE si è dimostrato utile in quanto è in grado di analizzare l'intero volume del materiale e perché presenta una sensibilità molto elevata a qualsiasi fenomeno che generi onde di stress.

Alcuni studi [18] hanno dimostrato che ci possono essere tre tipi principali di guasto per le fibre di lino:

- Divisione longitudinale dello strato di pectina tra le fibre elementari, con ampiezza AE inferiore a 35 dB (dB indica misura logaritmica del segnale ampiezza),
- fessurazione trasversale delle fibre elementari (35-60 dB),
- frattura multipla di fibre elementari e delle loro microfibrille (oltre 60 dB) come mostrato in figura 3.5.

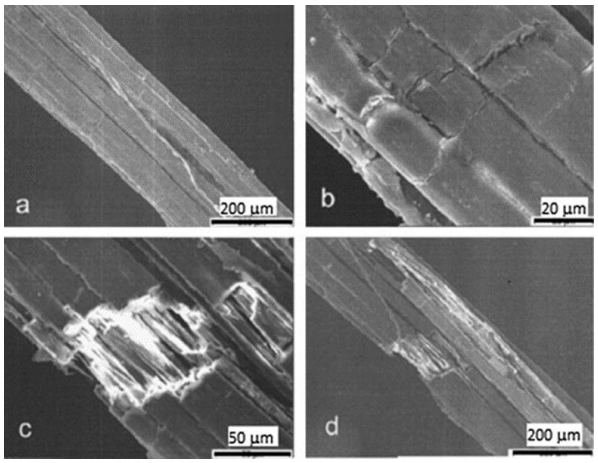


Figura 3.5. Tipici guasti nelle fibre di lino. (a) debonding assiale e fibrillazione lungo le fibre elementari; (b) fessurazione trasversale; (c) frattura a strappo all'interno e attraverso le fibre elementari; (d) completa fratturazione delle fibre elementari e delle microfibrille [18].

3.4.2 Fattori che influenzano le proprietà a trazione

Come già accennato, a differenza delle fibre sintetiche le fibre naturali presentano una variabilità significativa nelle loro proprietà meccaniche causata dai numerosi fattori ambientali e di processo che possono modificarne i valori. In tabella 3.2 sono riassunti i fattori che possono influenzare le proprietà delle fibre di lino.

Crescita delle piante	Esemplari di piante, coltivazione, origine geografica delle colture, posizione delle fibre nella pianta, clima locale, ad es. precipitazioni e temperatura durante la crescita
Fase di raccolta	Maturazione delle fibre, che influenza: spessore della parete cellulare, ruvidità delle fibre, adesione tra fibre e struttura circostante, dimensione e forma del lume, porosità, angolo delle microfibrille
Fase di estrazione della fibra	Processo di decorticazione, tipo di macerazione, condizioni di separazione
Fase di fornitura	Condizioni di trasporto, condizioni di conservazione, età delle fibre
Condizioni di misurazione	Velocità di trazione, lunghezza del calibro iniziale, umidità, temperatura, diversa sezione trasversale delle fibre in punti diversi
Trattamento della superficie	Trattamento chimico, trattamento di potenziamento, trattamento delle acque, trattamento di essiccazione, ecc.

Tabella 3.2. Fattori che influenzano le proprietà meccaniche delle fibre di lino [18].

Il processo di produzione delle fibre di lino prevede numerosi passaggi: crescita delle piante, raccolta, estrazione e fornitura di fibre. In ognuno di questi passaggi numerosi sono i fattori che possono andare a influenzare la qualità del prodotto finale [18]. Inoltre, spesso le fibre sono sottoposte a trattamenti superficiali per andare a migliorarne l'adesione con la matrice nei materiali compositi. Alcuni dei fattori che influenzano maggiormente le proprietà delle fibre sono: l'umidità relativa ambientale (UR), lunghezza delle fibre, eventuali trattamenti chimici, posizione delle fibre negli steli, microstruttura delle fibre di lino, trattamento con acqua e ciclo di essiccazione, difetti meccanici della fibra come bande attorcigliate, specie diverse di piante e diametro della fibra.

Il modulo di trazione delle fibre di lino è fortemente dipendente dall'umidità relativa ambientale (UR) in quanto sono fibre igroscopiche. Il modulo statico e quello dinamico diminuiscono notevolmente con l'aumento di umidità: con un aumento dell'UR dal 30% al 90%, la riduzione dei moduli statici e dinamici delle fibre di lino è rispettivamente del 35,4% e del 19,4% [18].

A causa dell'elevato tasso di assorbimento di umidità, che porta al rigonfiamento delle fibre, si può andare incontro alla degradazione delle proprietà meccaniche. Di fondamentale importanza è quindi la possibilità di modificare le superfici delle fibre di lino per poter ottenere dei materiali d rinforzo più stabili e con proprietà migliori [18]. Uno dei trattamenti più famosi per migliorare la resistenza e la riproducibilità delle fibre di lino è il processo Duralin. Esso prevede una prima fase di riscaldamento a vapore o ad acqua del lino paglierino increspato a temperatura maggiore di 160°C per 30 minuti in autoclave, segue poi una fase di essicazione e una fase di riscaldamento per 2 ore sopra i 150°C [18]. La tabella 3.3 mostra l'effetto del trattamento Duralin sulle proprietà di trazione delle fibre di lino. Come si evince, le fibre di lino Duralin assorbono meno umidità rispetto alle fibre non trattate, allo stesso tempo le fibre Duralin mostrano una maggior resistenza. Tuttavia, la resistenza a trazione media e la lunghezza della fibra variano ancora al variare dell'umidità relativa.

Umidità relativa (%)	Fibra di lino	Lunghezza fibra (mm)	Resistenza media alla trazione (MPa)	Deviazione standard (MPa)
30	Verde	3.5	677	425
	Duralin		809	134
66	Verde	3.5	799	398
	Duralin		1080	368
90	Verde	3.5	818	318
	Duralin		642	344
30	Verde	8	619	461
	Duralin		651	176
66	Verde	8	760	390
	Duralin		913	250
90	Verde	8	761	369
	Duralin		884	180

Tabella 3.3. Proprietà di trazione delle fibre di lino a diverse umidità [18].

È stato notato che, le fibre che presentano una lunghezza del calibro più corta di 3,5 mm presentano una resistenza a trazione maggiore. Quindi, possiamo affermare che, la resistenza alla trazione diminuisce con l'aumentare della lunghezza delle fibre [18]. Questo succede perché, come già detto, maggiore è la lunghezza della fibra e più è probabile che si trovino dei difetti, i quali possono portare più facilmente a cedimento. Come già accennato il problema maggiore per i compositi con fibre naturali e matrice polimerica è la scarsa adesione che si genera tra la matrice idrofoba e la fase di rinforzo idrofila, scarsa adesione significa scarse proprietà meccaniche. Inoltre, la presenza di gruppi idrossilici causa un elevato assorbimento di umidità che comporta una diminuzione delle proprietà di trazione delle fibre stesse e quindi un ulteriore diminuzione delle proprietà del composito.

Per migliorare il legame interfacciale fibra/matrice, oltre al processo Duralin sono state testati altri tipi di trattamenti chimici superficiali sulle fibre di lino [18], trattamento con; anidride maleica (MA), anidride acetica (Ac), silano (Si) e stirene (S) [18]. La tabella 3.4 mostra le proprietà delle fibre trattate con i diversi processi chimici, come si può notare, i trattamenti chimici causano una diminuzione della rigidità e tenacità delle fibre ad eccezione del trattamento con silano. Il notevole miglioramento delle proprietà tensili portato dal trattamento con silano probabilmente è dovuto all'innesto di silano con una lunga catena carbonilica tra le microfibrille. Inoltre, utilizzando processi chimici è possibile allontanare alcune sostanze dalla superficie delle fibre e di conseguenza aumentare la percentuale di cellulosa che, come già detto, è quella che aumenta le proprietà meccaniche delle fibre [18].

	Resistenza alla rottura (MPa)	**Ceppo di rottura (%)**	**Modulo di Young (GPa)**	**Diametro fascio (µm)**	**Numero di fibre testate**
Non trattati	300 ± 100	1.1 ± 0.4	30 ± 11	84 ± 20	23
MA	185 ± 60	1.2 ± 0.3	18 ± 5	88 ± 14	24
AC	185 ± 85	0,8 ± 0,2	24 ± 10	77 ± 16	21
si	555 ± 210	1,6 ± 0,6	40 ± 13	79 ± 13	22
S	245 ± 95	1.1 ± 0.4	28 ± 9	85 ± 17	21

Tabella 3.4. Proprietà di trazione di fibre di lino non trattate e trattate chimicamente (La lunghezza del calibro considerata è di 75 mm) [18].

La figura 3.6 mostra le curve sforzo-deformazione delle fibre di lino rispettivamente non trattate e trattate. Si può notare come le fibre trattate e non trattate mostrino un andamento molto simile, questo indica che il trattamento chimico ha un effetto insignificante sul modello della curva anche se la resistenza alla trazione e il modulo dipendano fortemente dal tipo di trattamento utilizzato.

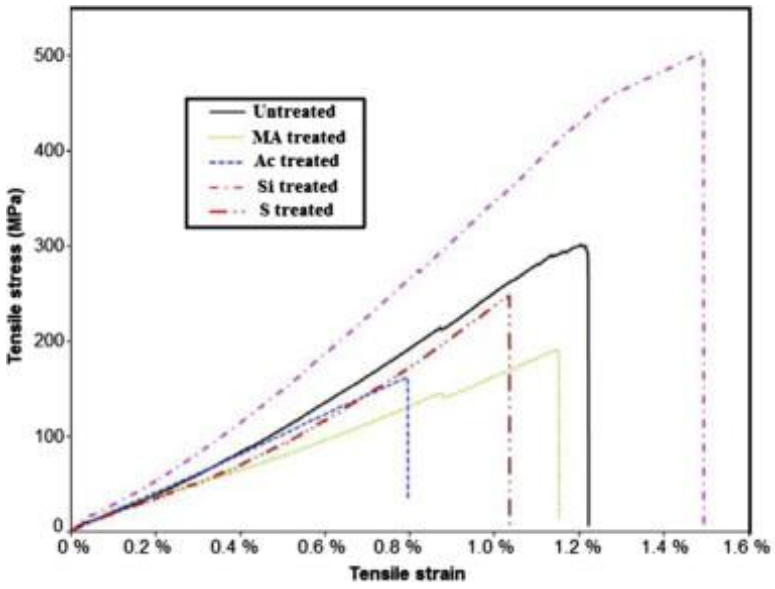


Figura 3.6. Curve sforzo-deformazione di fibre di lino trattate chimicamente e non trattate [18].

Le proprietà tensili delle fibre di lino variano a seconda della porzione di pianta considerata, ad esempio le fibre che derivano dal fusto sono più forti e rigide mentre quelle che derivano dalla metà campata o dalla punta hanno proprietà più moderate. Posizioni diverse nella pianta significano anche composizione chimica diverse e quindi anche in questo caso proprietà diverse. Ad esempio, in uno studio effettuato da Charlet et al. [18] sono state analizzate le fibre di lino ricavate da lunghe stoppie della varietà Hermes e Agatha. Le zone superiore e inferiore presentano una lunghezza di 150 mm (Figura 3.7); i risultati hanno indicato che le fibre ricavate dalla parte inferiore dello stelo, possiedono proprietà di trazione inferiori rispetto alle altre, mentre le fibre intermedie presentano le proprietà migliori (Tabella 3.5).

Posizione	Numero di fibre testate	Diametro (µm)	Modulo di Young (GPa)	Forza (MPa)	Ceppo finale (%)
in alto [a]	36	19,0 ± 3,5	59,1 ± 17,5	1129 ± 390	1,9 ± 0,4
mezzo [a]	37	19,6 ± 6,7	68,2 ± 35,8	1454 ± 835	2,3 ± 0,6
fondo [a]	31	20,1 ± 4,1	46,9 ± 15,8	755 ± 384	1,6 ± 0,5
top [b]	57	21,5 ± 5,3	51 ± 22	753 ± 353	1,8 ± 0,7
mezzo [b]	45	21,3 ± 6,3	57 ± 29	865 ± 413	1,8 ± 0,7
fondo [b]	59	21,3 ± 6,3	51 ± 26	783 ± 347	2,0 ± 0,9
– [a]	122	19,3 ± 5,5	63 ± 36	1250 ± 700	2,3 ± 1,1

a: Fibre della varietà Hermes.
b: Fibre della varietà Agatha.

Tabella 3.5. Proprietà tensili delle fibre a seconda della loro posizione nello stelo (La lunghezza del calibro considerata è di 10 mm.) [18].

L'analisi biochimica mostra che, come ci, si poteva aspettare, le fibre intermedie presentano il più alto contenuto di cellulosa. Invece, una valida giustificazione per la minore proprietà di trazione delle fibre estratte dal fondo è che esse dovrebbero essere più porose delle fibre superiori.

Figura 3.7. Schema delle tre posizioni delle fibre nello stelo [7].

Nella tabella 3.6 sono riportate le proprietà tensili delle fibre di lino. Anche in questo caso si può notare come le proprietà dipendono dalla dimensione del calibro. All'aumento del calibro la resistenza a trazione diminuisce, al diminuire del diametro invece, la resistenza e il modulo di Young tendono a diminuire.

	Numero di fibre	Diametro (μm)	Resistenza alla trazione (MPa)	Modulo elastico (GPa)	Deformazione al cedimento (%)
Hivernal	57	12,9 ± 3,3	1111 ± 544	71,7 ± 23,3	1,7 ± 0,6
Alaska	66	15,8 ± 4,1	733 ± 271	49,5 ± 3,2	1,7 ± 0,6
Niagara	71	15,6 ± 2,3	741 ± 400	45,6 ± 16,7	1,7 ± 0,6
Everest	76	21,2 ± 6,6	863 ± 447	48,0 ± 20,3	2,1 ± 0,8
Oliver	76	13,7 ± 3,7	899 ± 461	55,5 ± 20,9	1,7 ± 0,8

*Tabella 3.6. Proprietà tensili di diverse fibre di lino (*La lunghezza del calibro considerata è di 10 mm) *[18].*

Analizzando meglio le tabelle 3.4, 3.5 e 3.6 si può notare come le proprietà di trazione siano molto dispersive, altri fattori da tenere presenti sono l'eventuale presenza di difetti lungo ciascuna fibra ed il metodo di estrazione utilizzato.

Sono stati anche studiati [18] gli effetti provocati dal trattamento dell'acqua e quello di essicazione sulle proprietà a trazione delle fibre di lino. Al fine di analizzare gli effetti del trattamento con l'acqua, le fibre di lino (coltivate nella varietà Hermès in Francia) sono state immerse in un bagno di acqua distillata a 23 °C per 72 ore per pulire la superficie della fibra, sono state poi essiccate all'aria per 8 giorni in condizioni di laboratorio (23 °C e UR = 50%). Per il trattamento di essicazione invece, le fibre sono state trattate prima a 105 °C per 14 ore, quindi sono state essiccate all'aria per 8 giorni in condizioni di laboratorio (23 °C e UR = 50%). I risultati, riportati in tabella 3.7 mostrano che la rigidità delle fibre non viene influenzata dal trattamento ad acqua, il quale però causa un piccolo calo dello stress da rottura (-15%) e della deformazione (-18%). Tuttavia, il modulo della fibra trattata con il ciclo di essiccazione diminuisce del 20% (da 66,9 a 53,2 GPa), lo sforzo di rottura del 45% (da 1057 a 601 MPa) e la deformazione a rottura del 33% (da 2,2% a 1,5%), rispetto a quello non trattato [18].

Fibra e riferimento	Numero di fibre testate	Diametro (µm)	Resistenza alla trazione (MPa)	Modulo elastico (GPa)	Deformazione al cedimento (%)
Non trattato [35]	98	25	1057 ± 462	66,9 ± 16,3	2,2 ± 0,8
Acqua trattata [35]	98	25	913 ± 381	66,2 ± 15,0	1,8 ± 0,6
essiccato [35]	98	25	601 ± 215	53.2 ± 7.0	1,5 ± 0,5
Non trattato [37]	21	21,6 ± 1,0	1499 ± 346	64,1 ± 13,7	2,9 ± 0,7
Non trattato [37]	23	23,9 ± 0,7	1317 ± 529	51,3 ± 12,0	3,3 ± 0,7
essiccato [37]	23	20,9 ± 0,8	870 ± 266	59,2 ± 19,4	2,1 ± 0,3
essiccato [37]	18	23,8 ± 0,7	711 ± 251	58,7 ± 15,9	1,7 ± 0,4

Tabella 3.7. Proprietà delle fibre di lino non trattate, trattate con acqua ed essiccate (La lunghezza del calibro considerata è di 10 mm) [18].

Il contenuto di umidità delle fibre è un aspetto molto importante che deve essere analizzato attentamente se si vogliono usare le fibre come fase di rinforzo per materiali compositi. Il contenuto di umidità per una data UR ha un effetto significativo sulla resistenza a trazione. Per questo motivo, l'essicazione delle fibre di lino è un processo fondamentale nonostante si sia notato che esso causa una diminuzione in termini di resistenza a trazione.

Per ottenere un composito con buone proprietà meccaniche è fondamentale porre attenzione fin dai primi passaggi di lavorazione delle fibre, infatti, già durante il processo di estrazione si potrebbe andare incontro a danneggiamento della fibra e quindi formazione di difetti, i quali comportano una diminuzione delle proprietà della fibra in primis e del materiale composito poi. In figura 3.8 sono riportati i risultati di studi che correlano la resistenza a trazione delle fibre con la lunghezza delle fibre stesse, come già accennato, e come si può denotare dalla figura, più le fibre sono lunghe e più la loro resistenza a trazione diminuisce [18].

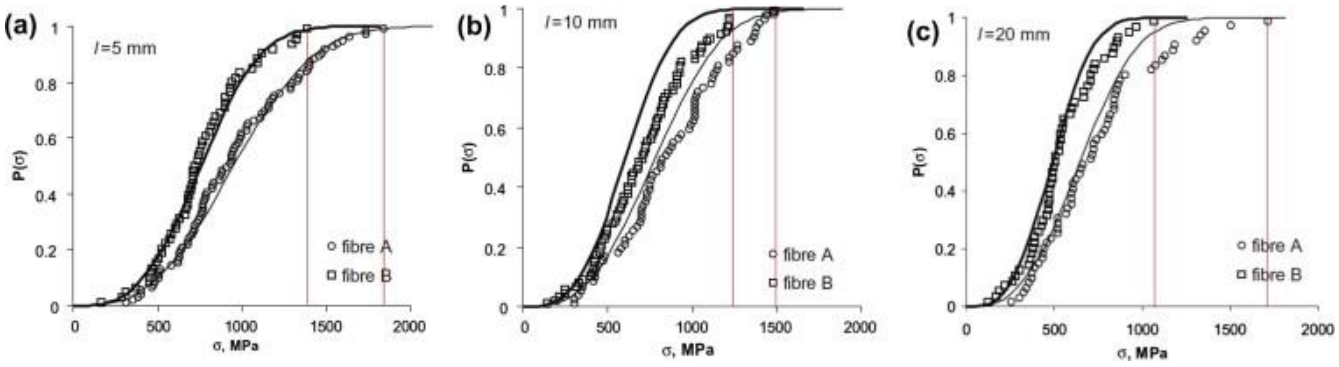


Figura 3.8. Correlazione tra forza delle fibre e la loro lunghezza. (a) 5 mm, (b) 10 mm, (c) 20mm [18].

La figura 3.9 invece mostra bande attorcigliate di una fibra, anche questo tipo di difetti causano la diminuzione di resistenza a trazione [18].

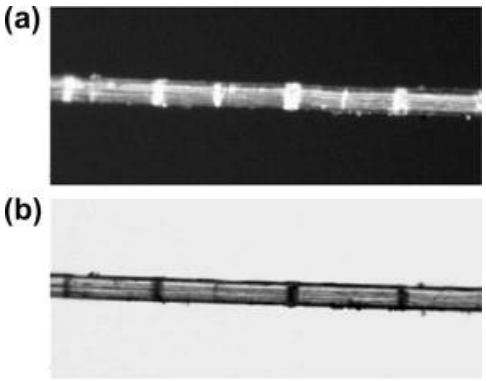


Figura 3.9. Microscopia ottica di una fibra di lino elementare con bande attorcigliate (a) microscopia con luce trasmessa polarizzata, (b) microscopia con luce trasmessa non polarizzata [18].

