POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Aeronautica



COMPORTAMENTO BALISTICO DI STRUTTURE MULTISTRATO SANDWICH CONTENENTI IONOMERI AUTORIPARANTI

Relatore: Prof. Luca Angelo DI LANDRO

Co - relatore: Ing. Luca CASTELNOVO

Ing. Antonio Mattia GRANDE

Tesi di Laurea di:

Emanuele FEDELE

Matr. 770164

Anno Accademico 2012-2013

Le montagne sono sempre generose. Mi regalano albe e tramonti irripetibili; il silenzio è rotto solo dai suoni della natura che lo rendono ancora più vivo.

T. Terzani

Ringraziamenti

Scrivere i ringraziamenti... Forse la parte più difficile di questo lavoro, col rischio (la certezza, quasi) di dimenticare qualcuno. Questo testo è frutto di un anno di lavoro, un anno in cui ho potuto fare tante esperienze, belle e brutte, ma ognuna in grado di insegnarmi qualcosa, e per questo tutte meravigliose. Durante questo percorso è stato importante l'aiuto che mi è stato offerto da alcune persone, ed è per questo che ringrazio il Prof. Di Landro, che mi ha seguito durante il mio lavoro, lasciandomi però anche libero di agire e fidandosi di me, e tutti coloro che, direttamente o indirettamente, sono sempre stati pronti a consigliarmi, come i miei co-relatori A. M. Grande e L. Castelnovo. A Luca dedico un grazie particolare, probabilmente senza il suo aiuto questo lavoro non potrebbe esistere. Inoltre un ringraziamento speciale lo rivolgo al personale del laboratorio LaST, specialmente all'ing. A. Milanese e all'ing. S. M. Bassi, per la loro costante disponibilità durante questi mesi trascorsi nel loro laboratorio.

Come non ringraziare poi mamma e papà. Se io oggi sono l'Emanuele che conoscete lo devo principalmente a loro, ai loro insegnamenti ed all'educazione che mi hanno impartito. Grazie per i sacrifici compiuti durante tutti questi anni, spero che il risultato che avete raggiunto in vostro figlio sia di vostro gradimento. Grazie anche a mio fratello Tommaso. Dai litigi (e soprattutto le lotte) puerili fino alla condivisione di tutte quelle cose che facciamo assieme ora, passando per le mille preoccupazioni dovute alla tua impulsività (che anche io avrei voluto avere da adolescente), siamo cresciuti, e non solo fisicamente. Grazie!

Un altro grande ringraziamento va poi a Salvo e Laura, più che amici. I quattro anni passati come una famiglia a casa mi hanno permesso di maturare ulteriormente. La vostra vicinanza durante gli anni di università è stata fondamentale per gioire delle belle cose e rialzarsi dopo le brutte. Poi un grazie a tutte quelle persone che ho conosciuto in questi sei anni di vita a Milano, quelli che mi hanno accompagnato durante il percorso universitario e quelli con i quali mi sono divertito quando all'università non avevo alcuna voglia di pensarci.

Grazie poi agli amici di una vita: Alessandro, Andrea, Domenico, Eugenio, Francesco, Lorenzino, Nicolò, Riccardo, Simone, Stefano. Sono diventato adulto insieme a voi, e nonostante negli ultimi anni la distanza mi abbia costretto a rinunciare spesso alla vostra compagnia, siete sempre stati disposti ad accogliermi a braccia aperte. Siete fondamentali!

Le ultime righe, quelle più attese, le utilizzo per ringraziare colei che negli ultimi sette anni mi è stata più vicina. Grazie Valeria (mi suona quasi strano chiamarti così) per i tuoi sorrisi ed i tuoi pianti, per le tante gioie e i piccoli dispiaceri, per tutto quello che abbiamo vissuto insieme e per tutto quello che ancora dobbiamo vivere. Mi sei sempre stata accanto, anche in quei momenti in cui non ne avevi voglia a causa dei miei atteggiamenti. Per questo a te va il grazie più grande.

Indice

So	mma	rio	XV
1	Intr	oduzione	1
	1.1	Materiali autoriparanti	1
	1.2	Tipologie di materiali autoriparanti	1
		1.2.1 Polimeri e compositi autoriparanti	2
		1.2.2 Riparazione mediante riscaldamento	5
		1.2.3 Gli ionomeri	6
	1.3	Fenomeno dell'autoriparazione negli ionomeri	10
2	Stru	tture multistrato	13
	2.1	Le strutture sandwich	14
		2.1.1 Pelli	14
		2.1.2 Riempitivo	15
		2.1.3 Adesivo	15
	2.2	Materiali adottati	16
		2.2.1 Surlyn [®] 8940	16
		2.2.2 Nomex ^{\mathbb{R}}	17
		2.2.3 Carbonio	18
	2.3	Strutture progettate	18
		2.3.1 Strutture sandwich	18
		2.3.2 Strutture multistrato nervate	19
3	Car	atterizzazione del materiale	21
-	3.1	Polietilene	21
	3.2	Proprietà meccaniche	22
		3.2.1 Processo di produzione dei provini	22
		3.2.2 Prove di trazione veloce	22
	3.3	Confronto con i provini in Surlyn [®] 8940	29
	3.4	Analisi energetica del polietilene	32
	3.5	Analisi dei risultati	33

4	Prov	re di impatto balistico a bassa velocità	35
	4.1	Descrizione dell'attrezzatura utilizzata	35
		4.1.1 Sistema di lancio	36
		4.1.2 Sistema di sgancio	37
		4.1.3 Proiettili e sabot	38
		4.1.4 Bersaglio	39
		4.1.5 Sistema di acquisizione dati	39
	4.2	Prove sperimentali e risultati	40
		4.2.1 Strutture sandwich	41
		4.2.2 Strutture multistrato nervate	45
	4.3	Analisi dei risultati	48
		4.3.1 Prove di tenuta a vuoto della riparazione	48
		4.3.2 Analisi al microscopio elettronico (SEM)	51
5	Rip	rese termiche e ad alta velocità delle prove balistiche	55
	5.1	Prove sperimentali e risultati	55
		5.1.1 Riprese ad alta velocità del bersaglio	56
		5.1.2 Riprese termiche del bersaglio	56
	5.2	Analisi dei risultati	57
6	Арр	licazioni delle strutture multistrato	61
	6.1	Strutture multistrato per applicazioni spaziali	61
	6.2	Serbatoi autosigillanti per applicazioni aeronautiche	66
7	Stuc	lio di un serbatoio autosigillante	69
	7.1	Prove balistiche sul serbatoio	69
	7.2	Prove balistiche sul serbatoio autosigillante	71
	7.3	Analisi dei risultati	74
8	Con	clusioni e sviluppi futuri	76
Bi	bliog	rafia	80

Elenco delle figure

1.1	Processo di autoriparazione mediante microcapsule [1]	3
1.2	Processo di autoriparazione mediante fibre contenenti resina	4
1.3	Rappresentazione schematica della regione a mobilità ridotta at-	
	torno ad un multiplet di polistirene co-metacrilato di sodio	7
1.4	Rappresentazione schematica della variazione di morfologia in-	
	terna al variare della concentrazione ionica: (a) bassa, (b) inter-	
	media, (c) elevata	8
1.5	Rappresentazione schematica del cambiamento della struttura mo-	
	lecolare al variare della temperatura	9
1.6	Rappresentazione schematica del fenomeno dello <i>ion hopping</i>	10
2.1	Struttura di un pannello sandwich: (A) pelli (B) riempitivo (C)	1.4
• •		14
2.2	Struttura del riempitivo a nido d'ape)	17
2.3	Strutture nervate di supporto in materiale composito	19
3.1	Disegno del provino utilizzato (dimensioni in mm)	22
3.2	Curve $\sigma - \epsilon$ ingegneristica per il polietilene alle varie velocità	24
3.3	Curve $\sigma - \varepsilon$ reale per il polietilene alle varie velocità	26
3.4	Confronto tra le curve $\sigma - \varepsilon$ per il polietilene a diverse velocità di	
~ -	allungamento	27
3.5	Ripresa termografica durante la prova di trazione a 250 mm/s	28
3.6	Ripresa termografica durante la prova di trazione a 500 mm/s	28
3.7	Confronto tra le curve $\sigma - \varepsilon$ ingegneristiche per i due materiali	20
2.0		30
3.8	Confronto tra le curve $\sigma - \varepsilon$ reali per i due materiali alle varie	21
3.0	Lavoro di deformazione	31
3.10	Confronto tra le temperature stimate dal lavoro di deformazione e	52
5.10	quelle registrate dalla termocamera	33
41	Serbatoio	36
		20

4.2	Canna di alluminio	37
4.3	Tappo d'uscita	37
4.4	Sistema di sgancio	38
4.5	Sabot	38
4.6	Struttura di sostegno in configurazione libera (a) e protetta (b)	39
4.7	Possibile posizionamento della telecamera ad alta velocità di ac-	
	quisizione	40
4.8	Test balistico con sfera del diametro di 8 mm (a) e particolare del	
	foro (b)	41
4.9	Confronto tra l'energia assorbita dal Surlyn [®] 8940 in configura-	
	zione isolata e sandwich	45
4.10	Sequenza del test balistico della struttura nervata	47
4.11	Dispositivo di verifica della tenuta della riparazione	48
4.12	Andamento della pressione durante il test di tenuta per le strutture	
	multistrato	50
4.13	Zona d'impatto: spessore lastrina 2 mm, diametro sfera 6,34 mm .	51
4.14	Zona d'impatto in ingresso: spessore lastrina 2 mm, diametro	
	sfera 12 mm	52
4.15	Zona d'impatto in ingresso: spessore lastrina 2 mm, diametro	
	sfera 8 mm	53
4.16	Zona d'impatto in uscita: spessore lastrina 2 mm, diametro sfera	
	8 mm	53
4.17	Confronto tra le dimensioni della sfera impattante (in rosso) e	
	quelle della zona autoriparata: spessore lastrina 1 mm, diametro	
	sfera 8 mm	54
51	Zona d'impatto per i due differenti range di temperatura impostati	57
5.2	Andamento delle temperature massima e minima durante le due	51
5.2	prove	57
53	Dimensioni del core ad alta temperatura col passare del tempo	59
5.5	Dimensioni dei core da didi temperataria con passare dei tempo	57
6.1	Struttura gonfiabile per suolo lunare	63
6.2	Flusso complessivo di meteoriti in relazione alla loro massa [22] .	64
6.3	Elaborazione grafica degli oggetti monitorati in orbita attorno alla	
	Terra (NASA Orbital Debris Program Office)	65
6.4	Vista schematica in sezione di una struttura multistrato	66
6.5	Struttura multistrato di un serbatoio autosigillante. 1)Rivestimen-	
	to anti-ozono 2)Strato esterno di tessuto gommato 3)Strato inter-	
	medio di tessuto gommato 4)Strato autosigillante 5)Strato inter-	
	no di tessuto gommato 6)Strato autosigillante 7)Barriera di nylon	
	8)Strato interno di tessuto gommato	67

6.6	(a) Un proiettile fora la parete del serbatoio	68
6.7	(b) La parete del serbatoio si richiude dopo il passaggio del pro-	
	iettile evitando la fuoriuscita di carburante	68
7.1	Modalità di vincolo per il serbatoio flessibile	70
7.2	Esito della prova balistica sul serbatoio	71
7.3	Profilo di temperatura adottato per il test DSC	72
7.4	Test DSC dei materiali costituenti il serbatoio flessibile	72
7.5	Test balistico sul serbatoio autosigillante	74
8.1	Zona d'impatto in ingresso: spessore lastrina 2 mm, diametro	
	sfera 8 mm	77

Elenco delle tabelle

3.1	Velocità di allungamento e di deformazione per le prove di trazio-	
	ne veloce	23
4.1	Caratteristiche dei proiettili utilizzati	40
4.2	Riassunto dati sperimentali delle strutture sandwich	42
4.3	Rapporto tra spessore della pelle in Surlyn [®] 8940 e diametro del	
	proiettile	43
4.4	Rapporto spessore provini su diametro proiettili Surlyn [®] 8940 [16]	43
4.5	Riassunto dati sperimentali delle strutture sandwich per il con-	
	fronto energetico	44
4.6	Riassunto dati sperimentali delle strutture multistrato nervate	46
4.7	Risultati della prova di tenuta delle strutture sandwich	49
4.8	Risultati della prova di tenuta delle strutture multistrato nervate	49
7.1	Prova balistica del serbatoio flessibile	71
7.2	Prova balistica del serbatoio autosigillante	73

Indice dei simboli e abbreviazioni

ΔE	Variazione di energia cinetica durante la prova balistica
Δl	Allungamento del provino
ΔT	Variazione di temperatura rispetto a quella ambiente (pari a 23°C)
ϵ_e	Deformazione ingegneristica
\mathcal{E}_t	Deformazione vera
σ_{e}	Sforzo ingegneristico
σ_t	Sforzo vero
A_0	Area della sezione del provino nella condizione iniziale
c_p	Calore specifico a pressione costante
d	Diametro del proiettile
F	Forza registrata sul provino
fps	fotogrammi al secondo
L	Larghezza dello strato di riempitivo del pannello sandwich
l_0	Lunghezza del tratto utile del provino nella condizione iniziale
М	Massa del provino
S	Diametro della cella del nido d'ape
S8940	Spessore della lastra di ionomero nella struttura multistrato
SCC	Spessore della lastra di composito nella struttura multistrato
STOT	Spessore totale della struttura multistrato
T_g	Temperatura di transizione vetrosa
t	Spessore dello strato di riempitivo del pannello sandwich
Vin	Velocità d'impatto del proiettile
Vout	Velocità del proiettile all'uscita del provino
W	Altezza dello strato di riempitivo del pannello sandwich
Dag	

- DSC Calorimetria Differenziale a Scansione
- LaST Laboratorio di Sicurezza dei Trasporti

Sommario

In questo lavoro di tesi è stato analizzato il comportamento autoriparante di vari sistemi multistrato sandwich contenenti il polimero ionomerico EMAA (Polietilene co-metacrilato acido), noto con il nome commerciale di Surlyn[®] e fornito dalla casa produttrice DuPontTM.

In una prima fase si è incentrato il lavoro sulla caratterizzazione del polietilene, materiale di base dello ionomero, attraverso delle prove di trazione veloce utili per individuare quelle che sono le caratteristiche peculiari che forniscono il carattere autoriparante al polimero. Successivamente lo studio si è focalizzato sullo ionomero, con la realizzazione di diverse strutture multistrato e l'esecuzione, su di esse, di test balistici a bassa velocità, col l'obiettivo di individuare i limiti di funzionamento delle strutture stesse. Un'ulteriore fase del lavoro è stata poi incentrata sullo studio al dettaglio degli stessi test balistici eseguiti su provini di ionomero puro, riprendendo questi con una termocamera ed una telecamera ad elevato numero di fotogrammi, cercando di cogliere i cambiamenti che avvengono nel materiale durante la riparazione. Infine, sono state effettuate delle prove di impatto balistico su una struttura multistrato nata dall'accoppiamento di un normale provino ionomerico ed un generico serbatoio flessibile aeronautico, con lo scopo di conferire a quest'ultimo il carattere autoriparante del materiale oggetto del lavoro di tesi.

Parole chiave: Sistema multistrato sandwich; Polimero autoriparante; Ionomero; Caratterizzazione meccanica dei materiali; Impatto balistico; Ripresa termica; Serbatoio aeronautico.

Abstract

In this work it's analyzed the self-healing behavior of various sandwich-structured composite containing EMAA ionomer polymer (polyethylene co-acrylic acid), known by the trade name Surlyn[®] and supplied by the manufacturer DuPontTM. In a first step, the work is focused in the characterization of the polyethylene, the base material of the ionomer, through fast tensile tests useful to identify those that are the characteristics that provide the self-healing character to the polymer. Thereafter, the study focused on the ionomer, with the realization of different multilayer structures and the execution, on them, of ballistic tests at low speed, with the aim of identifying the limits of operation of the structures themselves. A further phase of the work was then focused on the detailed study of the same ballistic tests performed on samples of pure ionomer, recording these with a thermographic camera and a camera with a high number of frames, trying to grasp the changes occurring in the material during the repair. Finally, the tests were made of ballistic impact of a multilayer structure born by the coupling of a normal specimen ionomer and a generic aeronautical flexible tank, with the purpose to confer to the latter the character of the self-repairing material object of this degree thesis.