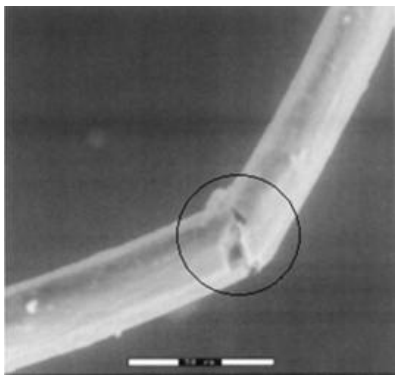


Figura 3.10. Frattura per trazione in una fibra di lino [18].

3.5 Influenza dell'umidità sulle fibre di lino

In uno studio [20], sono state messe a confronto fibre di lino non trattate (green) con fibre di lino sottoposte al trattamento Duralin ed è stato analizzato il comportamento di questi due tipi di fibre con l'umidità. La tabella 3.8 mostra l'umidità massima media assorbita dalle fibre a diverse umidità relative.

Fibra di lino	**Contenuto di umidità massimo $M_{m,f}$ (%)**			
	20% di umidità relativa	66% di umidità relativa	93% di umidità relativa	100% di umidità relativa
Verde	3.61	15.03	24.0	42.58
Duralin	2.70	10.76	9.0	14.33

Tabella 3.8. Valore massimo di umidità media presente nelle fibre di lino a diversi livelli di umidità relativa (UR) [20].

Sia il contenuto di umidità delle fibre green che quello delle fibre Duralin aumenta con l'aumento dell'umidità relativa (figura. 3.11), tuttavia le fibre green presentano un contenuto di umidità maggiore rispetto alle Duralin.

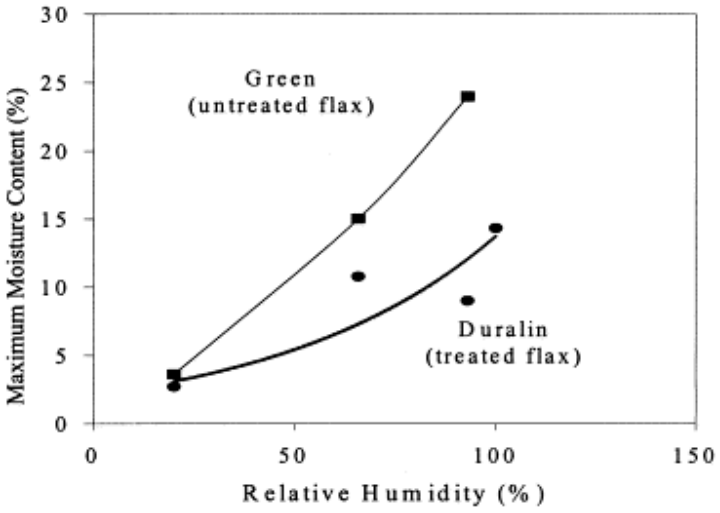


Figura 3.11. Confronto dell'effetto dell'umidità relativa sull'assorbimento di umidità di fibre green e Duralin [20].

In figura 3.14 e figura 3.15 è riportato il contenuto medio di umidità per le fibre green e le fibre Duralin rispettivamente al 66 e 100% di umidità relativa. Come si evince dalla figura 3.14, al 66% di umidità relativa le fibre Duralin assorbono il 30% in meno di umidità rispetto alle fibre green, mentre al 100% di umidità relativa (figura 3.15) assorbono il 50% in meno rispetto alle fibre green [20].

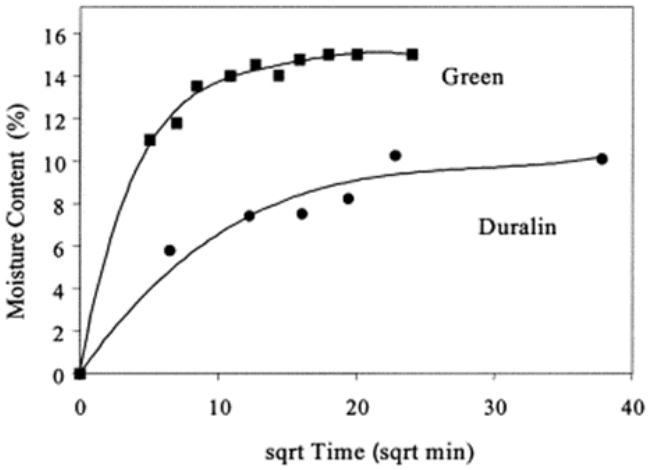


Figura 3.14. Confronto tra fibre green e fibre Duralin sul contenuto medio di umidità per valori di umidità relativa pari a 66% [20].

La velocità con cui l'umidità si diffonde all'interno di qualsiasi solido è regolata dalla prima legge di Fick, la quale afferma che la velocità con cui l'umidità si diffonde è proporzionale al gradiente di concentrazione dell'umidità dc / dx [20]. La maggior parte dei problemi di diffusione, come anche in questo caso, presentano una regione in cui la concentrazione di umidità cambia nel tempo. In questi casi, la prima legge di Fick non è più valida ma viene sostituita dalla seconda legge di Fick, la quale permette di descrivere l'assorbimento di umidità

nelle fibre, e di determinarne la concentrazione in funzione del tempo [20]. Analizzando il problema con la seconda legge di Fick siamo in grado di determinare il tempo approssimativo per il raggiungimento dell'equilibrio in una fibra.
Un effetto che può rallentare l'avvicinamento all'equilibrio finale (come si osserva per le fibre green) è la presenza di sollecitazioni di rigonfiamento. Le fibre si gonfiano quando l'acqua viene assorbita e si accumula stress da gonfiore. È stato osservato che dopo il processo di diffusione iniziale c'è un secondo stadio in cui gli stress da gonfiore si rilassano [20]: di conseguenza, la condizione di equilibrio di umidità si modifica durante la diffusione stessa.

Durante il condizionamento di un fascio di fibre, la diffusione avviene in tre fasi: durante la prima fase avviene la diffusione attraverso l'aria: dal vapore acqueo alla superficie del fascio, la seconda fase prevede la diffusione dalla superficie del fascio alla superficie di una singola fibra e il terzo stadio prevede la diffusione dalla superficie di una fibra al suo interno. Il tempo necessario per la diffusione attraverso l'aria dipende dalle dimensioni, dalla forma e dalla densità del campione.

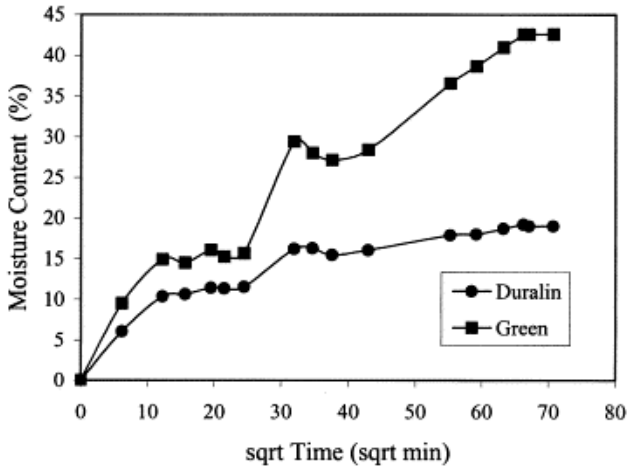


Figura 3.15. Confronto tra fibre green e fibre Duralin sul contenuto medio di umidità per valori di umidità relativa pari a 100% [20].

Osservando le figure 3.16, 3.17 e 3.18 si evince che le fibre Duralin necessitano di maggior tempo per raggiungere la saturazione rispetto alle fibre green, tranne che per valori di umidità relativa del 93%, in questo caso, le fibre Duralin raggiungono la saturazione più velocemente delle fibre green (figura 3.18) [20]. Questo comportamento probabilmente è dovuto al fatto che nelle fibre green per elevati livelli di assorbimento, l'acqua già assorbita tende ad inibire l'ulteriore assorbimento, per questo necessitano di più tempo per raggiungere la saturazione. Si può quindi evincere che in tutti i casi le fibre Duralin hanno un miglior comportamento con l'umidità rispetto alle fibre green. Inoltre, il trattamento Duralin diventa più efficacie per umidità relative elevate.

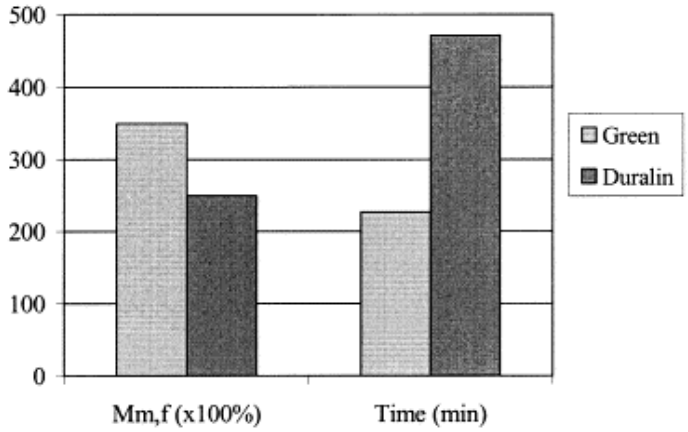


Figura 3.16. Confronto tra fibre Duralin e green sull'assorbimento di umidità in funzione del tempo, per valori di umidità relativa pari al 20% [20].

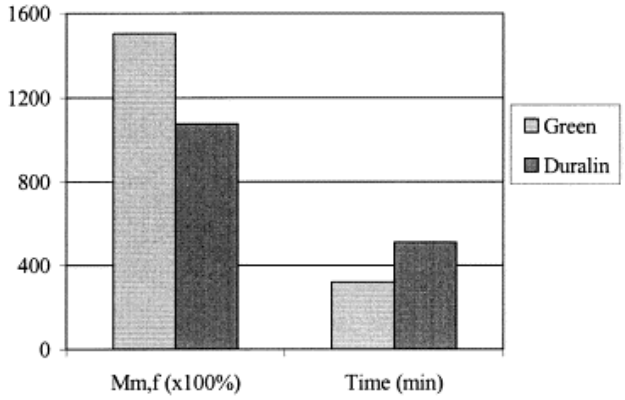


Figura 3.17. Confronto tra fibre Duralin e green sull'assorbimento di umidità in funzione del tempo, per valori di umidità relativa pari al 66% [20].

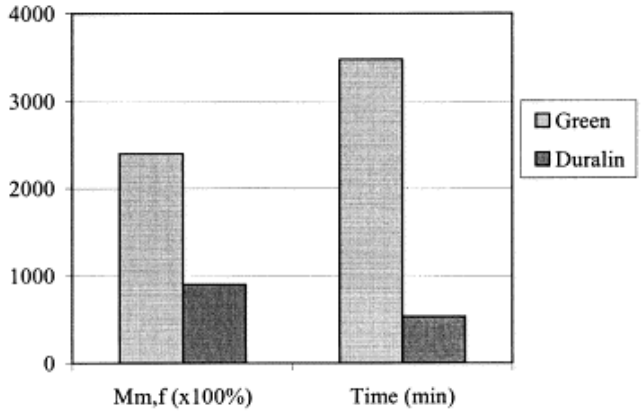


Figura 3.18. Confronto tra fibre Duralin e green sull'assorbimento di umidità in funzione del tempo, per valori di umidità relativa pari al 93% [20].

In figura 3.19 si possono osservare rispettivamente immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM) di fibre Duralin e green entrambe sia secche che condizionate [20]. Come già accennato nei capitoli precedenti, le fibre di lino presentano microfibrille di cellulosa tenute

insieme da una matrice di lignina ed emicellulosa; le microfibrille vengono poi legate insieme per creare fasci più grandi.

Analizzando le immagini si notano dei nodi superficiali i quali possono essere ricondotti a difetti della superficie delle fibre. Dopo il condizionamento al 100% di umidità relativa le fibre di lino Duralin presentano ancora una superficie liscia e inalterata, le singole fibre si presentano intatte ma la matrice che le tiene unite si è disciolta. Le fibre green asciutte invece presentano una superficie liscia e si possono notare bande attorcigliate lungo l'asse della fibra; in questo caso, la matrice è intatta e tiene unite le fibre. Invece le fibre green condizionate al 100% di umidità relativa si presentano gonfie con una superficie ruvida, cosa che non accade nelle fibre Duralin, ma anche in questo caso le fibre sono ben separate e si possono notare bande attorcigliate. Dopo essere state sottoposte all'umidità le fibre Duralin non hanno mostrato differenze significative mentre le fibre green sono apparse ruvide e rigonfie e in entrambi i casi, dopo il trattamento, la matrice è quasi inesistente.

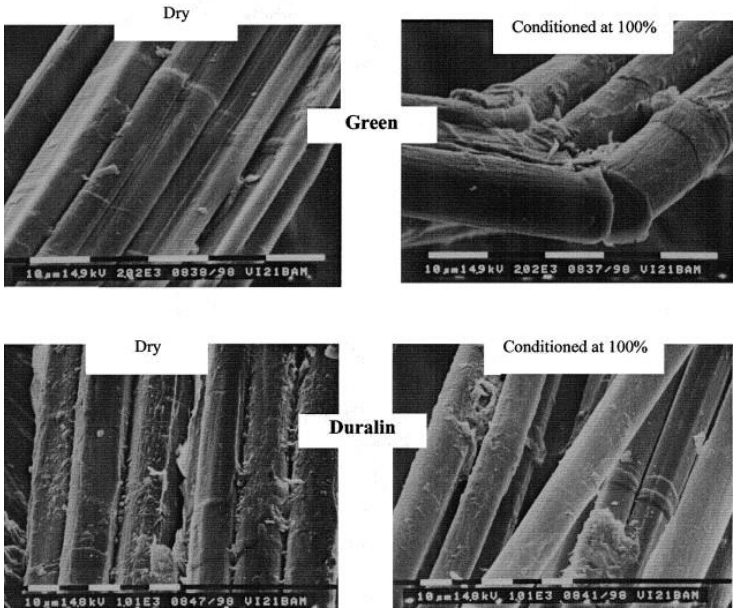


Figura 3.19. Micrografie SEM di fibre di lino Green e Duralin secche e condizionate [20].

3.5.1 Influenza dell'umidità sulle proprietà meccaniche

In tabella 3.9 sono riportati i risultati delle prove di trazione su fibre di lino umidificate. La resistenza a trazione varia sia al variare dell'umidità relativa che al variare della lunghezza delle fibre, per fibre più corte la resistenza sarà maggiore in quanto come già accennato più la fibra è corta e meno c'è probabilità di trovare un difetto.

Umidità relativa (%)	Fibra di lino	Lunghezza fibra (mm)	Resistenza alla trazione media (MPa)	Deviazione standard (MPa)
30	Verde	3.5	677	425
	Duralin		809	134
66	Verde	3.5	799	398
	Duralin		1080	368
90	Verde	3.5	818	318
	Duralin		642	344
30	Verde	8	619	461
	Duralin		651	176
66	Verde	8	760	390
	Duralin		913	250
90	Verde	8	761	369
	Duralin		884	180

Tabella 3.9. Resistenza a trazione media per fibre di lino umidificate [20].

In figura 3.20 e 3.21 viene riportato l'effetto dell'umidità relativa sulla resistenza alla trazione media di entrambe le fibre con lunghezze di calibro rispettivamente di 3,5 e 8 mm [20]. Fino al 66% di umidità relativa le fibre Duralin presentano un assorbimento di acqua vantaggioso causato probabilmente da un effetto plastificante delle fibre dovuto proprio alla presenza di acqua [20]. Per umidità superiori invece, l'effetto plastificante diminuisce e quindi anche la resistenza delle fibre diminuisce. Una volta che l'acqua penetra nella rete di cellulosa delle fibre, crea legami chimici con le molecole di cellulosa, riuscendo a separare queste ultime e provocando la diminuzione della rigidità della struttura fungendo quindi da plastificante; in questo modo, le molecole di cellulosa possono muoversi più liberamente.
Lo studio delle proprietà di resistenza nelle fibre naturali ha mostrato che le spirali, che le fibrille formano con la fibra, più piatte hanno una maggiore estensibilità, un modulo di Young inferiore e una resistenza alla trazione inferiore rispetto alle fibre con spirali più ripide [20].

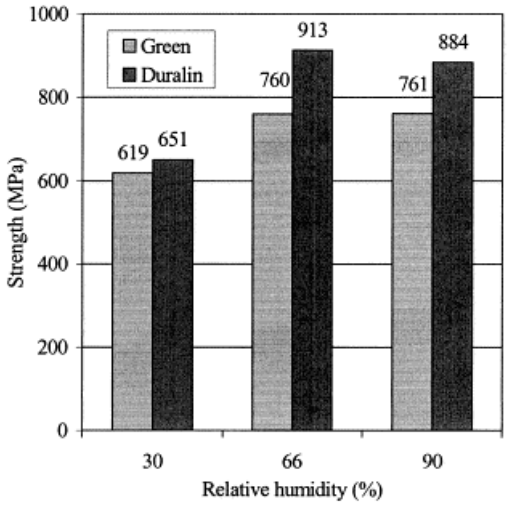


Figura 3.20. Influenza dell'umidità relativa sulla resistenza media alla trazione delle fibre di lino Green e Duralin, per lunghezze del calibro pari a 8 mm [20].

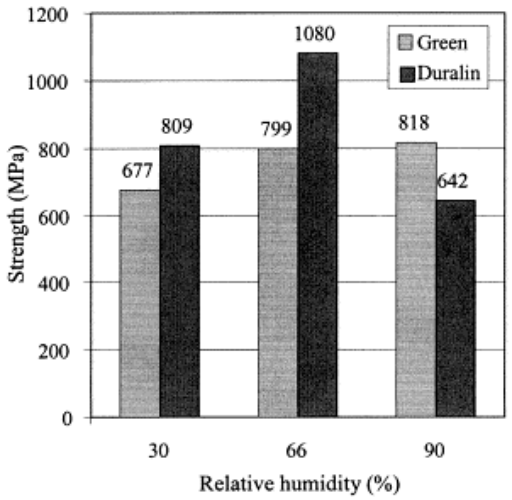


Figura 3.21. Influenza dell'umidità relativa sulla resistenza media alla trazione delle fibre di lino Green e Duralin, per lunghezze del calibro pari a 3,5 mm [20].

Le fibre green presentano una resistenza alla trazione più o meno costante al variare dell'umidità, con un piccolo aumento al 66 e 93% di umidità relativa. È importante notare che l'effetto dell'umidità sulle proprietà meccaniche delle fibre dipende anche dal tempo di esposizione in determinate condizioni di umidità. Ad esempio, è stato osservato che l'umidità provoca lo sviluppo di funghi sulla superficie della fibra spesso dopo 3 giorni di esposizione, con conseguente degradazione delle fibre e diminuzione delle loro proprietà meccaniche [20].

3.6 Compositi polimerici rinforzati con fibre di lino

In uno studio sono stati studiati dei materiali compositi prodotti con la tecnica del sacco a vuoto con matrice epossidica e come fase di rinforzo tessuto di lino trattato con alcali [20]. L'analisi al SEM ha mostrato che il cedimento dei filati lungo la direzione di carico, il distacco, l'estrazione delle fibre e la frattura della matrice sono i meccanismi di cedimento principali in questo tipo di compositi (figura 3.22) [20]. Il trattamento con alcali permette di ripulire la superficie della fibra, modificarne la composizione chimica così da ridurre l'assorbimento di umidità e aumentare la ruvidità della superficie in modo da facilitare l'incastro meccanico. Inoltre, purificando e allontanando dalla superficie sostanze come le cere si aumenta anche il legame chimico tra fibre e matrice. In questo modo, quindi, migliora anche la resistenza alla trazione del composito. Invece la resistenza alla frattura del composito è dominata dalla frazione in volume del rinforzo: quindi, anche con un trattamento agli alcali la resistenza a frattura non migliora [20].