Keywords: Sandwich-structured composite; Self-healing polymer; Ionomer; Mechanical characterization of materials; Multilayer sistem; Ballistic impact; Thermographic recording; Aeronautical tank.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Materiali autoriparanti

A partire dalla fine degli anni '70, a causa di alcuni incidenti aerei, fu chiaro che le filosofie di progetto delle strutture aeronautiche fino ad allora adottate, ossia quella fail safe e quella safe life, non erano più adeguate per lo sviluppo di futuri velivoli. Fu allora sviluppato un nuovo criterio progettuale, definito damage tollerance, secondo il quale le strutture devono essere concepite in modo tale da mantenere un adeguato livello di resistenza residua nel periodo a cavallo di due manutenzioni consecutive, a prescindere dalla presenza di specifici livelli di fatica, corrosione, danni accidentali e difetti di origine tecnologica. In quest'ottica si introduce il concetto di damage management, ovvero gestione del danno, ed è possibile introdurre l'idea dei materiali autoriparanti (self-healing), in grado di ripararsi in autonomia (ossia senza l'intervento umano), limitando quindi la necessità di sostituire un componente danneggiato. Dunque l'eventuale danno subito lungo la vita utile del componente non sarebbe più un problema se venisse seguito da un processo autonomo di riparazione. Al giorno d'oggi la ricerca effettuata in questo campoo non permette ancora di realizzare strutture complete in grado di autorigenerarsi in seguito a danneggiamenti più o meno importanti, ma gli studi in tale ambito, seppur ancora agli albori, possiedono tutte le premesse per ottenere risultati interessanti.

1.2 Tipologie di materiali autoriparanti

Negli ultimi anni, grazie alla possibilità di conferire capacità autoriparanti ai materiali compositi e polimerici, è stata incentivata la nascita di diverse ricerche. Ciò ha portato allo sviluppo di varie idee e proposte per ottenere materiali autoriparanti che potessero trovare un largo impiego in diversi settori industriali. E' possibile distinguere due diversi approcci: il primo riguarda quei materiali e quelle tecnologie in cui l'autoriparazione viene innescata autonomamente, senza alcun bisogno di interventi esterni come, ad esempio, riscaldamento o pressione; il secondo, invece, riguarda quelle tecniche per cui è necessario, affinché il processo di autoriparazione possa aver luogo, un controllo attivo che individui il danno avvenuto e dia inizio la riparazione. In questo paragrafo vengono descritte brevemente, tra quelle proposte, le soluzioni che destano il maggior interesse non solo in ottica di applicazioni industriali, ma anche a livello accademico.

1.2.1 Polimeri e compositi autoriparanti

Microcapsule

Il fenomeno dell'autoriparazione qui discusso basa il proprio funzionamento sul verificarsi di una opportuna reazione chimica che porta ad un processo di polimerizzazione. All'interno della matrice di un materiale composito vengono inserite delle microcapsule, ciascuna contenente una resina particolare che funziona da agente riparante. Quando il materiale si danneggia, le capsule presenti nella regione interessata si rompono, lasciando fuoriuscire la resina. Essa fluisce all'interno della matrice polimerica, dove trova il catalizzatore che ne permette la polimerizzazione, andando a riempire la cricca e a ripristinare le proprietà meccaniche originarie. Una rappresentazione schematica di quanto appena descritto è riportata in Figura 1.1.

Da un certo punto di vista l'invenzione delle microcapsule è, sicuramente, uno dei progressi più innovativi nell'ambito dello sviluppo dei materiali autoriparanti. Tuttavia questa non è la soluzione a tutte le casistiche di frattura e danneggiamento a cui può andare incontro una struttura. Infatti, nonostante molti studi abbiano migliorato significativamente il primo campione, questo tipo di tecnologia conserva ancora alcune criticità specifiche, in particolare:

- la dimensione delle capsule deve essere sufficientemente grande per contenere un'adeguata quantità di agente riparante, ma tale da non influenzare le proprietà meccaniche della matrice;
- lo spessore delle pareti deve essere sufficientemente sottile da rompersi in presenza della cricca, ma contemporaneamente deve garantire l'impermeabilità rispetto al liquido contenuto;
- danni di dimensioni grandi, come quelli causati dall'impatto con un proiettile non possono essere riparati con l'utilizzo delle microcapsule; inoltre questo tipo di soluzione non consente una ripetibilità di funzionamento, in quanto le capsule possono adempire al proprio compito esclusivamente una sola volta, perchè non possono essere rigenerate dopo essersi rotte;

- il catalizzatore deve poter essere distribuito uniformemente all'interno della matrice polimerica in modo da entrare facilmente in contatto con l'agente riparante;
- la reazione di polimerizzazione deve avvenire spontaneamente al contatto tra monomero liquido e catalizzatore con tempi di reazione molto brevi.

Infine, è bene far notare che le microcapsule basano il proprio funzionamento su una reazione chimica, mentre gli ionomeri, come verrà spiegato in seguito, funzionano grazie ad una risposta termomeccanica.



Figura 1.1: Processo di autoriparazione mediante microcapsule [1]

Materiali compositi autoriparanti

Questa tipologia di materiali autoriparanti interessa i laminati in composito rinforzati da fibre contenenti resina. In questo caso l'ispirazione deriva dall'osservazione dei fenomeni di autoriparazione naturale tipici degli organismi viventi. Il vantaggio principale di questa architettura è quello di garantire un afflusso continuo di agente riparante nella zona interessata dal danno, consentendo quindi una certa ripetibilità dell'azione riparante, altrimenti impossibile con la tecnologia delle microcapsule. Si tratta di fibre cave di vetro o di carbonio che contengono la resina riparante (come le microcapsule), e contemporaneamente costituiscono un rinforzo per il laminato. Come nel caso trattato precedentemente, quando si verifica un danneggiamento, come ad esempio una frattura o una delaminazione, le fibre rotte lasciano fuoriuscire la resina che, reagendo con il catalizzatore, riempie la cricca, dando inizio ad un processo di autoriparazione e di arresto del danno. Quindi, anche in questo caso, il funzionamento si basa su una reazione chimica. Il processo di autoriparazione è mostrato in Figura 1.2.



Figura 1.2: Processo di autoriparazione mediante fibre contenenti resina

L'autoriparazione dipende da diversi fattori:

- la natura e la zona in cui si verifica il danno;
- la tipologia di resina scelta;
- l'influenza dell'ambiente in cui si opera.

Grazie alla presenza delle tradizionali fibre di rinforzo, questi materiali garantiscono prestazioni meccaniche superiori a qualsiasi altro materiale autoriparante realizzato mediante microcapsule. Le capacità autoriparanti, inoltre, consentono di porre rimedio anche alle delaminazioni interne tipiche dei materiali compositi, introducendo le fibre autoriparanti come strati addizionali tra una lamina e l'altra. La grande versatilità di configurazione dei materiali compositi consente inoltre una progettazione ad hoc del sistema vascolare, ad esempio infittendo il numero dei vasi contenenti la resina nelle zone più esposte a possibili danni o soggette a carichi maggiori.

La grande disponibilità di nuove tecnologie che è emersa dalla ricerca sui materiali compositi ha reso possibile lo sviluppo di diverse soluzioni per la realizzazione del sistema vascolare [2]. Di seguito saranno brevemente descritte le principali.

- Fibre di vetro cave: l'utilizzo delle fibre di vetro cave quali vasi capillari per il trasporto della resina evidenzia al meglio i vantaggi dei materiali compositi autoriparanti. Infatti, anche se l'aggiunta di queste fibre comporta una diminuzione della resistenza iniziale del materiale, la maggiore tolleranza ai danni e la conseguente azione riparante compensano ampiamente questo effetto. L'azione riparante consente al materiale di recuperare gran parte delle sue prestazioni meccaniche originarie.
- Nanotubi in carbonio: il loro utilizzo a parete singola è emerso negli ultimi anni e presenta alcuni aspetti molto interessanti. Essi conferiscono al materiale resistenza meccanica e conducibilità elettrica e possono essere utilizzati come vasi per l'approvvigionamento dell'agente riparante.
- Sistemi microvascolari: essi sono studiati per riprodurre la rete di capillari tipica del derma umano. Questa soluzione, molto complessa dal punto di vista realizzativo, consente un regolare afflusso di resina in ogni parte del materiale e garantisce un'efficienza di riparazione dell' 80%.

1.2.2 Riparazione mediante riscaldamento

Questo meccanismo rientra nella seconda casistica di materiali autoriparanti, cioè necessita di un intervento esterno che inneschi la riparazione, in questo caso di calore. Alcuni studi [3] hanno dimostrato che esistono polimeri (come il polistirene e il polietilene) che si legano tra loro se messi a contatto al di sopra della propria temperatura di transizione vetrosa. Quindi, se si prende un campione di polistirene e si produce una cricca al suo interno, per far avvenire la riparazione è necessario che le due facce della cricca vengano tenute vicine tra loro (ad esempio con una morsa), e che la temperatura venga fatta aumentare. In questo modo il materiale, scaldandosi, si espande, e le due superfici, entrando in stretto contatto tra loro, si risaldano. Poichè la riparazione non viene innescata autonomamente all'interno del materiale, è evidente che una soluzione di questo tipo ha un interesse piuttosto

modesto, poichè necessita di un intervento esterno. Inoltre, affinchè il processo sia completato nel migliore dei modi, è richiesto un tempo piuttosto lungo, dai pochi minuti a qualche ora, a seconda delle variabili in gioco. Al contrario, nel caso degli ionomeri, l'autoriparazione si compie istantaneamente e, soprattutto, avviene in maniera spontanea.

1.2.3 Gli ionomeri

Gli ionomeri sono una categoria particolare di polimeri che contengono una determinata percentuale di ioni (fino al 20%), ed attualmente costituiscono il più promettente tra tutti i tipi di materiali autoriparanti. Gli ionomeri sono noti da più di quarant'anni e sono già utilizzati in numerosi ambiti commerciali che vanno dalle attrezzature sportive, come scarponi da sci e palline da golf, al confezionamento di alimenti e cosmetici. Tuttavia il loro comportamento autoriparante è stato scoperto di recente e solo da una decina di anni si è approfondito lo studio della struttura degli ionomeri in relazione alle capacità autoriparanti [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10]. Il fenomeno di autoriparazione che avviene in questi materiali è di particolare interesse scientifico, in quanto si manifesta spontaneamente a seguito di impatti in cui le energie in gioco siano sufficientemente elevate. Infatti è stato osservato che dopo il passaggio di un proiettile nel materiale, evento molto rapido e che comporta una notevole quantità di energia, questo si autoripara. Durante l'impatto parte dell'energia cinetica del proiettile è trasferita al materiale sotto forma di energia elastica e calore; quindi sembra essere proprio il giusto bilanciamento tra queste due forme di energia ad attivare il processo di autoriparazione. Per una descrizione più dettagliata del fenomeno di autoriparazione a seguito di un impatto balistico si rimanda al Paragrafo 1.3.

Tuttavia, a causa delle scarse caratteristiche meccaniche di questi materiali, è impensabile la realizzazione di un componente strutturale aeronautico costituito interamente da ionomero. Quindi lo studio di configurazioni multistrato, comprendenti il polimero ed un materiale dalle caratteristiche meccaniche nettamente superiori, può risultare una valida soluzione applicativa. Una spiegazione esaustiva riguardo questo argomento verrà fornita nel Capitolo 2.

Struttura molecolare

Si ipotizza che il comportamento autoriparante che caratterizza gli ionomeri sia dovuto alla loro particolare struttura molecolare, ed in particolare ai gruppi ionici presenti in essa. Gli ionomeri sono prodotti dalla neutralizzazione dei gruppi ionici di un copolimero contenente ripetizioni di gruppi ionici e non ionici. In molti casi, tali gruppi ionici sono inizialmente gruppi acidi attaccati alla catena polimerica che, una volta neutralizzati, danno origine ad una coppia di ioni unita ad un catione metallico. Il processo di neutralizzazione porta alla formazione di un polimero con gruppi ionici all'interno della struttura polimerica, ovvero uno ionomero. Infine, il contenuto ionico di uno ionomero dipende dal numero di gruppi acidi neutralizzati nella fase di produzione. Nel corso degli anni sono stati analizzati vari modelli per giustificare la particolare struttura molecolare e le proprietà di questi materiali [11]. Già nel 1970 Eisenberg propose un modello teorico per spiegare la tendenza delle coppie ioniche a raggrupparsi in regioni all'interno del materiale [12]. Tali aggregati, costituiti puramente da materiale ionico, sono chiamati *multiplets* e sono caratterizzati da una massa piuttosto contenuta e da forti interazioni elettrostatiche. La forma e il numero di coppie ioniche presenti in ciascun *multiplet* dipende da diversi fattori, tra cui la flessibilità della catena polimerica, il contenuto ionico e la costante dielettrica del materiale. Infatti, una bassa costante dielettrica del polimero e una bassa temperatura di transizione vetrosa (T_g) favoriscono l'aggregazione delle coppie ioniche; al contrario, una costante dielettrica e una T_g elevata la inibiscono. Nella formazione dei *multiplets* anche le forze elettrostatiche rivestono un ruolo di fondamentale importanza; infatti le coppie di ioni piccoli e altamente polari interagiscono tra loro in maniera più forte, portando alla formazione di gruppi ionici più saldi e di dimensioni maggiori. I *multiplets* comportano quindi la nascita di una regione a mobilità ridotta all'interno della catena polimerica, come mostrato in Figura 1.3; l'entità di tale riduzione di mobilità è influenzata da diversi fattori come il legame esistente tra catena e *multiplet*, la densità e l'estensione della catena polimerica in prossimità del multiplet stesso.



Figura 1.3: Rappresentazione schematica della regione a mobilità ridotta attorno ad un multiplet di polistirene co-metacrilato di sodio

Il modello presentato da Eisenberg per lo studio degli ionomeri spiega anche come, all'aumentare del contenuto ionico, i diversi *multiplets* si organizzano in grappoli. Infatti, il singolo multiplet, con la relativa regione di mobilità ridotta, si estende per una lunghezza non superiore ai 25/30 Å, e tale dimensione non gli consente di manifestare la propria temperatura di transizione vetrosa. Aumentando il numero degli ioni presenti, i *multiplets* si trovano ad essere tra loro molto vicini e, a causa delle interazioni elettrostatiche tra di essi, si genera, all'interno della catena polimerica, una regione estesa di ridotta mobilità denominata cluster. I clusters costituiscono, nello ionomero, una fase separata, la cui formazione è favorita dalle forze elettrostatiche che devono vincere quelle elastiche delle catene a cui i mul*tiplets* sono attaccati. Inoltre esiste una concentrazione di ioni critica al di sopra della quale il processo di formazione dei *clusters* risulta facilitato. In Figura 1.4 si nota come cambia la struttura interna dello ionomero all'aumentare dei gruppi ionici. I cerchi bianchi rappresentano i *multiplets*, la regione grigia attorno ad essi rappresenta la zona di ridotta mobilità: si evince che, aumentando il numero dei multiplets, si vengano a formare degli aggregati estesi. La diversa conformazione dei multiplets e degli aggregati ionici che ne derivano sono responsabili delle proprietà fisiche e meccaniche di questi materiali.



Figura 1.4: Rappresentazione schematica della variazione di morfologia interna al variare della concentrazione ionica: (a) bassa, (b) intermedia, (c) elevata.

Una caratteristica fondamentale degli ionomeri è la termoreversibilità dei legami al loro interno, e questo è uno degli aspetti responsabili del comportamento autoriparante. In condizioni normali, corrispondenti alla temperatura ambiente, la struttura molecolare dello ionomero è molto ordinata, e in essa è possibile riconoscere facilmente tre distinte regioni: i cristalli, la struttura amorfa e i *clusters*. Studi termici e calorimetrici hanno analizzato cosa accade nel materiale all'aumentare della temperatura. Variando lo stato termico si osserva il passaggio da una condizione ordinata ad una disordinata all'interno dei *clusters* (tale passaggio avviene circa attorno ai 50°C per la maggior parte degli ionomeri); nella struttura disordinata i legami si allentano e la mobilità molecolare aumenta: in questa condizione i cristalli sono ancora visibili. Alzando ulteriormente la temperatura fino al valore di fusione (90°C circa) i cristalli spariscono: lo ionomero è fuso. In Figura 1.5 viene rappresentato il passaggio dalla configurazione ordinata a quella disordinata a seguito di un apporto di calore.



Figura 1.5: Rappresentazione schematica del cambiamento della struttura molecolare al variare della temperatura.

Seguendo il procedimento inverso, cioè abbassando la temperatura, i cristalli si riformano (la temperatura di ricristallizzazione e quella di fusione differiscono di alcune decine di gradi), ma la riorganizzazione ordinata dei *clusters* richiede un tempo superiore rispetto a quello necessario per passare dalla configurazione ordinata a quella disordinata.

Un altro aspetto da non sottovalutare riguardante la struttura morfologica degli ionomeri è il fenomeno dello *ion hopping*. Gli aggregati ionici, seppur in configurazione disordinata, sono presenti nel polimero fuso anche a temperature piuttosto alte (che arrivano a circa 300°C, temperatura alla quale il materiale si deteriora) e la loro presenza è la causa della maggior viscosità di tali materiali rispetto a quella di polimeri simili, ma non ionici. Il fenomeno dello *ion hopping* viene spiegato come la tendenza di uno ione a "saltare" da un aggregato ionico all'altro. Questi agglomerati possono pertanto essere definiti dinamici, ed è possibile individuare un tempo medio che indica quanto normalmente un gruppo ionico resti in un determinato aggregato prima di "saltare" in un altro. Una rappresentazione schematica di questo fenomeno viene riportata in Figura 1.6, dove si nota come le specie ioniche di un dato polimero tendano a passare da un gruppo ionico all'altro.



Figura 1.6: Rappresentazione schematica del fenomeno dello ion hopping.