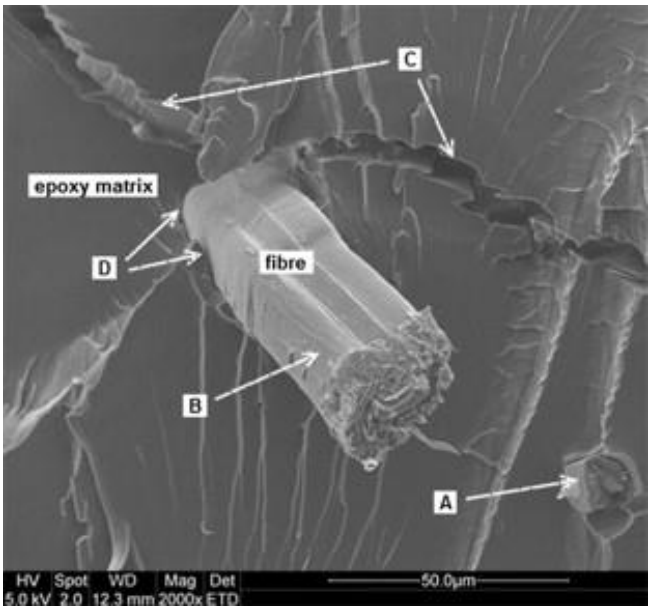


Figura 3.22 Tipiche modalità di cedimento analizzate con micrografia al SEM di un composito con tessuto di lino non trattato sottoposto a sforzo di tensione;(A) guasto della fibra, (B) pull out della fibra, (C) frattura fragile della fibra, (D) distacco della fibra [20].

Sono state confrontate le proprietà di trazione di compositi epossidici rinforzati rispettivamente con tessuto di lino e vetro prodotti attraverso un processo di stratificazione manuale [20]. I compositi con rinforzo in lino presentano una resistenza a trazione molto vicina a quella dei compositi rinforzati con vetro.

3.6.1 Applicazione di compositi con fibre di lino

Come già visto, i compositi con rinforzo in lino presentano proprietà paragonabili a quelli con rinforzo in vetro. Nell'ultimo decennio sono stati utilizzati biocompositi a base di fibre naturali, sotto forma di pannelli, tubi, lamiere sandwich, per sostituire i serramenti in legno, gli infissi, i mobili ei pannelli fonoassorbenti [20].

Molte aziende automobilistiche sono sempre più interessate ai materiali biocompositi in quanto le fibre naturali presentano eccellente efficienza fonoassorbente e buona resistenza agli urti [20]. Oltretutto, i materiali biocompositi sono più leggeri questo si traduce in minor consumo di carburante per l'autoveicolo [20]. I biocompositi possono essere progettati per produrre poggiatesta, portapacchi e rivestimento del tetto al fine di ridurre l'impatto ambientale, il peso strutturale e i costi di produzione. Altri mercati emergenti sono le applicazioni di consumo come piastrelle, vasi da fiori e moli marini [20].

L'ideazione e lo studio di nuovi materiali biodegradabili o facilmente riciclabili è molto importante anche per l'industria degli imballaggi. Essi, infatti, andrebbero a sostituire gli imballaggi in plastica derivanti da combustibili fossili, inoltre risolverebbero uno dei problemi che più minaccia il nostro pianeta; l'inquinamento da rifiuti. Un altro settore in cui i materiali biocompositi sono bramati è quello dell'edilizia. Per avere un'industria delle costruzioni più sostenibile, l'UE ha recentemente stabilito che a medio termine il consumo di materie prime deve essere ridotto del 30% e che la produzione di rifiuti in questo settore deve essere ridotta del 40% [20]. L'impiego di fibre naturali, le quali sono rinnovabili e disponibili in larga scala, nell'industria edile permette di raggiungere un modello di consumo più sostenibile.

Un problema evidente è che le proprietà dei materiali compositi con fibra di lino sono strettamente dipendenti dalle proprietà delle fibre, che a loro volta dipendo dalla piantagione da cui derivano e dai pretrattamenti che hanno subito. Selezionando nel migliore dei modi i trattamenti si possono ottenere materiali compositi con proprietà migliorate. Tuttavia, bisogna tenere presente che queste tecniche hanno costi molto elevati e quindi è sfavorevole applicarli a livello industriale. Di conseguenza, è di fondamentale importanza concentrare gli studi su metodi di modificazione più rapidi, economicamente sostenibili e rispettosi dell'ambiente.

4 POLIMERI BIO PER COMPOSITI TOTALMENTE BIO

4.1 Matrici derivanti da fonti rinnovabili

La ricerca sui materiali biocompositi non si è limitata solo alla fase di rinforzo ma si è concentrata anche sulle matrici. Con la crescente incertezza sulle risorse petrolchimiche e le preoccupazioni per il futuro dell'ambiente la ricerca si è sempre più focalizzata su polimeri a base biologica così da poter sostituire quelli derivanti dal petrolio. Sono in atto numerose ricerche per sviluppare resine epossidiche e agenti indurenti a base vegetale. In questo capitolo, verranno trattati gli ultimi progressi riguardanti l'utilizzo di risorse rinnovabili per la produzione di resine epossidiche e agenti indurenti a base biologica [21].

Un elemento costitutivo e additivo a base di petrolio molto utilizzato nell'industria dei polimeri è il bisfenolo A (BPA) [21]. È considerato tossico durante il processo produttivo e ne è vietato l'impiego in biberon e bicchieri per bambini in molti paesi del mondo ma è comunque notevolmente utilizzato per altri prodotti. È impiegato come precursore chimico per la produzione di numerose resine vinilestere e resine poliestere insature. Viene anche utilizzato come base per la produzione di resine epossidiche (85% è BPA). Le resine termoindurenti ricoprono l'8% del totale della produzione, alcune resine termoindurenti presentano all'interno del reticolo polimerico la struttura centrale del BPA. Le resine epossidiche invece, sono un ottimo materiale per adesivi e rivestimenti in quanto presentano un elevata adesività, ottima resistenza chimica e alle elevate temperature. A livello globale, il 41% delle resine epossidiche liquide prodotte viene utilizzato per i rivestimenti e il 31% per gli adesivi, mentre il restante 28% è utilizzato in una varietà di altre applicazioni [21].

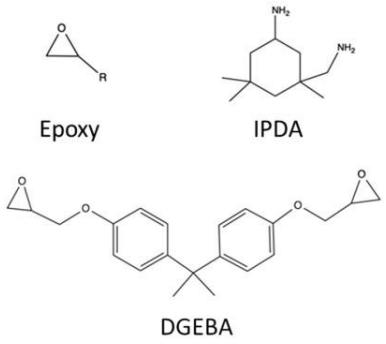


Figura 4.1. Tipiche strutture di resine epossidiche [21].

Per polimerizzare le resine epossidiche si utilizza un agente indurente, anche esso derivante da fonti petrolchimiche, che può essere una poliammina, anidridi acide piuttosto che acidi o basi di Lewis. A seconda della resina utilizzata e dell'indurente scelto le resine presentano differenti proprietà. Oltre ad avere il problema di essere derivanti del petrolio, molti agenti indurenti, come l'isoforone diammina (IPDA) sono anche tossici prima di essere polimerizzati. Questo ovviamente è un problema sia per la salute dell'uomo che per l'ambiente [21]. La prospettiva è

di riuscire a sfruttare al meglio le fonti biologiche così da poter ridurre la dipendenza dal petrolio, in modo da vertere verso una produzione più sostenibile con la produzione di sostanze più sicure.

Le risorse rinnovabili analizzate in questo capitolo sono; oli vegetali, saccaridi, catechine, tannini, cardanoli, terpeni, colofonia e lignina [21]. In Tabella 4.1 sono riportate le fonti biologiche trattate e le loro potenziali applicazioni.

Review section	Epoxy resin	Curing agents, initiators and accelerators	Properties[a]	Potential applications	References
2.A.	Epoxidized soybean oil	• Benzylsulfonium hexafluoroantimonate derivative cationic catalyst	• Max stress of 12.3 MPa • Recovery % at fifth cycle > 90%	Shape memory polymers	18
	Epoxidized soybean oil	• Boron trifluoride diethyl etherate catalyst	• Water vapor permeabilities of 4.5×10^{-8} g m^{-1} s^{-1} Pa^{-1}	Water resistant paper composites	19
	Epoxidized linseed oil	• Methylhexahydrophthalic anhydride • Benzophenone-3,3′,4,4′-tetracarboxylic dianhydride	• 68 °C < T_g (based on E'' peaks) < 134 °C	Composites, adhesives, and laminates	20
	Epoxidized canola oil	• Phthalic anhydride	• 13 min < Gelation time at 155 °C < 28 min • 3.6 °C < T_g (based on tan δ peaks) < 37.8 °C	Cellulosic particle and fiberboards	21
	Epoxidized karanja oil	• Citric acid • Tartaric acid	• 280 °C < $T_{d5\%}$ (TGA in N_2) < 295 °C • 109 °C < T_g (based on DSC thermograms) < 112.7 °C • 4.5 MPA < TS < 10.6 MPa	Paper coating/lamination and mosquito deterrents	22
2.B.	Isosorbide diepoxy (DGEDAS)	• Diaryl iodoniumsalt (I250)	• 210 °C < $T_{d5\%}$ (TGA in argon) < 300 °C • 81 °C < T_g (based on tan δ peaks) < 125 °C	Coatings	23
	Diglycidyl ethers of isosorbide (DGEI)	• Isosorbide diamine (ISODA) hardeners	• 34 °C < T_g (based on E'' peaks) < 79 °C • 41 MPA < TS < 62 MPa • 1168 MPa < E_{bend} < 4027 MPa	Epoxy resins in food industry	24
	Diglycidyl ethers of isosorbide (DGEI)	• Isosorbide diamine (ISODA) hardeners	• 34 °C < T_g (based on E'' peaks) < 79 °C • 41 MPA < TS < 62 MPa • 1168 MPa < E_{bend} < 4027 MPa	Epoxy resins in food industry	24
	Furan diepoxy of 2,5-bis(hydroxymethyl)-furan (BHMF)	• IRGACURE 250 • Triphenylsulfonium hexafluoroantimonate salt initiators	• Joint tensile shear strength of 3.5 MPa	Adhesives	25
	Furan diepoxy of 2,5-bis[(2-oxiranylmethoxy)-methyl]-furan (BOF)	• 4, 4′-methylene biscyclohexanamine (PACM) • Diethyl toluene diamine (EPIKURE W)	• 71 °C < T_g (based on E'' peaks) < 133 °C	Polymer composites, insulation materials, coatings and adhesives	26
	diglycidyl ester of 2,5-furandicarboxylic acid (DGF)	• Methylhexahydrophthalic anhydride (MHHPA)	• 101 °C < T_g (based on tan δ peaks) < 152 °C	Resins in aerospace,-coatings, adhesives and composites	27

Tabella 4.1. Elenco fonti biologiche con potenziali applicazioni [21].

4.2 Resine epossidiche a base bio

Gli oli naturali e gli amidi sono risorse naturali che hanno attirato l'attenzione per essere utilizzati come elementi costitutivi per i polimeri in quanto presentano un basso costo, una natura rispettosa dell'ambiente e perché sono facilmente epossidabili permettendo così di produrre resine epossidiche a base biologica [21].

4.2.1 Oli vegetali

Gli oli vegetali sono trigliceridi e le loro composizioni dipendono dal tipo di pianta e dalle condizioni di crescita [21]. A seconda del grado di essicazione possiamo suddividere gli oli in tre classi: essicanti, semiessicanti e non essiccanti. Per indicare il grado di insaturazione si utilizzano i valori di iodio; ad esempio, gli oli essicanti, come ad esempio gli oli di lino, presentano elevati valori di acidi grassi insaturi e valori di iodio superiori a 150. Essi sono utilizzati in pitture e smalti in quanto producono un film tenace ed elastico. Gli oli semiessiccanti, come gli oli di soia, girasole e mais, sono utilizzati negli alimenti e presentano valori di iodio compresi tra 100 e 150. Gli oli non essiccanti, come quelli di ricino, palma e colza, hanno valori di iodio inferiori a 100, sono grassi e possono marcire [21]. Il 75% della produzione mondiale di olio di semi è destinata agli alimenti, mentre il restante 25% è destinata all'industria dove possono essere utilizzati per svariati fini, tra cui rivestimenti, adesivi e cosmetici. Le proprietà fisiche e chimiche degli oli vegetali dipendono quindi dall'insaturazione alchenile e dalle composizioni di acidi grassi. Un trigliceride è costituito da un glicerolo attaccato a tre acidi grassi (figura 4.2) i quali variano a seconda del tipo di olio. Inoltre, sugli acidi grassi possono essere presenti gruppi funzionali aggiuntivi; ad esempio, l'olio di lino contiene grandi quantità di acido linoleico, acido α-linolenico e acido oleico attaccati a un glicerolo (figura 4.2) [21]. L'acido ricinoleico, dall'olio di ricino, è quasi identico all'acido oleico, ad eccezione di un gruppo ossidrile aggiuntivo (figura 4.2). L'idrossile aggiuntivo aumenta la viscosità dell'acido ricinoleico rispetto all'acido oleico e lo rende più adatto per l'uso in oli lubrificanti [21].

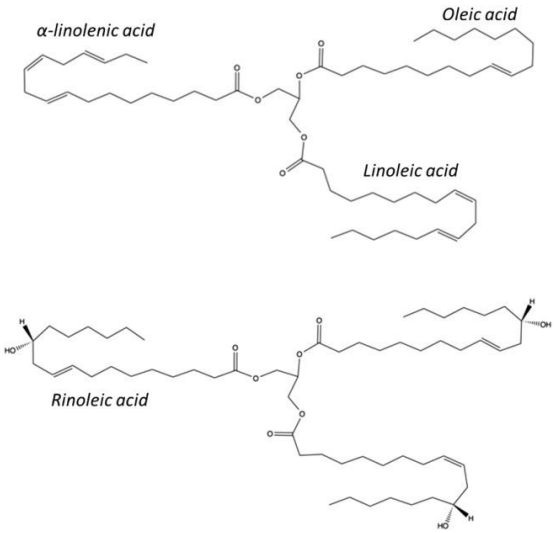


Figura 4.2. Struttura olio di lino (in alto) e l'olio di ricino (in basso) con rispettivi acidi grassi che li compongono [21].

Gli oli vegetali sono un'ottima scelta per la produzione di resine termoindurenti in quanto presentano numerosi doppi legami carbonio-carbonio, i quali sono zone utili in cui può verificarsi facilmente la polimerizzazione. Tuttavia, per potere essere utilizzati nei bio-polimeri gli oli vegetali devono essere trasformati attraverso:

- la polimerizzazione diretta dei doppi legami presenti nell'acido grasso;
- la trasformazione dei doppi legami in gruppi funzionali che possono poi essere polimerizzati;
- la trasformazione degli oli in acidi grassi semplici o trigliceridi che possono poi essere utilizzati come monomeri di base per sintesi di polimeri [21].

4.2.1.1Olio di semi di soia

L'olio di semi di soia epossidato (ESO) (Figura 4.3) presenta buone premesse come sostituente dei polimeri a base di petrolio. Negli ultimi anni, l'utilizzo di ESO in diverse applicazioni è stato studiato a fondo [21].

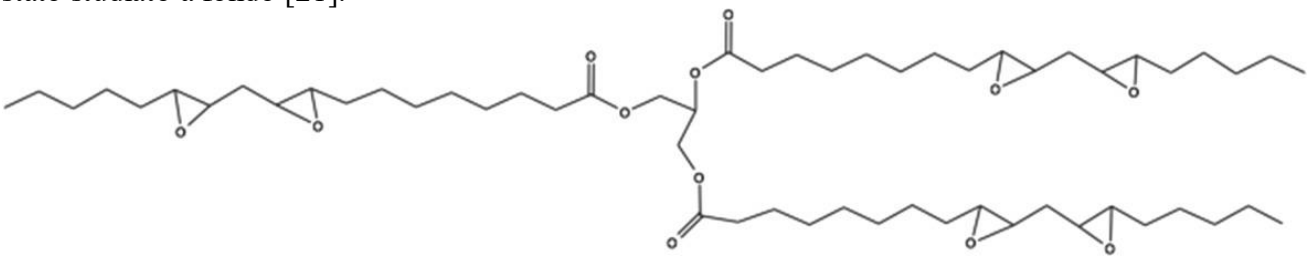


Figura 4.3. Struttura della linoleina epossidata con presenza di gruppi funzionali epossidici al posto dei doppi legami [21].

È stato effettuato uno studio su ESO e policaprolattone PCL che è un polimero biodegradabile [21]. I due materiali sono stati polimerizzati attraverso una reazione catalizzata al fine di creare un polimero con memoria di forma (materiali intelligenti in grado di ritornare alla forma iniziale, dopo essere stati modificati, se sottoposti a stimoli esterni come, ad esempio, variazione di pH). La presenza di PCL ha permesso di migliorare lo stress massimo.

4.2.1.2 Olio di lino

L'olio di lino presenta numerosi doppi legami nelle sue catene di acido linoleico (figura 4.2) e per questo motivo, è l'olio epossidato più comune, ed è spesso impiegato come legante per vernici. L'olio di lino epossidato (ELO) è un esempio di polimero a base biologica per applicazioni termoindurenti molto famoso. Tuttavia, gli studi su ELO sono principalmente concentrati sul suo utilizzo come matrice per materiali compositi. La combinazione di ELO e agenti indurenti come anidridi permette di ottenere materiali termicamente e meccanicamente stabili. Questi materiali possono essere utilizzati in applicazioni industriali in quanto presentano elevata reticolazione [21].

Uno studio [21] ha utilizzato come matrice una resina a base ELO e come fase di rinforzo fibre di rifiuti di ardesia. Questi materiali compositi possono competere con materiali compositi tradizionali_con fibre di vetro. I compositi ELO-ardesia presentano resistenze alla trazione comprese tra 328,2 e 359,1 MPa e resistenze alla flessione comprese tra 299,2 e 402,1 MPa, mentre compositi di vetro comparabili in studi precedenti avevano resistenze alla trazione di 186 MPa e resistenze alla flessione di 240 Mpa [21]. Tuttavia, i compositi ELO-ardesia non possono ancora essere paragonati ai compositi a base di fibre ad alte prestazioni, come quelli a base di carbonio e quelle aramidiche. Ma, dato che le fibre sintetiche ad alte prestazioni come quelle di vetro, carbonio e aramidiche sono molto costose l'interesse dell'industria dei compositi tende a focalizzarsi sempre di più su altre fibre.

4.2.1.3 Olio di karanja

L'olio di karanja derivato dai semi dell'albero di karanja che cresce selvaggiamente lungo le coste e le rive dei fiumi dell'India, dello Sri Lanka e del Giappone [21]. In queste regioni l'olio di karanja rappresenta una risorsa rinnovabile molto abbondante. L'olio di karanja epossidato potrebbe in futuro essere utilizzato in ambiti come la lavorazione dei metalli, applicazioni di fluidi idraulici o per lo sviluppo di altri materiali a base biologica. Le resine epossidiche a base di karanja indurite hanno mostrato una buona stabilità termica, esse sono quindi potenziali sostituenti biologici dei laminati.

4.3 Saccaridi

I saccaridi sono composti esclusivamente da idrogeno, ossigeno e carbonio. Essi sono la fonte primaria di energia per piante ed animali. I saccaridi vengono classificati in base alla quantità di molecole di zucchero che contengono; i polisaccaridi, di cui fanno parte la cellulosa, l'amido e l'emicellulosa, sono lunghe e complesse catene di carboidrati.
Studi recenti [21] hanno creato resine epossidiche con proprietà interessanti partendo da isosorbidi e furani che sono dei derivanti degli zuccheri.

4.3.1 Isosorbidi

L'isosorbide (figura 4.4) come già accennato, è un derivante degli zuccheri, solubile in acqua, non tossico e ampiamente disponibile. Proprio per questi fattori, è considerato un ottimo sostituente del BPA per i polimeri epossidici. Esso si ottiene attraverso un processo a più step partendo dall'amido. Polimeri a base di isosorbide presentano buone proprietà in quanto la molecola di isosorbide è una molecola rigida e chirale, questi due aspetti si riflettono sulla catena polimerica donando buona stabilità termica e rigidità.