Per mezzo di questo loro comportamento gli ioni consentono il rilassamento del segmento di catena polimerica alla quale i gruppi ionici sono attaccati, per cui il polimero può fondere senza la necessità che tutti gli aggregati ionici vengano sciolti. Ciò permette al materiale di presentare un comportamento elastico anche allo stato fuso, caratteristica, come si vedrà, di fondamentale importanza nel processo di autoriparazione.

1.3 Fenomeno dell'autoriparazione negli ionomeri

L'autoriparazione all'interno degli ionomeri si manifesta a seguito di impatti, che possono essere dovuti, per esempio, alla penetrazione di un proiettile. Tale processo avviene all'interno del materiale in maniera completamente autonoma ed è differente da qualunque altro meccanismo di autoriparazione in quanto è un processo che, in teoria, potrebbe manifestarsi nello stesso punto un numero indefinito di volte. Ciò potrebbe essere possibile poichè, a seguito dell'autoriparazione, non viene alterata la struttura molecolare del materiale. Degli studi più approfonditi condotti sugli ionomeri come materiali *self-healing* sono da attribuire a Kalista [5] e S. van der Zwaag [18]. Il processo di autoriparazione può essere riassunto come segue:

- *impatto*: il proiettile trasferisce la propria energia cinetica al materiale sotto forma di energia termica ed elastica. La fusione locale dello ionomero viene provocata dal calore generato dall'attrito tra il proiettile e il materiale stesso;
- *deformazione*: dato il comportamento elastico esibito dallo ionomero anche allo stato fuso, esso ha un elevato grado di deformazione prima della rottura. Grazie alla regione attorno alla zona di impatto rimasta inalterata e all'energia elastica trasferita durante l'impatto, il polimero ha un ritorno elastico che gli consente di riportarsi nella configurazione iniziale;
- *riparazione*: il foro di passaggio viene riempito completamente dai frammenti di materiale ancora fuso che sono in grado di risaldarsi tra loro. Le proprietà meccaniche, nella zona impattata, ritornano quelle iniziali dopo un periodo di tempo di circa un mese grazie alla riorganizzazione ordinata dei *clusters* ionici.

L'autoriparazione avviene in modo efficiente se tutti i punti elencati sopra vengono rispettati. Inoltre, ai fini dell'autoriparazione, ciascuna fase presente nella struttura morfologica degli ionomeri è importante. Infatti i gruppi ionici formano delle regioni ioniche estese dette *clusters* che si mantengono (seppur in maniera disordinata) anche allo stato fuso, ed è proprio grazie a tali aggregati ionici, e al già spiegato fenomeno dello *ion hopping* (paragrafo 1.2.3), che il polimero continua a manifestare un comportamento elastico anche oltre la temperatura di fusione, e ciò gli permette un'elevata elongazione prima della rottura. Quando il materiale si raffredda avviene una rapida formazione dei cristalli nella catena polimerica che permette ai diversi frammenti di polimero di risaldarsi tra loro. Infine, dopo un lasso di tempo di circa trenta giorni, si raggiunge lo stato ordinato dei *clusters*, e il polimero recupera le sue originarie proprietà meccaniche.

Inoltre il fenomeno di autoriparazione dipende da diversi fattori che si devono manifestare secondo dei criteri precisi. Studi condotti su ionomeri a temperature superiori rispetto a quella ambiente hanno dimostrato che l'autoriparazione non è così efficiente. Infatti, riscaldando l'intero materiale, nel momento dell'impatto con il proiettile loionomero si trova in uno stato più flessibile e la deformazione, che normalmente coinvolge solo la zona di impatto, risulta più estesa; viene quindi a mancare il giusto bilanciamento tra la parte di materiale fuso che si deforma e quella che resta inalterata, e pertanto l'autoriparazione non risulta completa.

Capitolo 2

Strutture multistrato

Per quanto siano ancora necessari studi più approfonditi, appare evidente come le possibilità applicative degli ionomeri siano molto interessanti. Per il loro utilizzo occorre pensare a tutte quelle situazioni in cui determinate strutture, o parti di esse, possano essere a rischio di impatto contro corpi piccoli ad una certa velocità e in cui è necessario un intervento di riparazione immediato. Tuttavia questi materiali non mostrano caratteristiche meccaniche sufficientemente elevate da poterli considerare adatti alle strutture aeronautiche. Il problema principale risulta essere, oltre alla resistenza strutturale, la bassa rigidezza flessionale, che definisce un grande limite alle applicazioni permesse per questi materiali. Risulta allora fondamentale trovare il giusto compromesso tra autoriparazione e proprietà meccaniche, accoppiando questi materiali con altri dalle più elevate caratteristiche.

Già in precedenza sono stati condotti studi [15] nei quali si proponeva di accoppiare direttamente ionomero e composito o tessuto in kevlar. Purtroppo, in entrambi i casi, i risultati ottenuti hanno evidenziato come queste soluzioni siano scarsamente attuabili: sebbene sia riscontrabile una riduzione del diametro dei fori provocati dai proiettili, la riparazione risulta comunque incompleta, a causa del ridotto volume libero lasciato allo ionomero, oppure per la presenza di fibre che ostacolano il ritorno elastico del polimero, o ancora perchè i rinforzi, assorbendo le onde di pressione generate dal passaggio del proiettile, impediscono allo strato di ionomero di scaldarsi a sufficienza e di assorbire l'energia necessaria ad attivare l'autoriparazione.

Risulta quindi evidente come, qualora si vogliano accoppiare gli ionomeri a dei materiali di rinforzo, questo abbinamento debba avvenire non direttamente, ma per mezzo di strutture di supporto in grado di garantire un'adesione non continua. Nei paragrafi seguenti, dopo una breve introduzione al concetto di struttura sandwich, verranno elencati i materiali adottati nel corso del lavoro di tesi e, successivamente, verranno presentate le strutture analizzate assieme alle tecnologie adoperate per ottenerle.

2.1 Le strutture sandwich

Dovendo garantire un accoppiamento non diretto tra lo ionomero e il materiale di rinforzo, così da aumentare le caratteristiche meccaniche del primo, la soluzione applicativa migliore risulta essere quella delle strutture sandwich. Queste sono costituite da pannelli sandwich, i quali possono essere considerati un caso particolare dei laminati in materiale composito. In generale questi pannelli vengono ottenuti stratificando tre diversi strati, ossia incollando due pelli (*skins*) sottili ad un riempitivo spesso(*core*), come mostrato in Figura 2.1.



Figura 2.1: Struttura di un pannello sandwich: (A) pelli (B) riempitivo (C) adesivo

In questo modo è possibile creare una particolare struttura, nella quale le pelli resistono praticamente a tutte le sollecitazioni agenti nel piano ed applicate lungo i bordi, nonché ai momenti flettenti fuori dal piano, fornendo alla struttura quasi tutta la sua rigidezza flessionale. Contemporaneamente il riempitivo, distanziando le pelli e trasmettendo il taglio tra di esse, le rende collaboranti e fornisce la maggior parte della rigidezza a taglio della struttura.

Da non sottovalutare, inoltre, la possibilità di adoperare pelli con caratteristiche meccaniche, proprietà fisiche e spessori completamente differenti. In questo modo si può quindi pensare di progettare un pannello multi-funzionale, cioè una particolare struttura in cui ogni strato è pensato per reagire in maniera ottimale ad una particolare sollecitazione.

2.1.1 Pelli

Sono l'elemento della struttura progettata per sopportare la maggior parte dei carichi applicati. Infatti la rigidezza, la forma, la stabilità e, per la maggior parte, la resistenza del sandwich sono demandate alla resistenza delle pelli. Talvolta le *skins* svolgono anche altre funzioni, come ad esempio fornire una superficie scabra ad elevato attrito oppure un rivestimento duro e resistente all'abrasione. Per meglio assolvere a tali funzioni, talvolta una pelle può essere realizzata con uno spessore o con una modalità produttiva leggermente diversa dall'altra. In fase progettuale occorrerà dunque tenere in considerazione molteplici proprietà (quali, ad esempio, resistenza all'invecchiamento ambientale, massima temperatura di funzionamento, assorbimento di umidità o isolamento termico), in modo da ottenere un manufatto il più possibile adatto per la funzione per cui è stato progettato.

2.1.2 Riempitivo

La funzione primaria del riempitivo consiste nello stabilizzare le pelli e nel sopportare la maggior parte della sollecitazione di taglio trasverso. Per svolgere tale ruolo in maniera efficiente, il riempitivo deve essere il più rigido e leggero possibile e deve garantire proprietà prevedibili, uniformi nello spazio e costanti nel tempo, tenendo conto dell'ambiente in cui è chiamato ad operare. Per essere leggeri, i riempitivi vengono di solito realizzati con materiali a bassa densità (schiume, legnami leggeri, strutture corrugate o a nido d'ape). A causa di ciò, l'approccio progettuale deve tener conto della cedevolezza del riempitivo, in considerazione della sua bassa rigidezza a taglio.