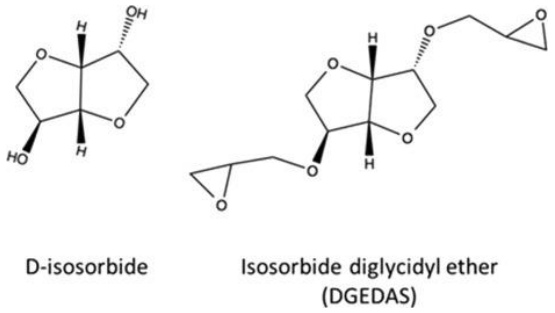


Figura 4.4. Strutture di D-isosorbide (a sinistra) e la sua forma epossidata DGEDAS (a destra) [21].

Molto lavoro però è ancora da svolgere al fine di incorporare l'isosorbide in polimeri commercialmente validi. Uno studio del 2014 [21] ha utilizzato resine epossidiche a base di isosorbide in combinazione con indurenti di isosorbide diamminici per creare resine polimerizzate completamente a base biologica e derivate da isosorbide. Le resine ottenute presentavano buona resistenza alla trazione e all'urto rispettivamente con valori di 52 e 57 MPa, rispetto a 26 e 60 MPa [21]. Però le resine totalmente a base di isosorbide durante le prove di rigonfiamento in acqua sono andate completamente in pezzi. Per questo motivo, gli autori hanno concluso che sono necessarie ulteriori ricerche per capire il comportamento all'umidità di tali resine. Tuttavia, queste resine totalmente a base biologica hanno dimostrato buone proprietà meccaniche e quindi un buon potenziale per future applicazioni.

4.3.2 Furani

I prodotti chimici furanilici derivati da fonti di biomassa includono il furfurolo (F) e il 5-(idrossimetil) -2-furfurolo (HMF), essi, vengono preparati da zuccheri o polisaccaridi pentoso ed esoso (figura 4.5) [21]. Questi due elementi vengono trasformati in precursori di polimeri verdi a base di furano acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) e alcol furfurilico (FA), rispettivamente. Tuttavia, questi due precursori non sono in grado di reticolare, per questo motivo sono usati come modificatori del reticolo.

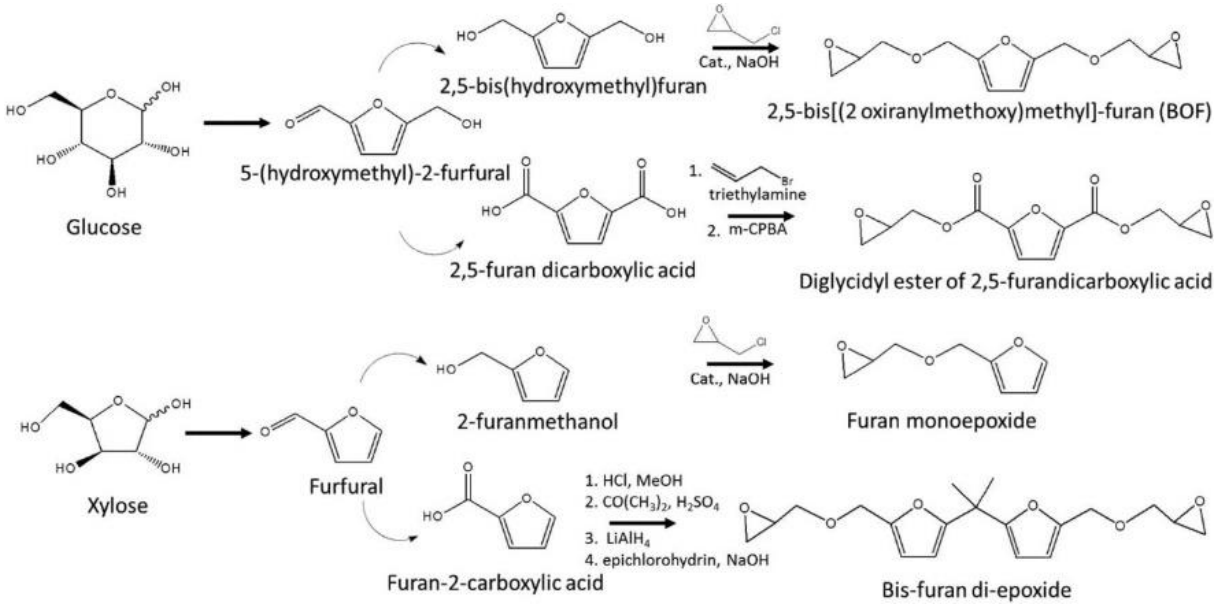


Figura 4.5. Schema sintesi monomero epossidico a base furanica preparato partendo da biomasse [21].

4.4 Polifenoli e Fenoli

I polifenoli naturali sono grandi molecole che contengono strutture fenoliche multiple. I composti fenolici conferiscono resistenza termica, chimica e stabilità al reticolo polimerico, per questo motivo sono di grande interesse nel mondo delle resine epossidiche. Analizzeremo ora nella prossima sezione le resine epossidiche sviluppate da tannini e cardanolo, due composti fenolici (figura 4.6).

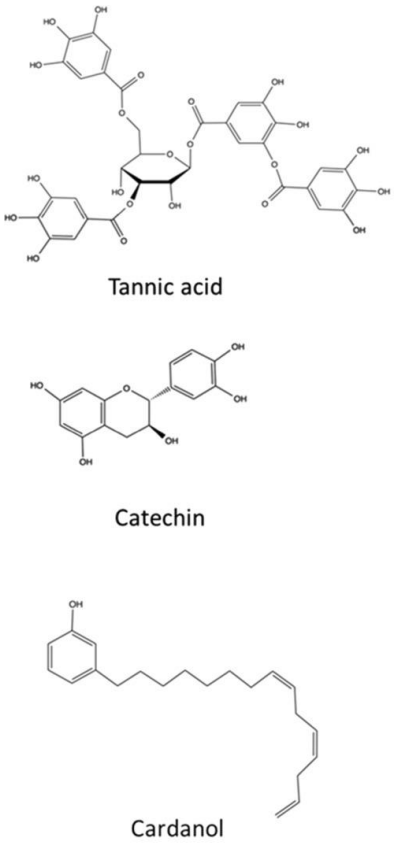


Figura 4.6. Strutture di acido tannico (in alto) e catechina (in centro), due componenti principali dei tannini e del cardanolo (in basso) [21].

4.4.1 Tannini

I tannini sono composti fenolici derivati dalle piante, generalmente vengono estratti dalle cortecce; si suddividono in tannini idrolizzabili e condensati. Entrambi vengono utilizzati per la produzione di monomeri epossidici. Tuttavia, i primi presentano bassa reattività mentre i condensati sono più reattivi. Uno dei derivanti dei tannini più studiato per la produzione delle resine epossidiche è la catechina, la quale viene estratta dal tè verde [21].

In uno studio del 2015 [21] la catechina è stata epossidata e polimerizzata con lignina solubile in metanolo estratta dall'eucalipto come agente indurente naturale. Le resine indurite risultanti hanno mostrato una buona stabilità termica. In questo studio sono anche stati comparati i due metodi di estrazione della catechina dal tè verde ovvero, il processo di essicazione a caldo e quello di liofilizzazione [21]. La resina epossidica di catechina essiccata a caldo ha mostrato una stabilità termica inferiore, questo aspetto, sottolinea il fatto che quando si tratta di polimeri bio ogni passaggio, anche quello di estrazione, è fondamentale per ottenere un prodotto con ottime proprietà.

In uno studio del 2013 [21] sono stato confrontati catechina epossidata estratta dal tè verde con sistemi di resine a base di bisfenolo-A. Dai risultati dello studio si evince che la catechina

epossidata presenta delle proprietà meccaniche migliori rispetto alle resine a base di bisfenolo-A.

Le resine ottenute dall'estrazione del tè verde mostrano risultati promettenti per futuri usi del tanino per ottenere resine a base biologica con ottime proprietà meccaniche [21].

4.5 Resine naturali

Le resine vegetali naturali sono generalmente liquidi viscosi che vengono prodotti dalle piante. Le resine sono composte principalmente da terpeni, composti forti e dall'odore gradevole costruiti su subunità isopreniche e talvolta acidi resinici. Rosin è una resina solida che si ottiene riscaldando ed evaporando i composti volatili a base di terpeni in resina fresca [21]. Anche la gomma naturale (*cis* −1,4-poliisoprene) (figura 4.7) è composta da catene di poliisoprene, ottenute dal lattice dell'albero della gomma brasiliano. Di seguito vengono esaminati terpeni, colofonia e gomma naturale per l'uso in resine epossidiche a base biologica.

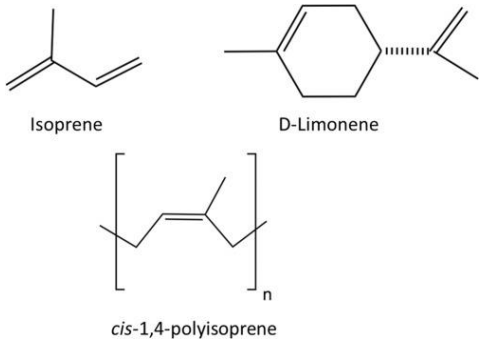


Figura 4.7. Strutture di isoprene (principale unità ripetitiva dei terpeni), D -limonene e cis -1,4-poliisoprene (principale costituente della gomma naturale) [21].

4.5.1 Terpeni

I terpeni sono molecole naturali a base di isoprene. Presentano forti odori e sapori e per questo sono utilizzati nell'industria degli aromi. I composti terpenici vengono classificati in base alle unità isopreniche presenti (figura 4.7): emiterpeni (un singolo isoprene), monoterpeni (due isopreni), sesquiterpeni (tre isopreni), diterpeni (quattro isopreni), ecc.

La resina epossidica di tipo estere terpene-maleico (TME) è stata sintetizzata dalla trementina e utilizzata per preparare un rivestimento composito reticolato di poliuretano/resina epossidica in uno studio del 2014 [21]. Il composto ottenuto si presentava trasparente, flessibile, con una buona stabilità termica e con buone proprietà antivegetative; questi fattori lo rendono una buona alternativa ai rivestimenti attuali. Inoltre, il TME e una dispersione acquosa di TME (WTME) sono stati curati e valutati in un altro studio [21] come alternative a base biologica alle resine epossidiche a base di BPA. Tuttavia, le resine ottenute, non presentavano delle proprietà meccaniche adeguate e comparabili con le resine a base BPA. Successivamente sono stati

incorporati dei nanowhisker di cellulosa (CNW) con i WTME per realizzare nanocompositi termoindurenti polimerizzati con un agente indurente amminico alifatico modificato [21]. L'incorporazione dell'8% in peso di CNW nella matrice WTME ha portato a un modulo di Young da 295,6 a 800,1 MPa e resistenza alla trazione del reticolo da 7,08 a 15,2 MPa [21]. Quindi è possibile affermare che sono stati creati termoindurenti stabili derivanti da fonti rinnovabili.

4.5.2 Colofonia

La colofonia, abbondante risorsa naturale derivata da pini e conifere o ricavata dagli scarti delle industrie della cellulosa e della carta. È una miscela complessa di acidi di colofonia ad alto peso molecolare e alcuni materiali neutri. Presenta un anello fenanterico rigido e questo l'ha resa un a sostanza interessante per la produzione di polimeri [21].
In uno studio del 2015 [21], i derivati della colofonia sono stati epossidati e quindi polimerizzati con un reticolante a base di colofonia, per produrre polimeri con proprietà paragonabili a quelle delle resine bisfenolo-A diglicidil etere (DGEBA) commerciali [21]; pertanto, la colofonia e i suoi oligomeri potrebbero essere utilizzati a livello industriale per la produzione di materiali verdi.

4.5.3 Gomma naturale

La gomma naturale è uno dei polimeri naturali più importanti, in quanto la società moderna dipende fortemente da essa. Numerose sono le applicazioni in cui viene utilizzata, come ad esempio; cementi, adesivi, pneumatici e isolanti. La gomma naturale epossidata è una gomma modificata che viene commercializzata con vari gradi di epossidazione in questo modo può essere sfruttata anche in applicazione in cui vengono usati i compositi polimerici e i polimeri verdi avanzati.
In uno studio del 2015 di Muhammad et al, [21] la matrice di materiali compositi ibrido epossidici vetro/kenaf è stata prodotta utilizzando come indurente la gomma naturale epossidica liquida (LENR). In questo modo, sono state migliorate le proprietà meccaniche dei compositi epossidici rinforzati con fibre. La resistenza all'impatto è migliorata del 40% e la resistenza a flessione del 13%, il modulo di flessione del 15% con l'aggiunta della gomma naturale. Da questo studio possiamo dedurre che un mix di fibre sintetiche e naturali con l'aggiunta di LENR può essere utilizzato per applicazioni commerciali.

4.6 Lignina e derivati della lignina

La lignina è un polimero naturale molto abbondante con funzionalità aromatiche (figura 4.8) che fornisce supporto e rigidità alle piante. Essa occupa dal 15 al 40% del peso secco delle

piante terrestri e viene scartata nei processi di produzione della carta in quanto ne diminuirebbe la qualità.

Viene invece utilizzata come carburante di bassa qualità, ed è evidente il grande potenziale che questo prodotto presenta per essere ampiamente utilizzato nell'industria dei polimeri; rinnovabile, disponibile in grandi quantità e con una struttura aromatica [21].

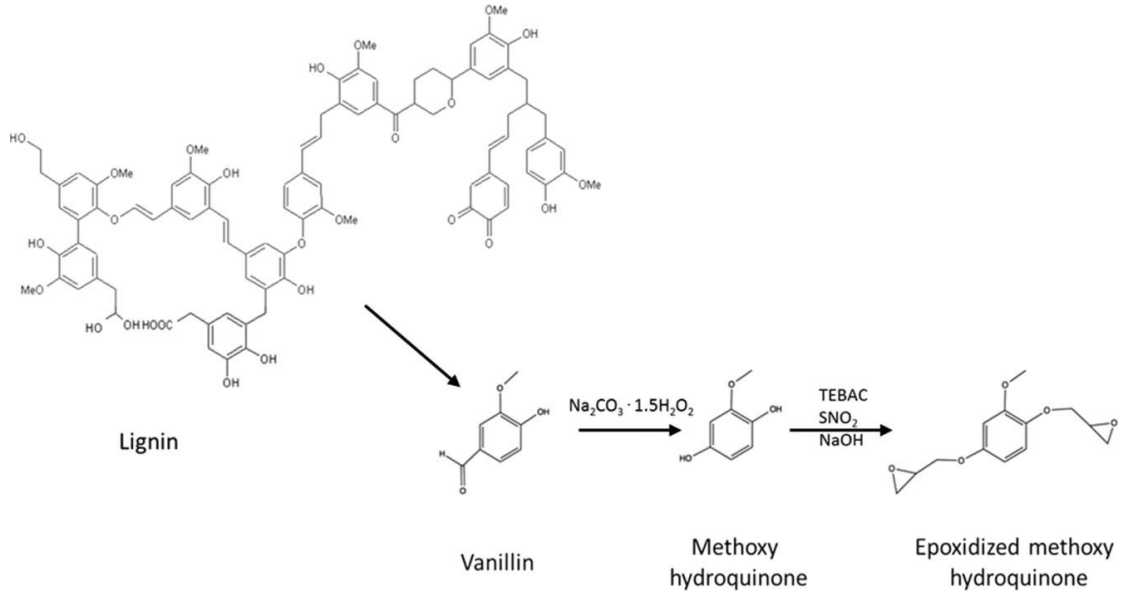


Figura 4.8 Schema processo di epossidazione della lignina. Che viene depolimerizzata in vanillina (in basso a sinistra). La vanillina può essere trasformata in metossi idrochinone, (in basso al centro), tramite una reazione di ossidazione che coinvolge percarbonato di sodio (Na 2 CO3 1,5 H 2 O 2). Il metossiidrochinone può quindi essere epossidato (in basso a destra) [21].

Molto importanti sono i metodi utilizzati per separare e lavorare la lignina in quanto da essi dipendono gli usi che si possono fare con questo prodotto. La lignina per applicazioni polimeriche può essere ottenuta da qualsiasi tipo di piante sulla terraferma. Uno studio di Asada et al. [21] ha testato resine epossidiche derivanti da lignina estratta da tre piante differenti: cedro, eucalipto e bambù, al fine di verificare se questi polimeri possano essere utilizzati nei circuiti stampati.

Resine a base di lignina sono state polimerizzate usando un indurente a base di lignina, così facendo si è ottenuto un polimero quasi completamente a base di lignina [9]. Il polimero ottenuto è stato confrontato con DGBA indurito con l'indurente a base di lignina. Il polimero a base di lignina presenta delle temperature di decomposizione leggermente inferiori rispetto alla resina DGBA variando da 259 a 336 °C per la resina epossidica a base di lignina e da 315 a 378 °C per la resina polimerizzata a base di DGEBA [21].

Un altro studio, [21] invece, ha messo a confronto due agenti indurenti diversi utilizzati per la produzione di resine epossidiche derivanti dalla lignina ovvero il, 4,4-diaminodifenilmetano (DDM) e dietilenetriamina (DETA). Sono state studiate le energie di attivazione complessive dei sistemi e si è scoperto che, le resine polimerizzate con DETA avevano energie superiori a quelle di DDM, ciò significa che, in questo caso, l'ammina aromatica ha un'attività migliore dell'ammina alifatica. Le resine con indurente DDM presentano temperature di decomposizione maggiori rispetto alle resine contenenti l'indurente DETA; tuttavia, entrambe le resine presentano una stabilità termica paragonabili alle resine derivanti dal petrolio.

4.7. Esempio di materiale totalmente bio

4.7.1 Materiale utilizzato e metodi di produzione

Lo studio preso ad esempio, [22] aveva l'obbiettivo di studiare e migliorare le proprietà delle fibre di sisal e produrre un materiale composito a basso costo completamente a base naturale; Utilizzando per la matrice delle resine a base di amido e proteine derivate da rifiuti agroindustriali e come parte di rinforzo fibre di sisal modificate. Le fibre di sial sono un'ottima scelta in quanto sono poco costose, molto abbondanti, presentano un alto contenuto di cellulosa e una buona resistenza alla trazione specifica. Come fase di rinforzo sono state utilizzate rispettivamente fibre di sisal non trattate e trattate chimicamente e termicamente. Come matrice, sono state utilizzate resine di karanja (KP) e amido di mango (MS). I compositi sono stati prodotti utilizzando processi di laminazione manuale e pressatura a caldo [22].

Come già accennato, le fibre di sisal sono state modificate sfruttando un trattamento chimico e poi un trattamento termico; entrambi i trattamenti sono stati eseguiti con una tensione costante. La figura 4.9 mostra la vasca di plexiglas in cui è stato effettuato il trattamento chimico sulle fibre, le quali sono state immerse in una soluzione di NaOH a temperatura ambiente, alle fibre è stata applicata una tensione di 50g/fibra per due ore, terminate le quali le fibre sono state sottoposte al trattamento termico. Sempre con la stessa tensione applicata sono state essiccata a 140°C in un forno a circolazione d'aria per circa un'ora. Prima della loro caratterizzazione le fibre modificate sono state condizionate a 21°C e 65% di umidità per 24 ore [22].