2.1.3 Adesivo

Gli adesivi per le strutture sandwich spesso costituiscono una tipologia a sé rispetto agli adesivi per impiego generale: infatti il progettista deve anche tenere conto che possono liberarsi prodotti gassosi di reticolazione, tali da provocare conseguenze inaspettate e potenzialmente pericolose per il riempitivo, come corrosione e pressurizzazione. Inoltre, rispetto agli adesivi convenzionali, gli adesivi per sandwich devono possedere maggior tenacità (resistenza all'avanzamento della cricca al bordo dell'incollaggio), adattabilità (capacità di riempire eventuali imperfezioni dimensionali o errori di giustapposizione), capacità di creare il menisco alla giunzione tra la pelle ed il bordo della cella, capacità di resistere allo *squeezing* dovuto alla pressione eccessiva. La scelta dell'adesivo migliore deve essere fatta in fase progettuale considerando il ciclo di reticolazione richiesto, la massima temperatura operativa, il coefficiente di dilatazione termico, le prestazioni meccaniche desiderate, il tutto senza dimenticare la natura delle pelli e del riempitivo da incollare e la forma con cui l'adesivo viene reso disponibile.

2.2 Materiali adottati

Volendo creare una struttura multi-funzionale in grado di autoripararsi, quindi caratterizzata dall'avere una delle due pelli composta di ionomero, risulta fondamentale accoppiare questo materiale, caratterizzato da una rigidezza flessionale bassa, con uno dalle proprietà meccaniche più performanti. Allora, collegando la pelle costituita dallo ionomero ad una in tessuto di carbonio per mezzo di un riempitivo è possibile trasferire la rigidezza flessionale della seconda sulla prima.

2.2.1 Surlyn[®] 8940

In questo lavoro, il materiale considerato per formare la pelle con caratteristica autoriparante è lo ionomero prodotto dalla compagnia DuPontTM e distribuito con il nome commerciale Surlyn[®].

Il Surlyn[®] è un polimero ionomerico termoplastico costituito da un copolimero avanzato a base di polietilene e acido etilene metacrilico (5.4 mol %) in cui i gruppi acidi (E/MAA) sono parzialmente neutralizzati con ioni metallici, come zinco (Zn) e sodio (Na). Il Surlyn[®] è reperibile in commercio in numerose qualità, differenziate tra loro secondo la tipologia di ioni metallici utilizzati e la quantità di gruppi acidi neutralizzati. Nello specifico, in questo studio, si è deciso di utilizzare il Surlyn[®] 8940, contenente il 30% di gruppi acidi neutralizzati con cationi di sodio, già analizzato in lavori di tesi precedenti [13]. La scelta è giustificata dai risultati ottenuti in ulteriori lavori di ricerca svolti presso il Politecnico di Milano [15], dove test balistici, effettuati anche sul materiale Surlyn[®] 8920, hanno evidenziato una migliore attitudine all'autoriparazione dello ionomero da noi scelto. Il materiale viene fornito sotto forma di granuli. A causa del loro stoccaggio in ambiente non controllato, questi devono essere inizialmente trattati in modo da rimuovere l'umidità atmosferica, che potrebbe inficiare la fase di produzione delle piastrine. Si raggiunge questo scopo posizionando i granuli in una camera a vuoto ad una temperatura di circa 50° C, per un tempo equivalente a circa un'ora. Solo dopo è possibile procedere con la fase di formatura delle lastre. La tecnologia adoperata è stata quella definita di *compression moulding*, nella quale si ricorre all'utilizzo di una pressa idraulica dotata di uno stampo. Quest'ultimo, rivestito da un film di politetrafluoroetilene (PTFE) con funzione distaccante, dopo essere stato preriscaldato a 180°C, viene riempito col materiale da formare. Una volta che tutta la sostanza è fusa, lo stampo viene raffreddato per mezzo di un circuito ad acqua, ottenendo così una piastrina di dimensioni 120×120 mm e spessore variabile in base alla quantità e alla densità del materiale impiegato.

In generale il Surlyn^(R) è un prodotto che trova molte applicazioni nella produzione industriale e quindi risulta molto versatile; presenta una trasparenza cristallina, anche su spessori elevati, che ne favorisce l'impiego come rivestimento per superfici esterne garantendo elevata lucidità, resistenza a impatti, graffi e abrasioni e protezione dagli agenti atmosferici. Inoltre, è particolarmente utilizzato nella produzione di attrezzature sportive come palle da golf, caschi e sci, come rivestimento in alcune parti di veicoli, oltre che per il confezionamento di prodotti cosmetici ed alimentari.

2.2.2 Nomex[®]

Poichè è necessario garantire un volume libero adeguatamente ampio per permettere la deformazione dello ionomero , il riempitivo scelto è un nido d'ape. In particolare, data la sua grande diffusione in ambito aerospaziale, è stato scelto di adottare una struttura realizzata con carta aramidica, un materiale completamente sintetico, brevettato dalla DuPontTM con il nome commerciale di Nomex[®]. L'intrinseca tenacità e resistenza del materiale rende questo riempitivo molto leggero (16-48 Kg/m^3).

Le proprietà fisiche e meccaniche del nido d'ape sono fortemente dipendenti, oltre che dalle caratteristiche del materiale con cui esso è fabbricato, dalla densità e dalla geometria della cella. Nel nostro caso si è deciso di adottare una struttura a celle esagonali, mostrata in Figura 2.2, di spessore *t* pari a 6,35 mm e con le dimensioni *W* e *L* pari a 120 mm, così da poter aderire perfettamente alla piastrina di ionomero. La fibra aramidica adottata è la HexWebTM HRH[®]10–3.2–48 (tipo di fibra-diametro cella in mm-densità in kg/m³), ossia del normale Nomex[®] caratterizzato dall'essere stato immerso in un bagno di resina fenolica resistente al calore, così da raggiungere la giusta densità nel materiale, e assicurare temperature di servizio superiori a 180° C.



Figura 2.2: Struttura del riempitivo a nido d'ape)

2.2.3 Carbonio

Come materiale di rinforzo da accoppiare allo ionomero è stato scelto un pannello di composito formato da fibre di carbonio impregnate con una resina epossidica, di spessori variabili tra 1 e 2 mm, prodotte in autoclave.

2.3 Strutture progettate

2.3.1 Strutture sandwich

Essendo queste strutture del tutto innovative nel campo degli ionomeri, e non avendo trovato alcun riferimento in letteratura tale da poter suggerire un'adeguata tecnologia di produzione per i pannelli sandwich oggetto di questa tesi, è stato studiato il comportamento di queste strutture ottenute secondo diverse metodologie. In tutti i casi si è proceduto, inizialmente, nell'incollare la struttura a nido d'ape sulla lamina di carbonio per mezzo di un film di colla, e successivamente il pannello sandwich è stato completato unendo anche la pelle composta da ionomero secondo le tecnologie di seguito elencate. Caratteristica fondamentale per tutti gli incollaggi adottati è quella di vincolare la deformazione dello ionomero il meno possibile, riducendo quindi la zona di contatto tra questo e il riempitivo unicamente al perimetro delle celle del nido d'ape.

- **Fusione dello ionomero.** Per assicurare un'adesione uniforme tra riempitivo e pelle in ionomero, quest'ultima è stata riscaldata ad una temperatura di circa 60° C, sufficiente quindi ad ammorbidire il polimero, ma non a fonderlo. Il rammollimento ha poi permesso di inglobare parzialmente il riempitivo nello spessore della piastrina in ionomero. La procedura è stata eseguita riscaldando solo il piano superiore della pressa utilizzata per formare le piastrine, ed isolando quello inferiore, così da limitare il riscaldamento della faccia esterna del pannello sandwich. L'inserimento del nido d'ape nello ionomero, uniforme grazie alla pressione distribuita esercitata dalla pressa, è controllato per mezzo di appositi spessori, utili per determinare quando interrompere la discesa del piano superiore.
- **Colla spray.** Poichè alle strutture progettate non sono richieste elevate caratteristiche strutturali, l'incollaggio può avvenire anche per mezzo di comune colla spray, distribuita nella maniera più uniforme possibile sulla piastrina di ionomero. Rispetto al caso precedente, a causa della ridotta superficie di contatto tra il riempitivo e il polimero, l'adesione sarà meno performante, ma verrà evitato di alterare termicamente il materiale. Non è interesse di questo lavoro di tesi considerare eventuali problemi legati alla liberazione di gas da parte dell'adesivo.