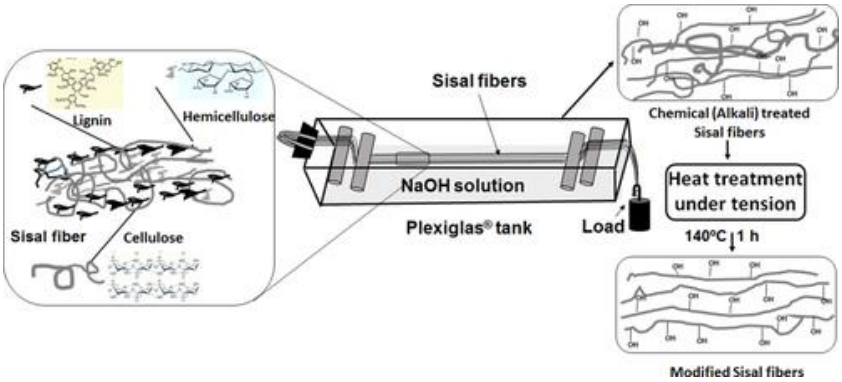


Figura 4.9. Schema del trattamento chimico e termico delle fibre di sisal [22].

I compositi con fibre di sisal sono stati indicati come compositi Sisal-KP, i compositi con matrice derivante dai semi di mango (MS), i compositi rinforzati con fibre di sisal sono stati indicati come compositi Sisal-MS, mentre i compositi KP rinforzati con fibre di sisal modificate sono stati indicati come compositi Sisal-KP modificati, i compositi MS rinforzati con fibre di sisal modificate sono indicati come compositi Sisal-MS modificati [22].

In figura 4.10 è riportato il modello XRD delle fibre di sisal modificate e non modificate. Si possono notare due ampi picchi sia nelle fibre trattate che in quelle non trattate a circa 15,0° e 22,0°, che possono essere assegnati a (110) e (220) piani cristallini di cellulosa [22]. Questo significa che sia il trattamento chimico che quello termico aumentano l'indice di cristallinità delle fibre. Nello specifico, la mercerizzazione ha ridotto la percentuale di lignina amorfa; grazie a questo processo si ha un aumento di cristallinità che passa dal 64 al 73%. Un miglioramento della cristallinità si rispecchia in un aumento nelle proprietà a trazione come resistenza e modulo delle fibre modificate. Le fibre non modificate presentano un picco acuto a 24,5° il quale può essere attribuito a impurità inorganiche come silice o carbonato di calcio. Tuttavia, questo picco non è più presente dopo la modifica, il che indica una maggiore purezza delle fibre di sisal. Il trattamento di mercerizzazione viene utilizzato proprio per aumentare la purezza del prodotto andando ad eliminare impurità organiche come possono essere l'emicellulosa e la lignina [22].

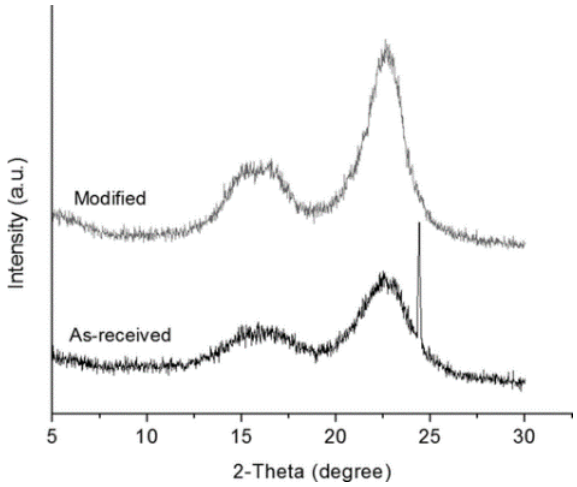


Figura 4.10. *Modelli XRD di fibre di sisal modificate e non modificate [22].*

La figura 4.11 mostra le micrografie SEM di fibre di sisal modificate e non modificate, con due diversi ingrandimenti. La figura 4.11a mostra le fibre non trattate, esse presentano una superficie liscia rispetto a quella più ruvida delle fibre trattate (figura 4.11b). La superficie tipica delle fibre modificate si presenta rugosa in quanto la mercerizzazione in NaOH rimuove le impurità e dissolve la parete cellulare primaria provocando inoltre un rigonfiamento. Una superficie rugosa è sinonimo di maggiore superficie specifica e quindi presenta un migliore legame meccanico con la resina.

La soluzione di NaOH rimuove le impurità e lascia esposte sulla superficie i gruppi idrossilici sulle molecole di cellulosa, i quali forniscono un ulteriore opportunità per migliorare il legame con la matrice attraverso i legami idrogeno. Sia i gruppi ossidrile che la rugosità superficiale, quindi, migliorano la resistenza al taglio del composito e aumentano il modulo di Young [22].

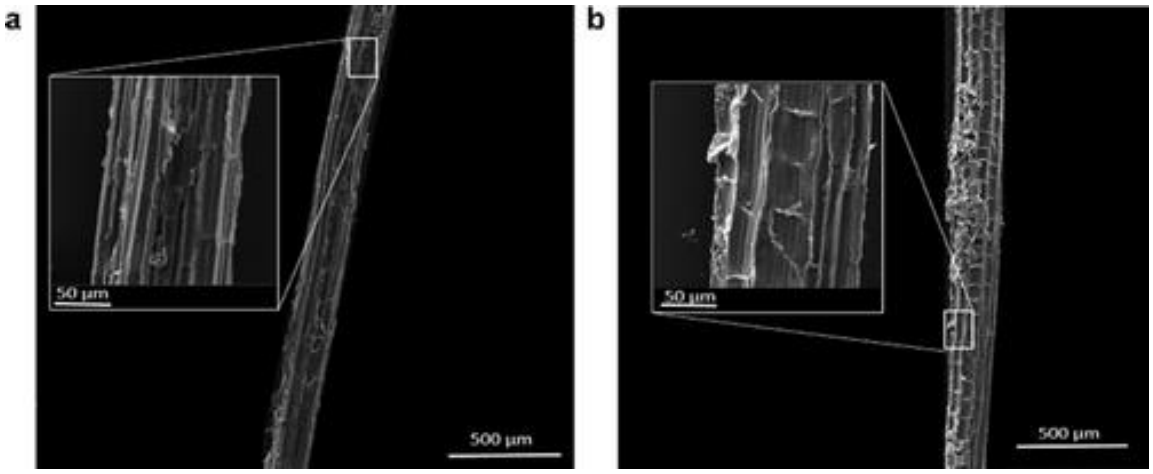


Figura 4.11. Micrografie SEM di (a) fibre non modificate e (b) fibre di sisal modificate [22].

Nella tabella 4.2 sono riportati i risultati delle prove di trazione delle fibre di sisal modificate e non modificate. Come si evince dalla tabella, le fibre trattate presentano un miglioramento del 200% del modulo di Young, la resistenza a trazione migliora del 50% circa, invece, la deformazione a frattura è diminuita di circa il 50%. Questi miglioramenti sono dovuti all'aumento del contenuto di cellulosa che dona maggior resistenza al componente. Tuttavia, a causa della non uniformità dei diametri delle fibre di sisal, è stata osservata un'elevata variabilità nella resistenza alla trazione di queste ultime.

Campioni	Modulo di Young (GPa)	Resistenza alla trazione (MPa)	Ceppo di frattura (%)
Fibre di sisal come ricevute	5,5 ± 1,2	305 ± 57	6,6 ± 0,6
Fibre di sisal modificate	16,7 ± 3,0	459 ± 74	3,1 ± 0,7

Tabella 4.2. Proprietà di trazione delle fibre di sisal modificate e non modificate [22].

4.7.2 Proprietà dei compositi sisal-KP e sisal-MS

La frazione di volume di fibre è stata mantenuta costante in tutti i compositi sia con matrice di KP che quelli con matrice di MS sia in quelli dove sono state utilizzate le fibre modificate che quelli con fibre non modificate [22]. Nella tabella 4.3 sono riportati i risultati delle prove di trazione dei quattro diversi materiali compositi. Come si evince dalla tabella, i compositi con

fibre modificate mostrano moduli di Young notevolmente superiori rispetto agli altri. La resistenza alla trazione, il modulo di Young e la deformazione alla frattura dei compositi sisal-MS con fibre non modificate son rispettivamente di 102,0 MPa, 4,6 GPa e 3,3%. I compositi sisal-MS modificati hanno mostrato miglioramenti significativi del 55% nella resistenza a trazione (oltre 158 MPa) e poco più del 75% nel modulo di Young (8,1 Gpa) insieme a una piccola diminuzione del 12% (2,9%) nella deformazione a frattura [22]. Come già accennato, il miglioramento delle proprietà di trazione è dato dall'aumento di contenuto di cellulosa e da una maggiore rugosità superficiale delle fibre. Osservando i valori della tabella 4.3 si evince anche che i compositi sisal-MS presentano dei valori superiori di resistenza alla trazione rispetto ai compositi sisal-K; questo probabilmente è dovuto ad un miglior legame amido-fibra rispetto al legame proteina-fibra, in quanto amido e cellulosa presentano una maggior somiglianza chimica, permettendo così la formazione di un legame più forte [22]. Sempre analizzando la tabella si nota che ci sono discrepanze tra i valori attesi e i valori sperimentali, ciò può essere dovuto a dei difetti sperimentali, come ad esempio: la formazione di vuoti o difetti di altro tipo che si formano durante la fabbricazione del composito.

Esemplari compositi	Modulo di Young (GPa)	Resistenza alla trazione (MPa)	Ceppo di frattura (%)
As-ricevuto Sisal-KP	3.1 (1.2)	110.8 (14.2)[a]	6.1 (1.0)
Sisal-KP modificato	5,8 (0,8)	152,8 (12,8)	3,8 (0,9)
As-ricevuto Sisal-MS	4.6 (1.4)	101.7 (10.3)	3,3 (0,5)
Sisal-MS modificato	8,1 (0,5)	158.1 (12.6)	2,9 (0,3)
KP [29]	0,4 (0,07)	10,8 (0,6)	31.5 (6.7)
SM [22]	0,3 (0,06)	3,5 (0,06)	1,3 (0,05)
As-ricevuto Sisal-KP (previsto) [b]	3.2	172.6	—
Sisal-KP modificato (previsto)	9.4	257.3	—
Come ricevuto Sisal-MS (previsto)	3.2	169.3	—
Sisal-MS modificato (previsto)	9.3	254.0	—

a: valori tra parentesi sono le deviazioni standard

b: valori attesi basati su compositi con il 55% di fase di rinforzo.

Tabella 4.3. Proprietà di trazione dei compositi KP, MS, Sisal-KP e Sisal-MS [22].

Nel complesso, la maggior parte delle proprietà dei compositi contenenti fibre modificate sono nettamente superiori rispetto ai compositi con fibre non modificate. Quindi il miglioramento è totalmente attribuibile al trattamento chimico e fisico a cui le fibre sono state sottoposte. Anche

tenendo conto dei processi di modifica il costo dei compositi a base biologica resta estremamente basso in quanto le resine derivano da agro-rifiuti.

In figura 4.12 sono riportate le immagini SEM delle superfici di frattura dei quattro compositi in direzione longitudinale dopo le prove di trazione. La figura 4.12° e 4.12c raffigurano il composito con fibre di sisal non modificate; si può notare come le lunghezze di estrazione delle fibre siano maggiori rispetto a quelle dei compositi con fibre modificate (figura 4.12b e4.12d). Analizzando meglio i compositi con fibre modificate si nota che, anche dopo la frattura sembra che la matrice riesca a tenere insieme le fibre.

Come già accennato sopra, fattori come la rugosità superficiale e la presenza di gruppi idrossilici sulla superficie delle fibre modificate migliorano l'adesione fibra- matrice. In questo modo, i compositi mostrano una maggiore resistenza alla trazione e un modulo di Young più elevato rispetto ai compositi con fibre non modificate [22].

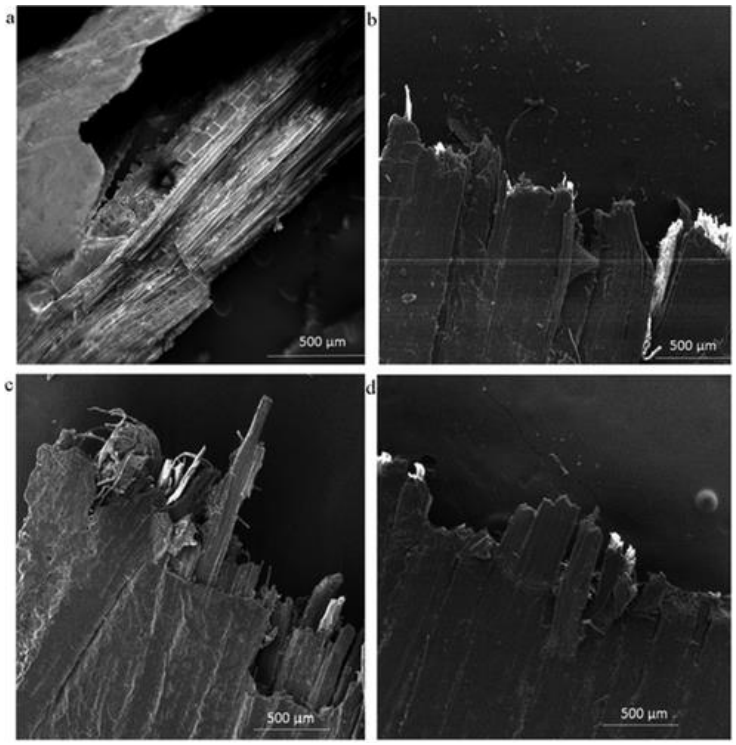


Figura 4.12. Micrografie SEM delle superfici di frattura di: (a) composito sisal-KP con fibre non trattate, (b) composito sisal-KP con fibre modificate, (c) composito sisal-MS con fibre non trattate e (d) compositi sisal-MS con fibre trattate [22].

Questo studio ha quindi dimostrato come sia possibile migliorare le proprietà delle fibre di sisal con trattamenti chimici e fisici. Le fibre modificate mostrano migliori proprietà sia con le resine a base di amido che con quella a base di proteine [22]. Inoltre, il basso costo delle materie prime, e delle tecniche di lavorazione rende questi compositi oltre che rispettosi per l'ambiente anche competitivi con altri compositi a base sintetica.

Perché un materiale sia classificabile come rispettoso per l'ambiente deve essere creato da fonti biologiche e prodotto in modo sostenibile. Le fonti per materiali biologici più esplorate al momento sembrano essere lignina, furanili e oli vegetali, Questi ultimi, in particolar modo l'olio di lino e di soia una volta epossidati si rivelano eccellenti monomeri biologici da cui si possono ottenere polimeri con ottime proprietà termomeccaniche.

Il più grande ostacolo nella lavorazione di materiali naturali è la sintesi dei monomeri naturali; i composti naturali infatti presentano una natura molto complessa e multifunzionale che ne rende difficile la lavorazione; per questo motivo la ricerca è fondamentale, al fine di trovare nuove tecnologie di produzione e di lavorazione.

5 PARTE SPERIMENTALE: COMPOSITI CON RINFORZO IN LINO

Con il processo di infusione sottovuoto sono stati prodotti materiali compositi con rinforzo in tessuto di lino e matrice di tre resine differenti, rispettivamente: resina epossidica, bioresina e resina termoplastica. Tre piastre sono state prodotte a temperatura e umidità di laboratorio, altre tre invece, sono state prodotte con un trattamento termico aggiuntivo. Infatti, è stato fatto il vuoto in forno in modo tale da assicurarsi di avere un tessuto di lino completamente secco. Quindi si sono effettuate prove di trazione e di flessione a tre punti sui provini ricavati dalle piastre.

5.1 Materiali

Per produrre le piastre di materiale composito è stato utilizzato un tessuto di lino twill 2x2 (FLAXDRY-BL200 di Eco-Technilin) [23] come fase di rinforzo. Mentre per le matrici si sono utilizzati rispettivamente:

- una bioresina epossidica (IB2) con un contenuto di derivazione vegetale di circa il 31%,
- una resina epossidica (IN2) per infusione standard,
- una resina acrilica termoplastica (Elium)

5.1.1 Fibre di lino

Oltre ad essere una fibra ecosostenibile, la fibra di lino presenta anche eccellenti proprietà di smorzamento delle vibrazioni e isolamento acustico. È adatto per la maggior parte dei processi di laminazione, tra cui la posa a mano, il confezionamento sottovuoto e l'infusione di resina. L'interesse sul rinforzo in lino è diventato sempre maggiore negli ultimi anni in quanto si cerca di porre sempre più attenzione sulla sostenibilità ambientale [23]. Nelle tabelle che seguono (tabella 5.1 e 5.2) sono riportate le proprietà del tessuto di lino utilizzato.

MECHANICAL PROPERTIES OF WOVEN FABRIC COMPOSITE VF (%)	TENSION 41 ±	FLEXURAL 41 ±
Density (g/cm³)	1.27 ±	1.27 ±
Modulus in warp direction (GPa)	E1= 11.2 ± (1) E2= ± (2)	E1= 9.4 ± (1) E2= N/C ± (2)
Modulus in weft direction (GPa)	E1= N/C ± (1) E2= ± (2)	E1= N/C ± (1) E2= ± (2)
Strength in warp (MPa)	100 ±	106 ±
Strength in weft (MPa)	N/C ±	N/C ±
Failure strain in warp (%)	1.2 ±	1.68 ±
Failure strain in weft (%)	N/C ±	N/C ±
Standards	ISO 527	SO 14125

Tabella 5.1. Proprietà meccaniche del tessuto di lino [23].

Property	Unit	Standard	Value
COMPOSITION *Reinforcing fiber : Flax X Hemp □*	VOL %		100 ±
AREAL WEIGHT	g / m²	ISO 3801	222.1 ±
*AREAL VOLUME **	mm³ / mm²	Calculation	0.153 ±
THICKNESS	mm	ISO 5084	0.225 ±
WEAVE STYLE			Twill 2/2
YARNS / CM	(warp)	ISO 4602	10.2 ±
PICKS CM	(weft yarns)	ISO 4602	10.1 ±
WEIGHT DISTRIBUTION	%		weft : 49.8 ± warp : 50.2 ±
STANDARD WIDTH	cm	ISO 5025	103 ±

Tabella 5.2. Proprietà del tessuto [23].

Il tessuto di lino, prima di essere utilizzato come fase di rinforzo è stato esaminato al SEM. Analizzando le immagini riportate possiamo notare come il tessuto non presenti delle geometrie perfette e regolari tipiche invece delle fibre sintetiche. In questo caso, le fibre presentano dimensioni non uniformi, caratteristica tipica delle fibre naturali, all'interno dello stesso tessuto possiamo infatti individuare delle fibre con un diametro maggiore di altre (figura 5.1).

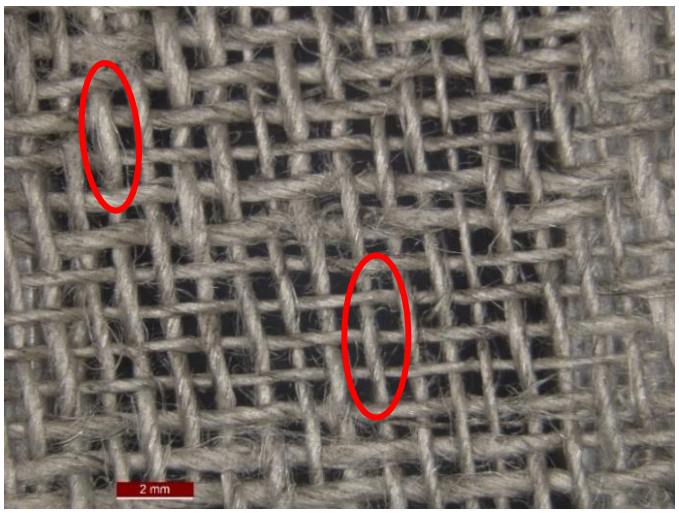


Figura 5.1. Immagine al SEM del tessuto di lino.

Come si evince meglio dalla figura 5.2 le fibre che compongo il tessuto sono un insieme di singole fibre (figura 5.2) di lino, si può infatti notare che il tessuto si presenta molto sfilacciato (figura 5.2).

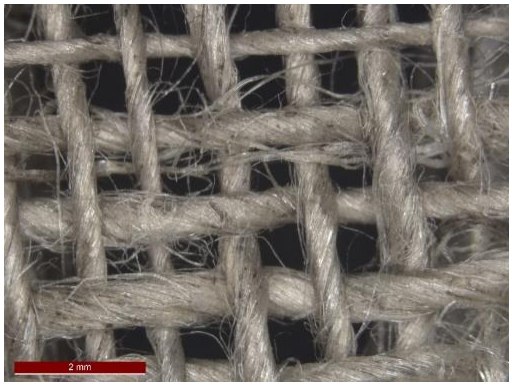


Figura 5.2. Immagine SEM tessuto di lino sezione di trama e ordito.

Figura 5.3. Immagine SEM singola fibra di tessuto di lino.

Dato che, come visto in letteratura, la fibra di lino è fortemente igroscopica, sono stati effettuati degli studi preliminari sul tessuto di lino utilizzato.
Sono stati studiati 5 campioni di tessuto, ognuno dei quali è stato inserito in forno a 60°C; il campione 1 è stato trattato per un'ora, il campione 2 per due ore, il campione 3 per tre ore, il campione 4 per quattro ore e il campione 5 per cinque ore, tutti alla stessa temperatura. Al termine del tempo prestabilito, ogni campione è stato estratto e pesato immediatamente per poi essere successivamente pesato ad intervalli regolari. In questo modo è stato possibile capire che il tessuto riassorbiva umidità troppo velocemente.

Come si evince dalla figura 5.4, nei primi dieci minuti dopo l'estrazione dal forno il peso normalizzato del lino passa dal 0,94 a 0,97; questo permette di capire che per quanto l'infusione sottovuoto possa essere effettuata velocemente il tessuto assorbe umidità anche nei primi minuti fuori dal forno. Per questo motivo si è deciso di creare il vuoto in forno.

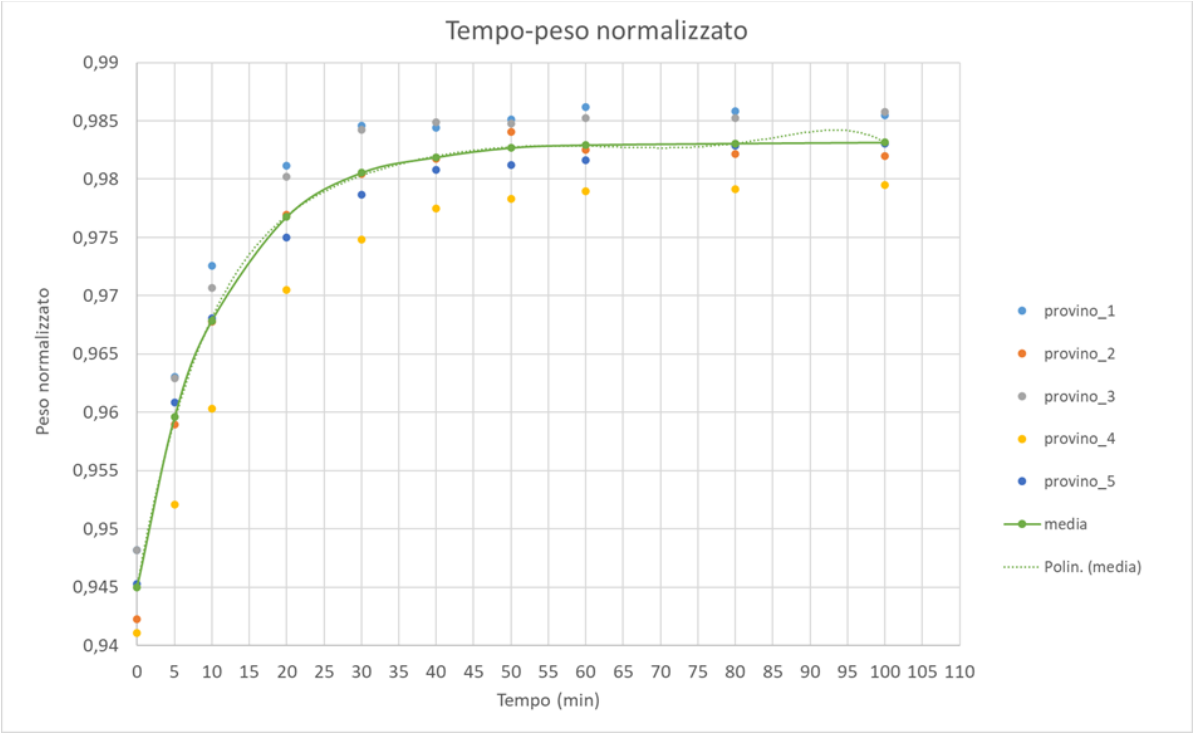


Figura 5.4. Grafico tempo-peso normalizzato provini di lino trattati a 60°C.

5.1.2 Bioresina epossidica

IB2 è una bioresina epossidica, si presenta trasparente e con bassi valori di viscosità. È composta per il 31% da carbonio a base biologica [23], in questo modo, riesce a diminuire l'impatto ambientale senza però compromettere le prestazioni meccaniche. Quando la bioresina viene accoppiata ad una fase di rinforzo naturale, come in questo caso, l'impatto ambientale del composito finito diminuisce drasticamente.

Questo tipo di resina presenta le stesse sostanze chimiche delle resine epossidiche tradizionali, semplicemente, a differenza delle altre resine, in questo caso le sostanze chimiche derivano da fonti vegetali. Ad esempio, un componente chiave della resina epossidica, l'epicloridrina, invece di essere ottenuta dal propilene a base di petrolio si ottiene dal glicerolo a base vegetale. Inoltre, le materie prime utilizzate per la produzione di questa bio resina sono co-prodotti o prodotti di scarto di altri processi industriali, ciò significa che non sono in concorrenza con le fonti alimentari [23].

Ulteriori informazioni chiave della resina:

- IB2 è quasi inodore.
- è consigliabile utilizzarla a temperatura ambiente 20-25°C, ma può essere utilizzata in un intervallo che va dai 15 ai 30°C, in questo caso il pot-life e il tempo di polimerizzazione ne risentirebbero,
- il rapporto tra resina e indurente è di 100:22 in peso,
- il pot life di 500 g a 20 °C è di 85 minuti, questo tempo può diminuire in caso la temperatura sia superiore ai 20°C o in base alle dimensioni del lotto,
- la resina si riscalderà durante la polimerizzazione,
- a 20°C il tempo di gelificazione tipico è di circa 7 ore, mentre quello di sformatura è di 35,5 ore.

Nella tabella 5.3 e 5.4 sono riportate ulteriori informazioni e proprietà della resina.

Colore	Chiaro	
Chimica/Materiale	epossidico	
Viscosità	185	mPa.s
Marca	Compositi facili	
Stabilità ai raggi UV	Molto bene	
Contenuto di carbonio a base biologica	38	%
Data di scadenza	24	Mesi

Tabella 5.3. Informazioni del prodotto [23].

Allungamento a rottura	5.3	%
Resistenza alla compressione	87	MPa
Insorgenza Tg (DMA)	85	°C
Resistenza alla flessione	107	MPa
Resistenza al taglio interlaminare	42	MPa
Modulo a flessione	2.78	GPa
Temperatura massima di servizio	85	°C
Resistenza all'impatto	86	kJ/m2

Flessibilità	Duro / Rigido	
Resistenza alla trazione	65	MPa
Modulo di tensione	2.79	GPa

Tabella 5.4. Proprietà meccaniche polimerizzate [23].

5.1.3 Resina epossidica

IN2 è la resina per infusione epossidica standard. Si presenta trasparente, con una viscosità bassa, stabile ai raggi UV e con eccellenti proprietà meccaniche. Tipicamente utilizzata con rinforzi ad alte prestazioni come fibra di carbonio e Kevlar. Questa resina è stata specificamente formulata per l'uso nella produzione di compositi per infusione di resina, essa infatti grazie alla sua viscosità molto bassa è in grado di infondere rapidamente attraverso una gamma di rinforzi [23].

Ulteriori informazioni chiave della resina:

- Il rapporto resina e indurente è di 100:30,
- mescolare accuratamente a mano per circa 2 minuti,
- pot life con indurente veloce è di 9-14 minuti, mentre il pot life in caso si usi l'indurente lento (come nel nostro caso) è di 80-100 min,
- la resina si riscalderà durante la polimerizzazione,
- per temperature di 25°C si ha polimerizzazione in 6-8 ore con l'indurente fast, mentre in caso si usi l'indurente slow la polimerizzazione avviene in circa 18-24 ore,

Nelle tabelle seguenti (tabella 5.5 e 5.6) sono riportati i paramenti base della resina epossidica.

Temperatura massima di servizio	73	°C
Durezza	86 (Difficile)	riva D
Flessibilità	Duro / Rigido	
Resistenza alla trazione	63,5 - 73,5	MPa
Resistenza alla flessione	112 - 124	MPa
Modulo a flessione	3150 - 3550	GPa
Allungamento a rottura	6.0 - 8.0	%
Insorgenza Tg (DMA)	92 - 98	°C

Tabella5.5. Proprietà meccaniche [23].

Colore	Chiaro	
Chimica/Materiale	epossidico	
Viscosità	325	mPa.s
Stabilità ai raggi UV	Molto bene	
Marca	Compositi facili	

Tabella 5.6. Informazioni del prodotto [23].

5.1.4 Resina termoplastica

Elium è una resina termoplastica di Arkema formata da un polimero a base acrilica diluito in una miscela di monomeri reattivi con additivi di lavorazione che lo rendono molto fluido. Le proprietà meccaniche di compositi con Elium sono simili a quelle dei compositi epossidici ma in aggiunta presentano: elevata resistenza agli urti, post-termoformabilità, riciclabilità e possibilità di assemblaggio dei materiali [24].

Shore D hardness	85 – 90		ISO 868
Coefficient of linear expansion	0.065	mm/m/°C	ISO 2155-1
Fracture toughness stress intensity, K_{1C}	1.2	$MPa.m^{0.5}$	ISO 13586
Elongation at break	2.8	%	ISO 527
Flexural strength	111	MPa	ISO 178
Flexural modulus	2.91	GPa	ISO 178
Tensile strength	66	MPa	ISO 527
Tensile modulus	3.17	GPa	ISO 527
Compression strength	116	MPa	ISO 14126
Compression modulus	3.83	GPa	ISO 14126

Tabella5.7. Proprietà della resina polimerizzata [24].

5.2 Preparazione del composito

È stato utilizzato il metodo di infusione sottovuoto, per produrre sei piastre utilizzando per ognuna quattro layers di tessuto di lino (figura 5.5). I layers di lino sono stati sottoposti ad un pretrattamento termico (una notte in forno a 60°C), per eliminare eventuale umidità al loro

interno. I layers sono stati pesati prima e dopo il pretrattamento termico, è stata valutata una perdita di peso di circa il 5%.

Figura 5.5. Layer di lino.

Come matrice, invece, sono state utilizzate le tre diverse resine citate sopra con i rispettivi indurenti, tutte le resine prima dell'infusione sono state sottoposte ad un processo di degasaggio per quattro minuti (figura 5.6).

Altre piastre sono state prodotte utilizzando gli stessi materiali e metodi già citati ma con l'aggiunta di un ulteriore trattamento termico. Infatti, dato che, le fibre di lino sono fortemente igroscopiche per assicurarsi di lavorare con il tessuto di lino totalmente secco, una volta effettuato il vuoto la piastra è stata inserita in forno a 60°C per un'ora e mezza; terminata la quale è stato effettuato nuovamente il vuoto in forno per allontanare eventuale umidità assorbita dalle fibre. Quindi, la piastra è stata estratta dal forno e una volta raffreddata si è effettuata l'infusione.

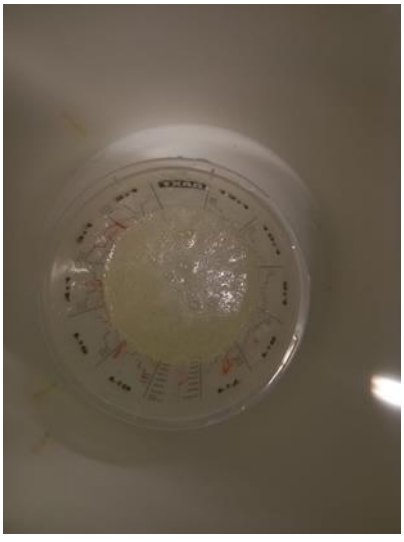


Figura 5.6. Resina sottoposta al degasaggio prima dell'infusione.

A polimerizzazione terminata le piastre sono state inserite in forno per la cura a temperature di 80°C per un'ora per le piastre contenenti Elium e la bioresina IB2 e a 100°C per tre ore per le piastre con resina epossidica IN2.

Tutte le sei piastra una volta sottoposte al trattamento di cura, sono state tagliate (figura 5.7 a e 5.7 b) in provini utili per le prove di trazione flessione a tre punti.

Figura 5.7 a e b. Intaglio dei provini secondo normativa.

Per il processo di infusione sottovuoto è stato posizionato su una lastra di vetro il tape secondo le dimensioni della piastra finale; quindi, si è ricoperta la zona interessata con della cera distaccante (per permettere il distacco della piastra di composito dal vetro una volta terminata la polimerizzazione) (figura 5.8).

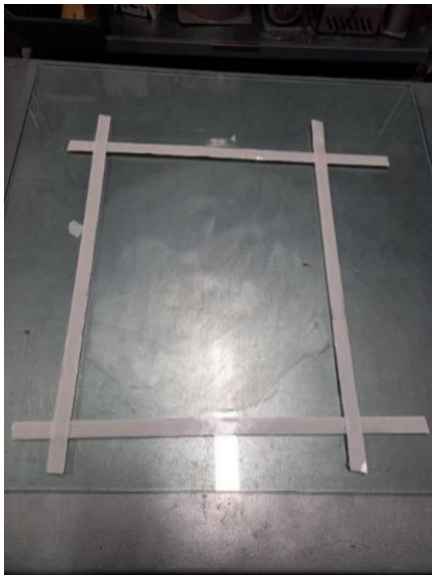


Figura5.8. Posizionamento del tape e della cera sul supporto di vetro.

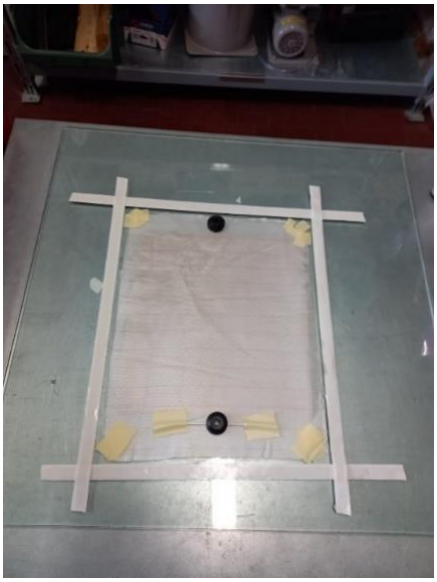


Figura 5.9. Preparazione della piastra per l'inusione sottovuoto.

Sono stati posizionati i 4 layers di lino, il peelply e la rete drenante ed è stato fissato il tutto con dello scotch. A questo punto è stata inserita la spirale drenante con la valvola in entrata e la valvola in uscita (figura 5.9) ed è stato fatto aderire il sacco di nylon al tape. Una volta posizionato il sacco si sono effettuate due incisioni rispettivamente sulla valvola di ingresso e di uscita dove sono stati inseriti i tubi (figura 5.10); il tubo in ingresso permetterà l'infusione della resina mentre quello di uscita viene collegato ad una pompa per effettuare il vuoto.

Una volta che è stato effettuato il vuoto, e verificato che non ci fossero perdite, è stata fatta l'infusione (figura 5.11).

Figura 5.10. Posizionamento del sacco di nylon, dei tubi in ingresso e in uscita e collegamento con la pompa per il vuoto.

Figura 5.11. Piastra ad infusione avvenuta.

5.3 Prove meccaniche

5.3.1 Prove a flessione

Utilizzando un sistema di carico a tre punti secondo la designazione D790 – 10 [25] sono stati testati 6 provini per ogni tipo di piastra ottenuta come mostrato in figura 5.12.

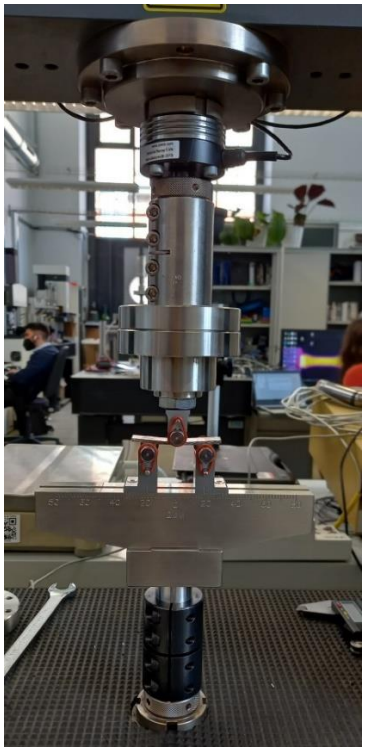


Figura 5.12. Macchinario per prova di flessione a tre punti con provino.

In questo metodo, la barra di sezione rettangolare poggia su due supporti e viene caricata per mezzo di una testata di carico a metà tra i supporti. È stato utilizzato un rapporto, secondo normativa, tra campata e profondità del supporto di 16:1 [25] ovvero di 38,1 mm nel nostro caso specifico. Il campione viene deviato fino a quando la perdita di carico non raggiunge l'80%. È stata calcolata la velocità del movimento della traversa utilizzando la formula riportata sotto, nel nostro caso per le prove è stata utilizzata una velocità di 1 mm/min [25].

$$R = 5\ ZL\ 2\ /6d$$

Dove:

R = velocità testata di carico (mm/min),

L = support span (mm),

d = spessore del provino (mm),

Z = velocità di deformazione della fibra, nel nostro caso è pari a 0.01(mm/min).

Si sono allineati quindi la testa di carico e i supporti in modo che gli assi delle superfici cilindriche siano paralleli e la testa di carico si trovi a metà strada tra i supporti. A questo punto si è posizionato il provino sui supporti facendo attenzione che l'asse lungo del provino fosse perpendicolare al naso di carico e ai supporti [25].

Una volta ottenuti i dati dalle prove di flessione, utilizzando la formula riportata sotto è stata valutata la sollecitazione a flessione di tutti i provini [25].

$$\sigma f = 3PL/2bd2$$

Dove:

σf = sollecitazione a flessione (MPa),

P = carico in un dato punto della curva carico-deformazione (N),

L = support span, (mm),

b = larghezza del provino, (mm),

d = spessore del provino, (mm).

Si è anche potuto calcolare la deformazione a flessione per ogni provino testato utilizzando la formula [13]:

$$\epsilon f = 6Dd/L2$$

Dove:

ϵf = deformazione a flessione, (mm/mm),

D = deflessione massima, (mm),

L = support span, (mm),

d = spessore del provino (mm)

Sono quindi stati creati dei grafici stress-strain per ogni provino sottoposto alla prova e utilizzando una linea di tendenza lineare è stato ricavato il modulo a flessione che equivale al coefficiente angolare della curva sforzo-deformazione. Sono quindi stati confrontati i valori ottenuti dei compositi sottoposti al trattamento termico e quelli non trattati

5.3.1.1 Risultati

Come si può evincere dai grafici (figura 5.13 a, 5.13b, 5.13c), lo stress massimo medio sopportato dai provini prima di arrivare a rottura è di circa 30-40 MPa. I compositi con matrice in Elium sono gli unici che presentano una differenza più marcata tra compositi trattati termicamente e quelli non trattati (differenza d circa 10 MPa) (figura 5.13 a). In questo caso, i compositi con trattamento termico, a differenza dei compositi di IB2 (figura 5.13b) e IN2 (figura 5.13c) presentano valori inferiori di quelli non trattati. Mentre se si analizzano i compositi con matrice IN2 si può notare come non ci sia differenza tra i compositi trattati e quelli non trattati, rispettivamente 41,76 MPa e 40,73 MPa. Confrontando invece, le tre resine diverse si può notare come il composito con matrice in IB2 e quello in IN2 presentino valori molto simili sia per i compositi trattati che quelli non trattati (differenza di appena 4MPa tra i compositi con diversa matrice non trattati).