Colla liquida. In maniera del tutto analoga al caso precedente, in sostituzione della colla spray, è stato adottato un adesivo liquido composto da 2cianoacrilato di metile. Non sono riscontrabili differenze sostanziali rispetto all'utilizzo di colla spray.

2.3.2 Strutture multistrato nervate

Un altro tipo di accoppiamento tra lo ionomero e una struttura di supporto, che riesca ad aumentarne le caratteristiche meccaniche, può avvenire attraverso pannelli in materiale composito opportunamente nervati, come quelli presentati in Figura 2.3. In questo modo è assicurata un'adesione non continua tra ionomero e materiale di supporto, limitata alla piccola superficie delle nervature, permettendo al materiale autoriparante di potersi deformare liberamente qualora venisse perforato da un corpo estraneo. Allo stesso tempo, grazie allo spessore maggiorato fornito al pannello dalle nervature, nelle zone di incollaggio non sarà necessario che il polimero si autoripari.



Figura 2.3: Strutture nervate di supporto in materiale composito

Essendo solo una fase preliminare di progetto, le strutture nervate sono state ottenute incollando opportunamente lastre di materiale composito simili a quelle utilizzate per le strutture sandwich con liste di materiale composito ottenute per infusione. Ovviamente, per un futuro studio ed ottimizzazione di queste strutture, è possibile pensare alla laminazione diretta in autoclave di queste strutture, andando ad eliminare i punti di incollaggio.

Creato il supporto, il pannello di materiale ionomerico è stato incollato ad esso per mezzo di comune colla cianoacrilica.
Capitolo 3

Caratterizzazione del materiale

Col fine di poter meglio evidenziare quelle che sono le caratteristiche proprie dello ionomero considerato in questo lavoro di tesi, occorre innanzitutto confrontare il suo comportamento con quello registrato, a parità di condizioni di prova, per il polimero di base di cui è composto. Per questo motivo, nel capitolo che segue, verranno presentati i dati ottenuti durante alcune prove di caratterizzazione eseguite sul polietilene, e successivamente gli stessi saranno confrontati con quelli derivanti dalle medesime prove eseguite sul Surlyn[®] 8940 in precedenti lavori di tesi [13].

3.1 Polietilene

Il polimero di base dello ionomero studiato in questo lavoro è il polietilene. Il materiale in questione è un polimero termoplastico e si ottiene per polimerizzazione del gas etilene (C_2H_4) attraverso due differenti metodi, a seconda che si voglia un materiale a bassa o ad alta densità (rispettivamente metodo ad alta pressione e metodo Ziegler). Il polietilene presenta formula chimica ($-C_2H_4-$)_n, con n che può arrivare fino ad alcuni milioni, e le catene possono avere ramificazioni variabili. La semplicità e il relativo basso costo di produzione, unite a caratteristiche peculiari quali l'isolamento e la stabilità chimica, hanno reso questo polimero uno dei materiali più comuni dei nostri giorni, tanto da costituire il 40% del volume totale della produzione mondiale di materie plastiche [14]. Il suo utilizzo è riscontrabile tanto in semplici oggetti quotidiani, quali buste, contenitori di vario tipo o tubazioni, quanto in applicazioni più particolari, come i palloni sonda.

3.2 Proprietà meccaniche

3.2.1 Processo di produzione dei provini

Così come per lo ionomero, anche il polietilene viene fornito sotto forma di granuli, e successivamente foggiato attraverso la tecnica definita di *compression moulding*, già spiegata nel Paragrafo 2.2.1.

Per le prove di caratterizzazione meccanica del materiale, le piastrine di polimero sono state poi fustellate secondo la normativa ASTM D1708. La geometria dei provini è riportata in Figura 3.1.



Figura 3.1: Disegno del provino utilizzato (dimensioni in mm)

3.2.2 Prove di trazione veloce

Nei materiali polimerici le prestazioni meccaniche, come ad esempio il modulo elastico e lo sforzo di snervamento, non sono costanti. Queste, infatti, dipendono contemporaneamente da diversi parametri, tra cui la velocità di deformazione del materiale e lo stato termico del materiale. Nel caso specifico degli ionomeri, inoltre, esiste una correlazione diretta tra velocità di deformazione e temperatura. Durante il processo di deformazione è possibile osservare come il materiale si scaldi progressivamente, e questo fenomeno appare sempre più evidente con l'aumentare della velocità di deformazione, come verificato da precedenti lavori di tesi [13],[15]. L'aumento di temperatura è dovuto, probabilmente, allo svolgimento delle catene polimeriche, che allineandosi rilasciano energia sotto forma di calore.

Per comprendere meglio se il fenomeno del riscaldamento durante la deformazione è prerogativa essenziale degli ionomeri o meno, sono state effettuate delle prove di trazione a diverse velocità di allungamento; per evidenziare le variazioni di temperatura, tali prove sono state registrate mediante l'utilizzo di una termocamera ad infrarossi. Le velocità di trazione adottate per i diversi test sono riportate in Tabella 3.1. Per ciascuna velocità sono stati testati tre campioni, ricavati da lastre di polietilene prodotte come descritto nel Paragrafo 3.2.1, dello spessore di circa 2 mm.

Velocità di allungamento [mm/s]	Velocità di deformazione [s ⁻¹]
0,1	0,0045
1	0,0455
10	0,4545
100	4,5455
250	11,3636
500	22,7273

Tabella 3.1: Velocità di allungamento e di deformazione per le prove di trazione veloce

Le prove sono state effettuate utilizzando la macchina MTS modello 858 per quanto riguarda la trazione, mentre le riprese termiche sono state effettuate mediante una termocamera Nikon Laird S270.

I dati provenienti dalla macchina MTS sono elaborati adottando il metodo ingegneristico mediante le relazioni:

$$\sigma_e = \frac{F}{A_0} \tag{3.1}$$

$$\varepsilon_e = \frac{\Delta l}{L_0} \tag{3.2}$$

in cui A_0 rappresenta l'area della sezione iniziale del provino e L_0 è la lunghezza del tratto utile iniziale del provino.

Nella Figura 3.2 sono riportate le curve sforzo-deformazione relative alle prove effettuate sui provini di polietilene.

Per la prova eseguita a 0,1 mm/s, poichè per basse velocità di deformazione gli andamenti degli sforzi tra un test e l'altro risultano decisamente influenzati da eventuali difetti di produzione nei provini, e poichè la prova richiede un tempo notevolmente più lungo delle altre, viene considerato un singolo provino.



3.2. PROPRIETÀ MECCANICHE

Figura 3.2: Curve $\sigma - \varepsilon$ ingegneristica per il polietilene alle varie velocità

Tuttavia l'approccio ingegneristico, a causa delle grandezze tenute in conto, non permette di identificare correttamente gli sforzi reali all'interno del materiale. Durante la prova, infatti, il tratto utile del provino, sottoposto a trazione, subisce una strizione che fa variare l'area della sezione. Per tener conto di questa variazione risulta allora necessario calcolare gli sforzi e le deformazioni effettive all'interno del campione, attraverso le relazioni [17]:

$$\varepsilon_t = \ln(1 + \varepsilon_e) \tag{3.3}$$

$$\sigma_t = \sigma_e \cdot exp(\varepsilon_e) \tag{3.4}$$

Nella Figura 3.3 sono riportate le curve sforzo-deformazione reali per le prove effettuate e i relativi incrementi di temperatura registrati in funzione della deformazione.

Per quanto riguarda la velocità di allungamento di 0,1 mm/s, i cui risultati sono mostrati in Figura 3.3a, la variazione di temperatura del materiale è praticamente nulla. Infatti, a basse velocità, il riscaldamento interno del polimero è più lento dei fenomeni convettivi esterni, che sono quindi in grado di riportare immediatamente il materiale in equilibrio termico con l'ambiente circostante.

Infine, nella Figura 3.4 è riportato un confronto tra le curve sforzo-deformazione reali ottenute a diverse velocità di allungamento. Si può notare come sia presente un rilevabile aumento dello sforzo di snervamento all'aumentare della velocità di deformazione, in accordo con quanto comunemente osservato con il modello di Eyring. Inoltre si può notare come, per basse velocità di deformazione, il polietilene abbia uno sforzo a rottura molto maggiore di quello registrato nelle prove ad alta velocità di allungamento. Una probabile causa di questo comportamento, oltre alla ovvia differente velocità di deformazione, può essere cercata nel riscaldamento interno del materiale. Tuttavia questo aspetto verrà approfondito in seguito, quando si andrà a valutare l'energia dissipata nel materiale e che induce un incremento di temperatura all'interno di esso.