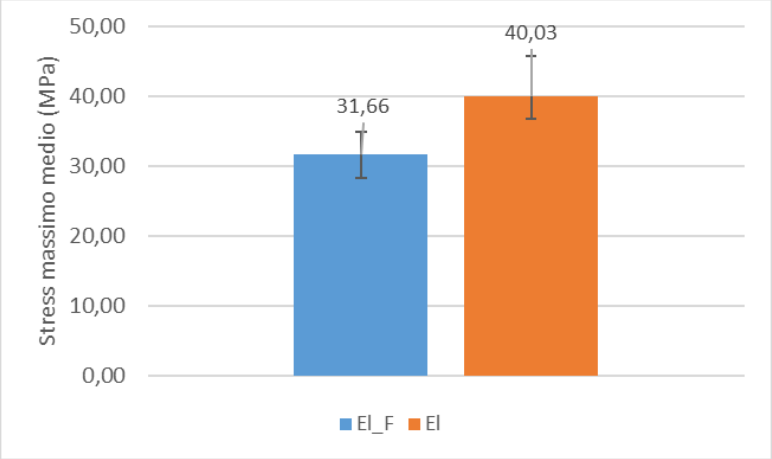


Figura 5.13a. Sress massimo medio dei provini con Elium.

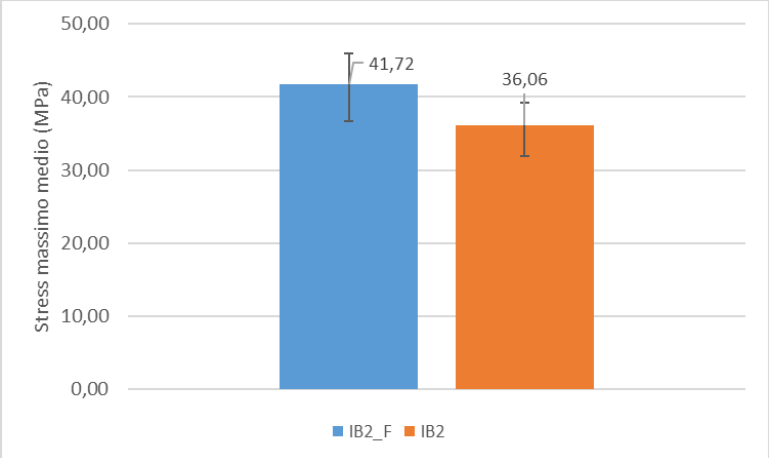


Figura 5.13b. Sress massimo medio dei provini con IB2.

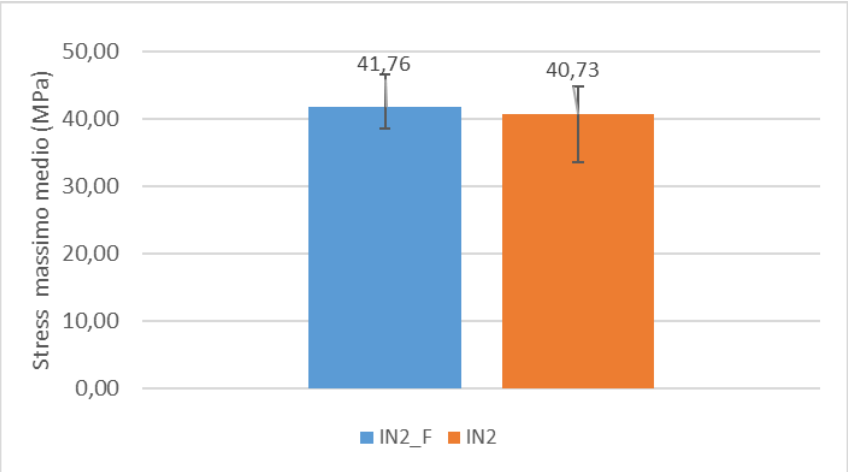


Figura 5.13c. Stress massimo medio dei provini con IN2.

Analizzando invece i valori degli strain massimi medi prima di rottura si può notare che: i valori di strain massimo medio sono raggiunti dai provini con Elium sia per i campioni trattati che quelli non trattati, rispettivamente 0,051 e 0,045. Mentre i compositi con matrice in IN2 presentano i valori di strain inferiori. In questo caso, il trattamento termico porta beneficio solo ai provini con Elium. I provini con IN2 presentano valori di strain massimi medi molto simili per i due tipi di provini, anche se quelli non trattati presentano valori leggermente più elevati, rispettivamente 0,029 per i provini trattati e 0,031 per quelli non trattati (figura 5.14 a ,5.14b, 5.14c).

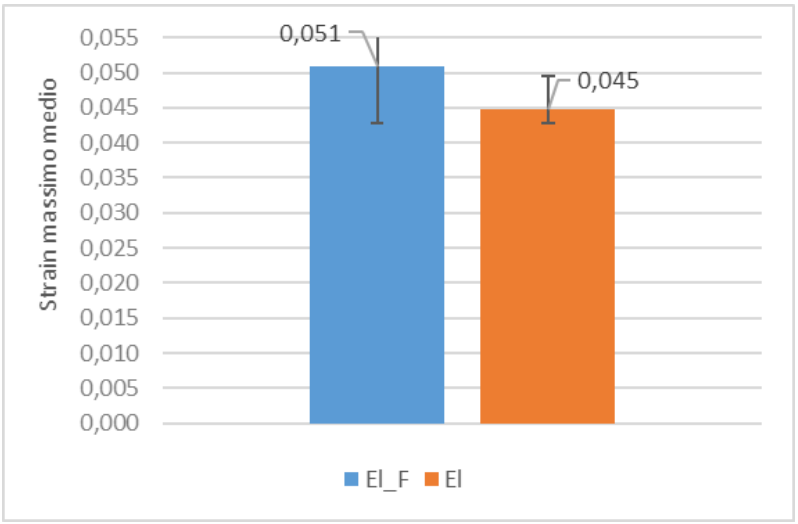


Figura 5.14a. Strain massimo medio dei provini con Elium.

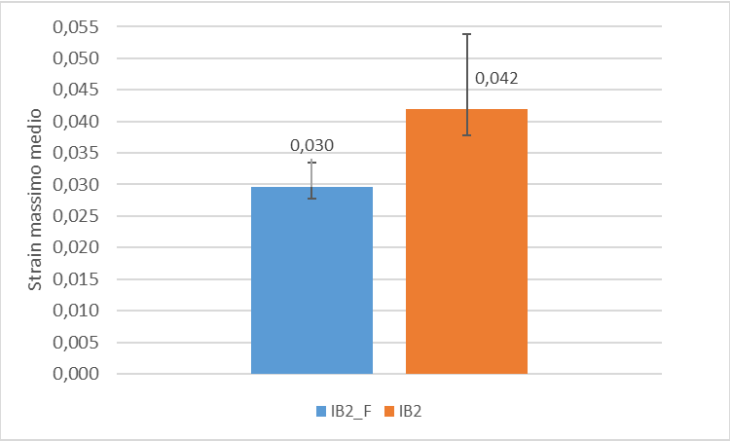


Figura 5.14b. Strain massimo medio dei provini con IB2.

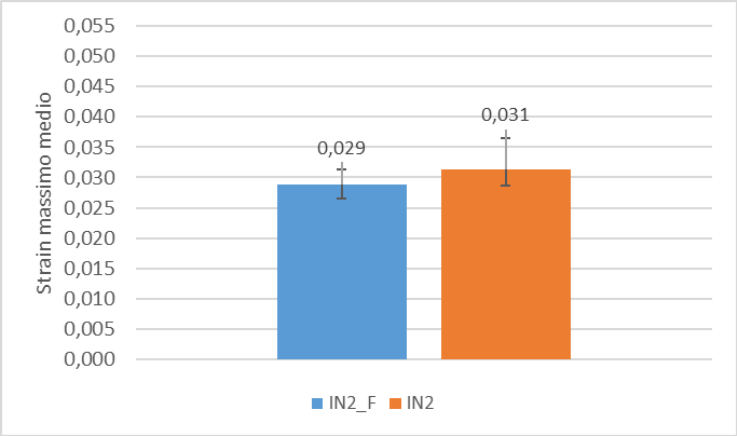


Figura 5.14c. Strain massimo medio dei provini con IN2.

Per quanto riguarda i moduli a flessione invece, si può notare come i valori più alti si ottengono sempre dal composito a base di IN2 (figura 5.15c) come per i valori di stress massimo. La variazione tra i diversi compositi è minima (figura 5.15 a, 5.15b, 5.15c). Anche in questo caso, i compositi con matrice IB2 e IN2 trattati presentano valori leggermente maggiori rispetto a quelli non trattati.

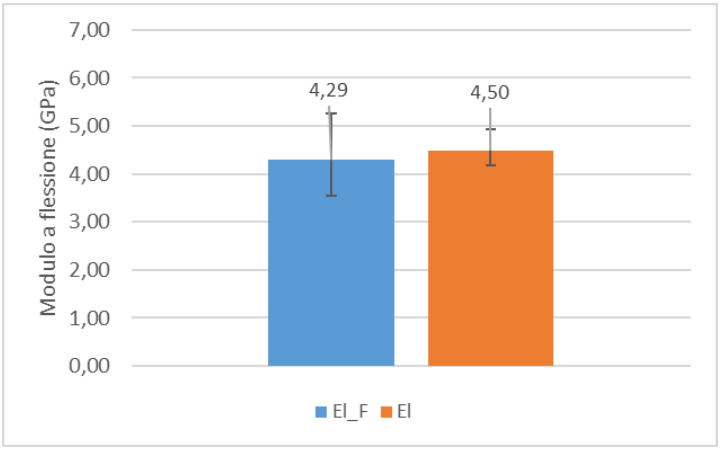
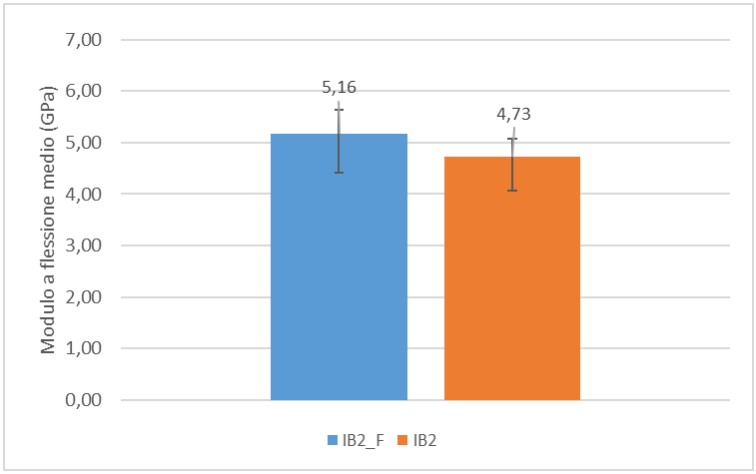


Figura 5.15a. Modulo a flessione medio dei provini con Elium.



5.15b. Modulo a flessione medio dei provini con IB2.

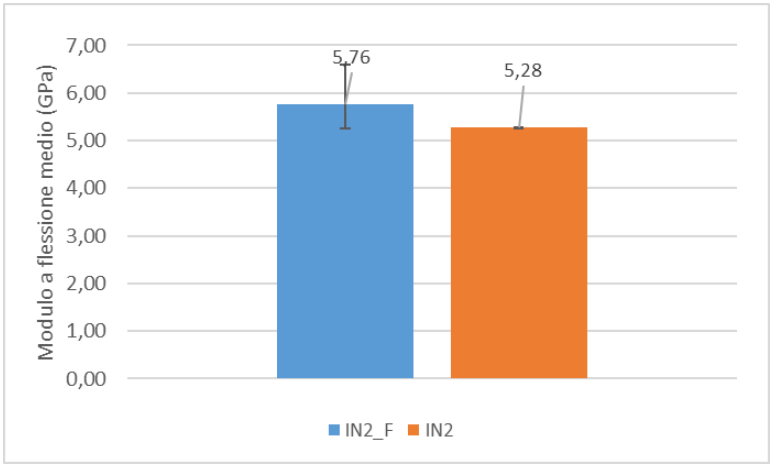


Figura 5.15c. Modulo a flessione medio dei provini con IN2.

In figura 5.16, sono riportate le curve stress-strain dei tre compositi diversi non sottoposti al trattamento di essiccazione. Come si evince dalla figura, i provini non trattati termicamente, presentano delle curve molto simili traslate lungo l'asse delle ascisse; ciò significa che le diverse matrici non modificano il comportamento dei materiali compositi. La prima parte della curva presenta una deformazione elastica (da 0 a 0,3%), mentre la seconda zona presenta una deformazione plastica (da 0,3% al ginocchio). Il provino con matrice in IN2 è quello che restituisce valori di stress maggiori (120 MPa) ma è anche quello con valori di strain inferiori (circa 3,3%). Il provino con matrice in Elium invece, presenta valori di stress più bassi (110 MPa) ma è quello che si deforma di più (4,5%). Mentre il provino con matrice in IB2 presenta valori intermedi: con uno strain di 115 MPa e una deformazione del 3,7%.

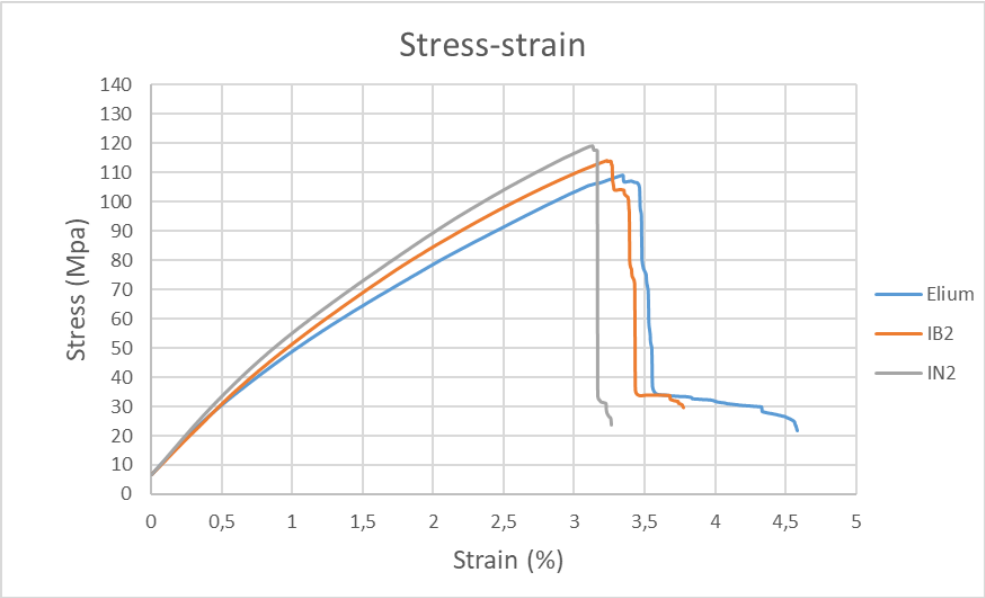


Figura 5.16. Curve stress-strain compositi non trattati termicamente.

In figura 5.17, invece, sono state messe a confronto le curve stress-strain dei tre compositi diversi sottoposti al trattamento di essiccazione. Come si evince dalla figura, tutte le curve presentano una prima zona di deformazione elastica (da 0 a circa 0,4%) ed una seconda zona di deformazione plastica (da 0,4% al raggiungimento del ginocchio). Il composito con matrice in resina termoplastica (Elium) presenta i valori di deformazione e duttilità maggiori. Il provino con matrice in resina epossidica invece, è quello che presenta valori di stress maggiori. Confrontando le curve dei materiali trattati si può notare che il composito con matrice in resina epossidica (IN2), rispecchia il comportamento fragile della matrice termoindurente che la compone; raggiunge degli stress maggiori dopo il trattamento termico, passando da 118 MPa a 128 MPa perdendo però in deformazione. Mentre il provino con matrice in bioresina (IB2) con il trattamento termico diminuisce leggermente i valori di stress massimo e di deformazione raggiunti.

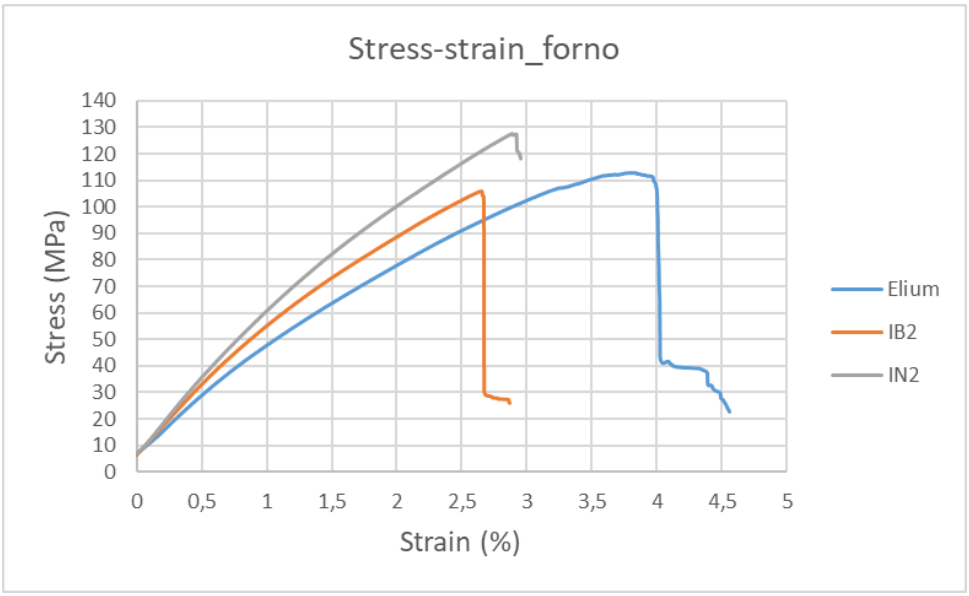


Figura 5.17. Curve stress-strain compositi sottoposti a trattamento termico.

Tutti i provini testati nella prova di flessione a tre punti non sono arrivati a rottura. Secondo la normativa, il campione è stato deviato fino a quando la perdita di carico non ha raggiunto l'80% e ciò è sempre avvenuto prima della rottura completa dei provini (figura 5.18).

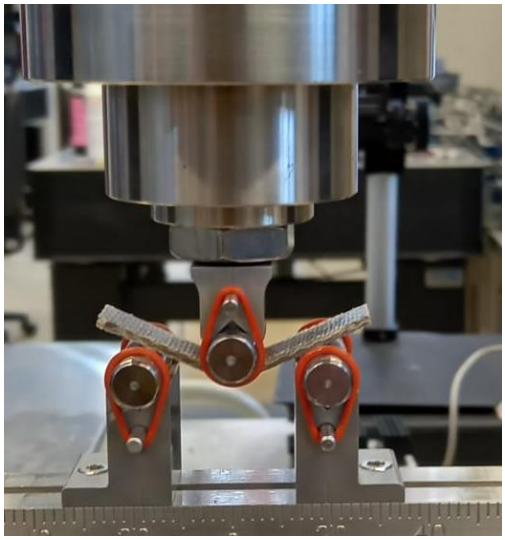


Figura 5.18. Provino al termine della prova di flessione a tre punti.

5.3.2 Prova di trazione

Per la prova di trazione, sono stati posizionati due estensimetri su due campioni di ogni composito per poter analizzare la deformazione perpendicolare e quella parallela rispetto alla direzione di trazione. La prova è stata effettuata con una velocità di spostamento di 2 mm/min. Sono stati quindi sottoposti alla prova di trazione altri tre provini per ogni materiale senza però l'applicazione di estensimetri

.

5.3.2.1 Risultati

Analizzando i valori di tensione massima media raggiunti prima della rottura si può notare come tutti i compositi varino tra valori di 70-80 MPa (figura 5.19 a, 5.19b, 5.19c), anche in questo caso, i valori più alti sono stati raggiunti dal composito a base di IN2 (83,48 MPa) (figura 5.19b). Mentre i compositi a base di IB2 sono quelli che mostrano una maggiore differenza tra compositi sottoposti a trattamento termico e quelli non trattati, rispettivamente 81,05 MPa e 71,26MPa. I provini con matrice in Elium invece mostrano valori molto simili (70,58 e 71,49 GPa).

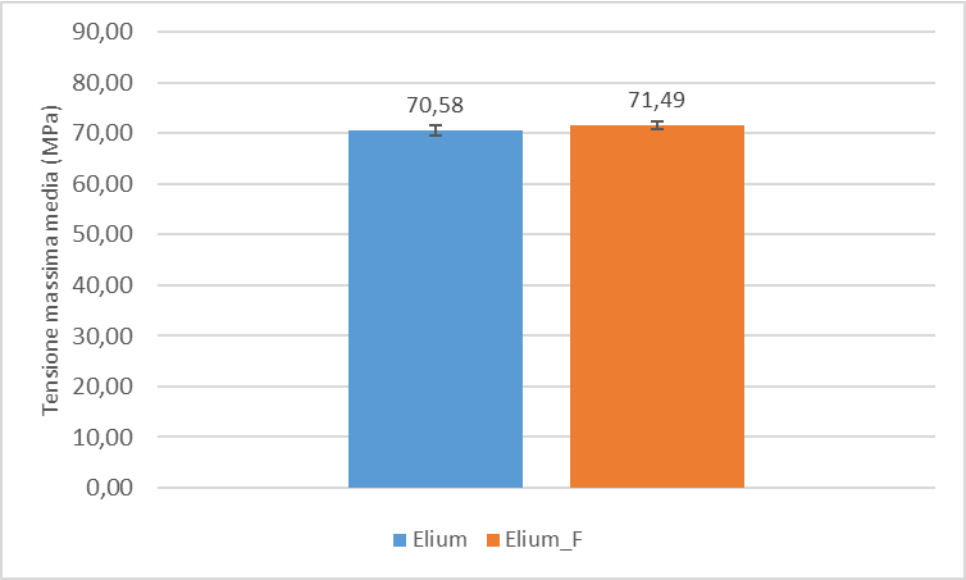


Figura 5.19a. Tensione massima media dei provini con IB2.

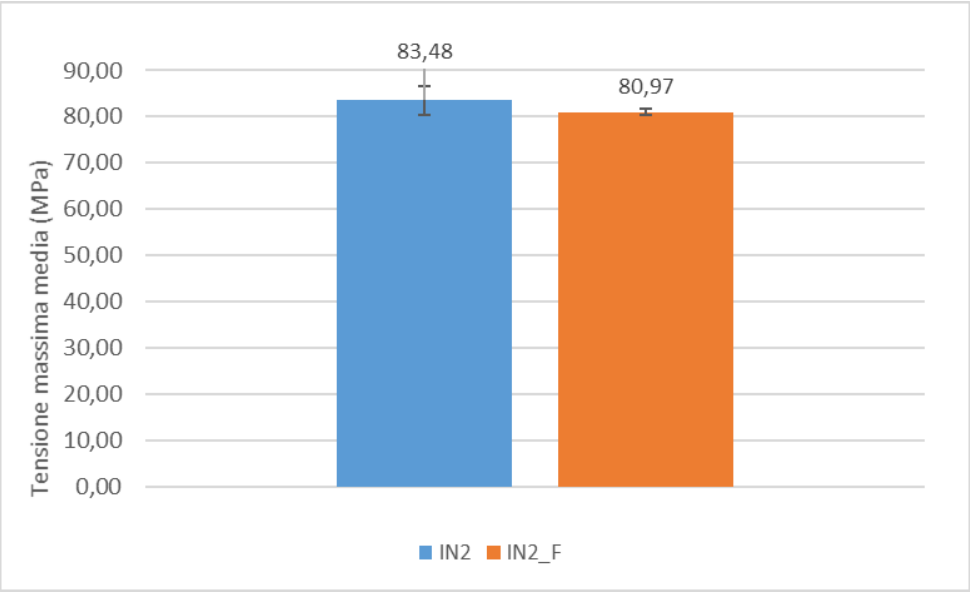


Figura 5.19b.Tensione massima media dei provini con IN2.

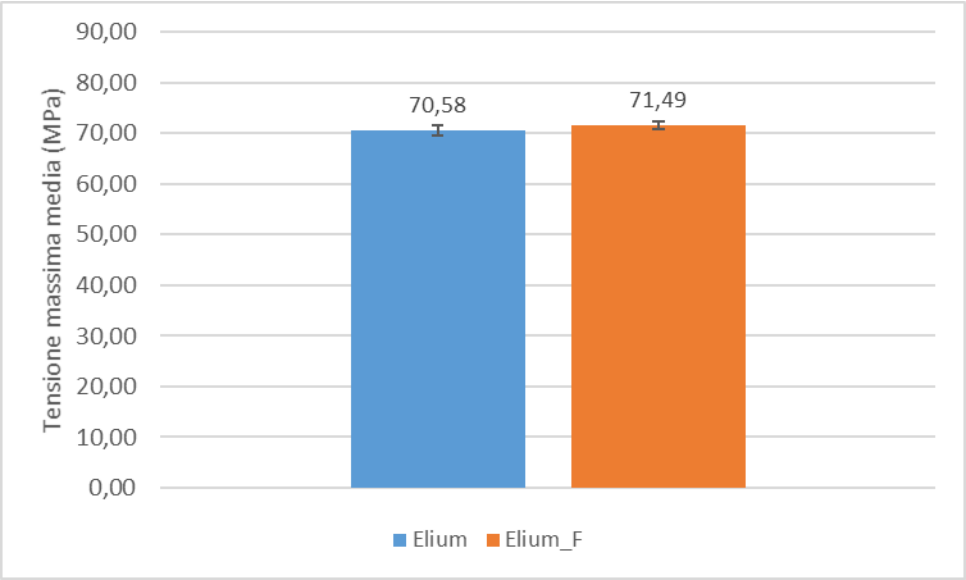


Figura 5.19c.Tensione massima media dei provini con Elium.

I moduli elastici (figura 5.20a, 5.20b, 5.20c) invece, non mostrano praticamente alcuna differenza tra i compositi con diverse matrici e neanche tra compositi sottoposti al trattamento termico e quelli non trattati (tutti intorno ai 8 GPa).

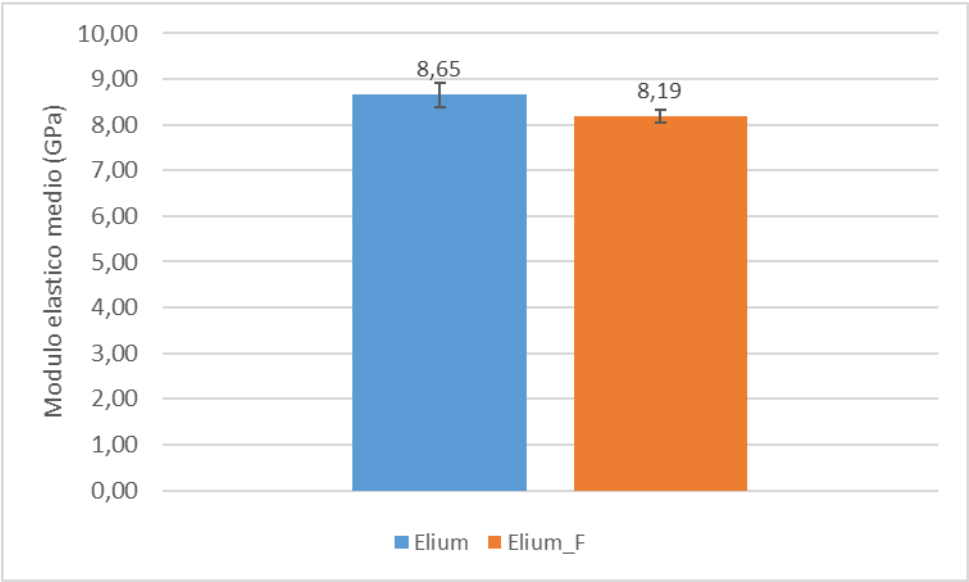


Figura 5.20a. Modulo elastico medio provini con Elium.

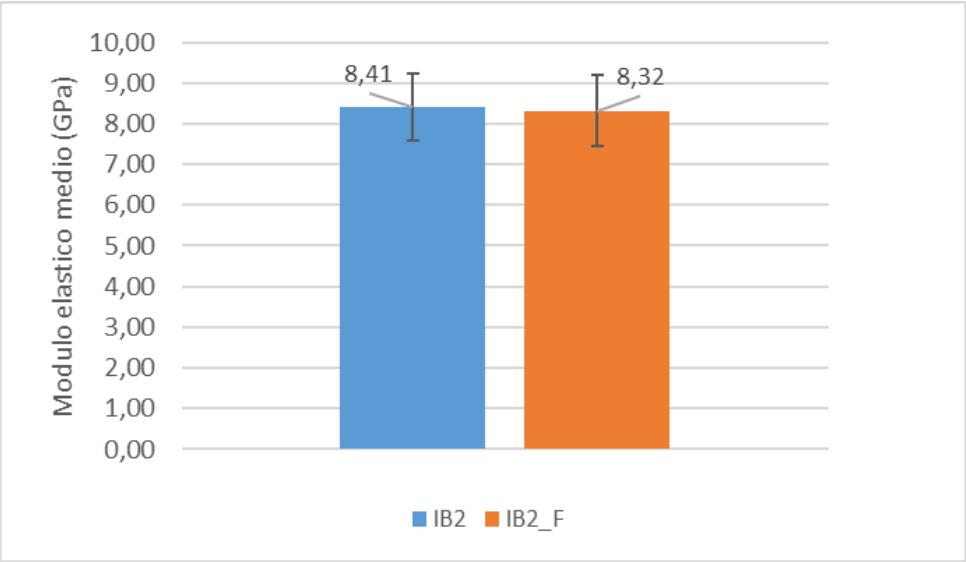


Figura 5.20b. Modulo elastico medio provini IB2.

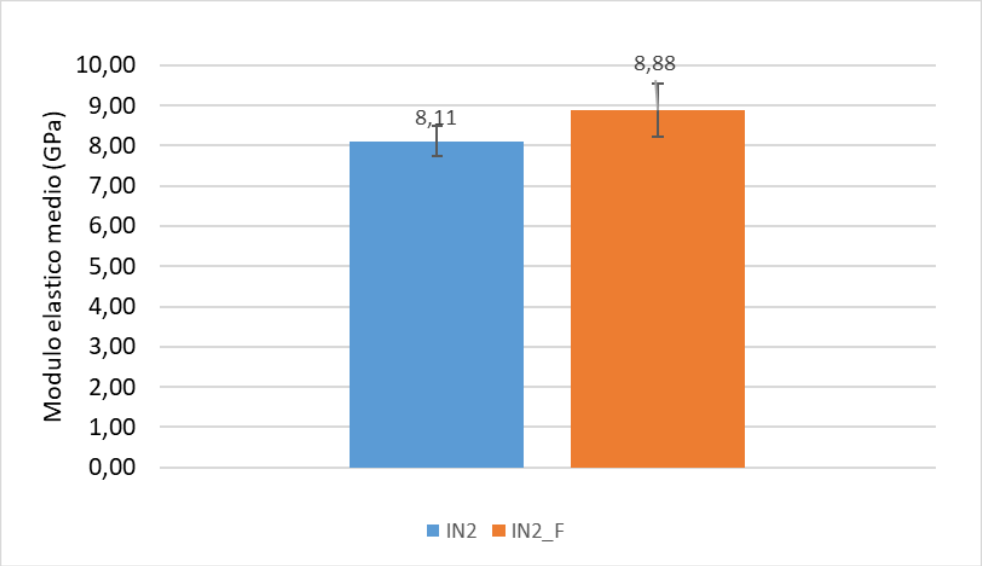


Figura 5.20c. Modulo elastico medio provini con IN2.

In figura 5.21 sono riportati i provini sottoposti alla prova di trazione che, come designato dalla normativa, si sono rotti tra l'afferraggio superiore e quello inferiore.

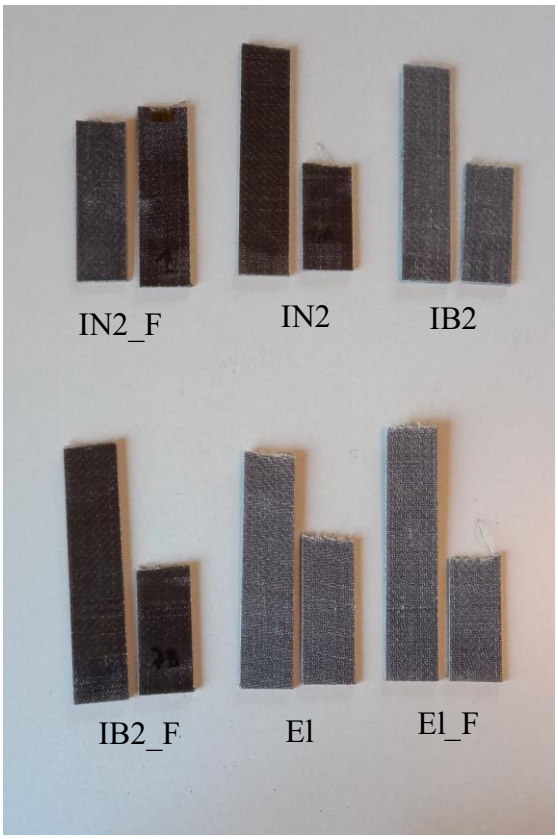


Figura 5.21. Provini con frattura secondo normativa.

5.4 Conclusioni

Analizzando i risultati ricavati è possibile affermare che: in alcuni casi, il trattamento di essicazione ha portato ad ottenere risultati migliori: ad esempio, i compositi con matrice in resina epossidica sottoposti al trattamento di essicazione presentano uno stress massimo medio, una tensione massima media e un modulo a flessione maggiore rispetto ai provini non trattati. Anche i compositi con matrice in bioresina sottoposti al trattamento di essicazione presentano valori di stress medio massimo, modulo a flessione medio e tensione massima media maggiori rispetto a quelli non essiccati.

Confrontando il modulo a flessione della bioresina (2,78 GPa) con quello dei materiali compositi con matrice in bioresina (4,73 GPa per quello non trattato e 5,16 GPa per quello trattato), si può notare un notevole incremento. Anche il modulo elastico dei compositi (8,41 GPa per quello non trattato e 8,31 GPa per quello trattato) mostrano valori maggiori rispetto al modulo elastico della bioresina (2,79 GPa). Questo comportamento può essere il prodotto di una buona interfaccia tra la matrice in bioresina e la fase di rinforzo in fibra vegetale; essendo entrambi i componenti di origine naturale si è instaurata una buona adesione tra fibre e matrice che ha permesso alla matrice di trasferire in modo ottimale il carico alla fase di rinforzo ottenendo delle proprietà meccaniche superiori rispetto alla singola bioresina. Questo aspetto non è presente nei compositi con matrice in resina epossidica; essa, infatti, presenta un modulo a flessione pari a 3150-3550 GPa, mentre quello dei compositi con matrice in resina epossidica è di appena 5,76 GPa per quello non trattato e di 5,28 GPa per quello trattato. In questo caso, le proprietà meccaniche del materiale composito precipitano notevolmente rispetto a quelle della resina epossidica; si può immagina un'interfaccia critica tra matrice e fase di rinforzo che

può essere stata causa dalle due nature differenti dei componenti, le fibre di lino sono infatti idrofile mentre la matrice è idrofoba. Anche i compositi con matrice termoplastica presentano proprietà meccaniche superiori rispetto a quelle del materiale termoplastico, anche in questo caso, è possibile attribuire il miglioramento alla buona adesione tra fase di rinforzo e matrice. Analizzando ancora le proprietà meccaniche dei compositi con matrice termoplastica, si può notare come i materiali trattati presentino spesso proprietà inferiori rispetto a quelli non trattati, effetto non presente nei compositi con matrice in bioresina e resina epossidica. Questo comportamento potrebbe essere in realtà dovuto a un problema riscontrato durante la produzione della piastra in matrice termoplastica sottoposto al trattamento termico, in questo caso infatti, la piastra mostrava dei piccoli difetti superficiali che potrebbero aver compromesso le proprietà meccaniche.

Avendo ottenuto valori simili per i provini trattati che per quelli non trattati è anche possibile affermare che il trattamento di essicazione durante la produzione non ha provocato degradazione delle fibre. Al fine di ottenere un miglioramento più marcato delle proprietà meccaniche dei compositi trattati termicamente si può pensare, per studi futuri, di effettuare i trattamenti termici a temperature superiori a 60°C. Infatti, i componenti chimici delle fibre di lino degradano intorno ai 180°C anche se una diminuzione della resistenza delle fibre e la comparsa di difetti all'interno delle pareti cellulari può avvenire a temperature anche inferiori. In questo studio, per essere certi di non incorrere in una degradazione delle fibre si è scelto di lavorare a 60°C.

Inoltre, dal composito con matrice in bioresina ci si potevano aspettare delle prestazioni inferiori rispetto ai compositi con resina epossidica e termoplastica in quanto è una resina con il 31% di derivazione vegetale. Ma i risultati ottenuti mostrano chiaramente che questi materiali presentano prestazioni molto simili agli altri due; ciò significa che i compositi con matrice parzialmente vegetale e rinforzo totalmente vegetale oltre ad essere più ecosostenibili presentano anche proprietà comparabili con i compositi con resine sintetiche.

BIBLIOGRAFIA

[1] http://www.antonio.licciulli.unisalento.it/didattica_2006/compositi_rinforzi.pdf

[2] file:///C:/Users/eleon/Downloads/3734MaterialiInnovat.pdf

[3] https://it.wikipedia.org/wiki/File:Fiber-reinforced_composites_tipology.svg

[4] https://tecmatied.wordpress.com/2014/04/29/i-materiali-compositi/

[5] https://vehiclecue.it/materiali-compositi-cosa-sono-importanza-automotive/26892/

[6] https://www.skyscooter.it/2016/11/28/il-laminato-a-sandwich/

[7] https://webthesis.biblio.polito.it/9386/1/tesi.pdf

[8] https://www.infobuild.it/approfondimenti/materiali-compositi/

[9] http://web.tiscali.it/SPSCATIGNANO/compositi/rmc/stampoaperto.pdf

[10] http://www.dallabetta.com/pultrusione.html

[11] https://www.indiamart.com/proddetail/fiberglass-carbon-fiber-composite-production-vacuum-bagging-infusion-resin-transfer-molding-lrtm-20530736262.html

[12] https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X06000583

[13] H. N. Dhakal and S. O. Ismail, 2020. *Sustainable Composites for Lightweight Applications. (*Pages 121-177), Woodhead Publishing.

[14] O. Faruk, A. K. Bledzki, H. P. Fink, M. Sain, 2012. *Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010.* Progress in Polymer Science, Volume 37, Issue 11,(Pages 1552-1596).

[15] http://www.polyfilm.it/approfondimenti/cose-il-trattamento-corona/

[16] https://it.wikipedia.org/wiki/Silano

[17] https://www.laboratoriumdiscounter.nl/it/sostanze-chimiche/a-z/m/anidride-maleica/

[18] L. Yan, N. Chouw, K. Jayaraman, 2013. *Flax fibre and its composites – A review.* Composites Part B: Engineering, Volume 56, (Pages 296-317).

[19] https://www.gruppo3i.it/life-cycle-assessment-limportanza-del-ciclo-di-vita-di-prodotti-e-processi/

[20] A. Stamboulis, C. A. Baillie, T. Peijs, 2001. *Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 32, Issue 8, (Pages 1105-1115).

[21] E. A. Baroncini, S. K. Yadav, G. R. Palmese, J. F. Stanzione . 2016, *Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents,* Journal of applied polymers science, Volume 133, Issue 45.

[22] N. V. Patil, M. M. Rahman, A. N. Netravali, 2019. *"Green" composites using bioresins from agro-wastes and modified sisal fibers.* Polymer composites, Volume40, Issue1, (Pages 99-108).

[23] https://www.easycomposites.co.uk/

[24] https://www.arkema.com/files/live/sites/shared_arkema/files/downloads/products-documentations/liquid-thermoplastic-resinfor-tougher-composites.pdf

[25]
file:///C:/Users/eleon/Downloads/Standard%20Test%20Methods%20for%20Flexural%20Properties%20of%20Unreinfo