Figura 3.3: Curve $\sigma - \varepsilon$ reale per il polietilene alle varie velocità



Figura 3.4: Confronto tra le curve $\sigma - \varepsilon$ per il polietilene a diverse velocità di allungamento

Nelle Figure 3.5 e 3.6 sono inoltre riportate alcune delle immagini più significative registrate dalla termocamera durante la prova di trazione. Come gia mostrato nella Figura 3.3, il riscaldamento del provino risulta più evidente all'aumentare della velocità di allungamento; infatti, per basse velocità di deformazione, il riscaldamento interno del materiale dovuto al lavoro di deformazione è compensato dai moti convettivi esterni dell'ambiente di prova.

Di seguito si riportano le immagini acquisite immediatamente prima ed immediatamente dopo la rottura del provino in polietilene, rispettivamente alle velocità di allungamento di 250 mm/s e 500 mm/s.



Figura 3.5: Ripresa termografica durante la prova di trazione a 250 mm/s



(a) Prima della rottura

(b) Dopo la rottura

Figura 3.6: Ripresa termografica durante la prova di trazione a 500 mm/s

3.3 Confronto con i provini in Surlyn[®] 8940

In questo paragrafo verranno confrontati i dati ottenuti durante le prove in trazione a diverse velocità di deformazione per il polietilene con quelli ricavati da precedenti lavori di tesi [13] e riguardanti il Surlyn[®] 8940. Per chiarezza espositiva, nelle Figure 3.7 e 3.8, si è scelto di presentare una singola curva per ogni test effettuato e per ogni materiale provato.

Il confronto risulta utile poichè permette di identificare la presenza o meno di comportamenti peculiari dello ionomero rispetto al polimero di base di cui è composto. Si può innanzitutto notare come in realtà, per quanto riguarda il riscaldamento dei due materiali, non vi siano sostanziali differenze: vi è al più una discrepanza di temperatura di circa 10°C a favore dello ionomero, come rappresentato in Figura 3.8d. Tuttavia, occorre ricordare che il valore di temperatura è direttamente collegato allo stato di sforzo del provino; quindi, dato che il valore di sforzo nel campione in Surlyn[®] 8940 è più grande di quello rilevato nel polietilene, è giusto rilevare una temperatura maggiore nel primo rispetto al secondo. Al contrario è possibile osservare un comportamento differente in termini meccanici tra i due materiali: il polietilene, pur mostrando, a parità di deformazione, uno sforzo sempre minore rispetto al polimero autoriparante, per basse velocità di trazione (Figure 3.8a, 3.8b, 3.8c), non raggiunge mai la condizione di sforzo a rottura, ben evidente invece per lo ionomero. Al contrario, per alte velocità di trazione (Figure 3.8d, 3.8e, 3.8f), il provino in polietilene risulta rotto per valori di sforzo più bassi rispetto a quelli del Surlyn[®] 8940, e in corrispondenza di allungamenti relativi minori. Il polietilene è dunque caratterizzato da una tenacità minore rispetto a quella dello ionomero. Una possibile spiegazione di questo risultato è da cercare nella struttura molecolare dello ionomero. Esso, infatti, grazie alla presenza di aggregati ionici (*multiplets*), presenta regioni a ridotta mobilità (clusters) che conferiscono al materiale la possibilità di deformarsi molto prima della rottura, aumentando quindi la sua tenacità rispetto alla base di cui è composto, ossia il polietilene. Questo aspetto, quindi, può avere influenze sulla capacità dello ionomero di assorbire energia durante un impatto.

Appare allora evidente come le modifiche chimiche apportate al polimero di base, pur variandolo poco sotto l'aspetto del comportamento termico, hanno un'influenza positiva sulle sue caratteristiche meccaniche. Questo effetto è tanto evidente quanto più veloce è la deformazione a cui è sottoposto il polimero, giustificando quindi la presenza del suo carattere autoriparante solo qualora siano in gioco velocità di deformazione elevate.



Figura 3.7: Confronto tra le curve $\sigma - \varepsilon$ ingegneristiche per i due materiali alle varie velocità



Figura 3.8: Confronto tra le curve $\sigma - \varepsilon$ reali per i due materiali alle varie velocità

3.4 Analisi energetica del polietilene

Possono essere fatte importanti considerazioni se si considera l'energia utile alla rottura del provino, correlata con la temperatura registrata nello stesso istante di tempo. Infatti, nota la curva $\sigma - \varepsilon$ del provino, l'integrale di questa ci permette di ottenere il lavoro di deformazione per unità di volume, come mostrato in Figura 3.9.



Figura 3.9: Lavoro di deformazione

Il lavoro di deformazione compiuto dagli sforzi durante il processo di deformazione nell'intera prova di trazione uniassiale corrisponde al lavoro delle forze esterne e quindi all'energia fornita al provino per portarlo a rottura.

Se, come ipotesi di partenza, presumiamo che l'unica componente di energia restituita dal provino sia quella termica, dal confronto tra le due espressioni energetiche è possibile ricavare la variazione di temperatura utile per ottenere la rottura del provino (o una data deformazione di questo).

$$Mc_p(\Delta T) = A_0 l_0 \int_0^{\varepsilon_r} \sigma \,\mathrm{d}x \tag{3.5}$$

Allora è possibile confrontare questa temperatura con quella registrata dalla termocamera durante la prova di trazione. Il confronto dei due valori, presentato in Figura 3.10, permette di valutare quanto effettivamente il calore assuma importanza per la deformazione del polimero.



Figura 3.10: Confronto tra le temperature stimate dal lavoro di deformazione e quelle registrate dalla termocamera

Osservando il grafico appare subito evidente come, in generale, il calcolo sovrastimi la temperatura nel caso di basse velocità d'allungamento (fino a 10 mm/s), mentre la sottostimi alle alte. Occorre tuttavia sottolineare che la stima presentata è stata ottenuta utilizzando un valore costante per il calore specifico, quando invece il fenomeno studiato non è isotermo. Inoltre, considerando come tratto utile del provino solamente la parte centrale dello stesso, si trascura la deformazione indotta nelle zone di ancoraggio delle morse. L'insieme di tutte queste considerazioni induce quindi a considerare con attenzione i valori di stima forniti. Infine, è utile notare, grazie alla visione d'insieme delle prove fornite dalla Figura 3.10, come la velocità di trazione risulti ininfluente per quanto riguarda la temperatura assunta dal provino al momento della sua rottura. In particolare, oltre i 10 mm/s, la temperatura registrata attraverso la termocamera risulta essere approssimativamente di 45°C. Questo è in accordo con l'ipotesi che il riscaldamento del materiale sia dovuto alla dissipazione dell'energia di deformazione.

3.5 Analisi dei risultati

Dalle prove di trazione veloce, oltre ad aver ricavato gli andamenti degli sforzi e delle deformazioni ingegneristiche e reali, è emerso come in realtà il comporta-

mento del Surlyn[®] 8940 non sia molto dissimile da quello del materiale che ne costituisce la base. I circa 10°C in più registrati nello ionomero durante la prova di trazione veloce sono infatti imputabili al differente stato di sforzo tra i due materiali, causato dalla presenza dei *clusters*, che limitano la mobilità delle catene polimeriche del polimero autoriparante ed aumentano la tenacità dello ionomero. Queste considerazioni possono spiegare il carattere autoriparante del Surlyn[®] 8940 se sottoposto ad elevate velocità di deformazione. Infine, altra importante caratteristica, è la poca influenza della velocità del test di trazione oltre i 10 mm/s per quanto riguarda la temperatura massima registrata nel provino in polietilene, temperatura che infatti resta circa costante attorno al valore di 45°C.

Capitolo 4

Prove di impatto balistico a bassa velocità

In questo capitolo vengono presentate le prove di impatto balistico a bassa velocità, il cui scopo è quello di indagare il fenomeno dell'autoriparazione per le diverse strutture sandwich progettate. Inoltre, per le stesse strutture, si vogliono individuare i limiti di funzionamento per impatti a bassa velocità confrontandoli anche con quelli del Surlyn[®] 8940 in configurazione isolata, già analizzati in un lavoro di tesi precedente [16]. Le prove hanno avuto luogo presso il Laboratorio di Sicurezza dei Trasporti (LaST) del Politecnico di Milano e sono state effettuate mediante l'uso di un cannoncino ad aria compressa le cui caratteristiche vengono descritte in seguito.

4.1 Descrizione dell'attrezzatura utilizzata

Come già accennato, per le prove di impatto a bassa velocità si è utilizzato un cannone ad aria compressa disponibile presso il laboratorio LaST del Politecnico di Milano. Attraverso questo, il proiettile, costituito da una sfera di acciaio, viene accelerato contro il provino posto ad una distanza di circa 400 mm dall'uscita del cannone. Date le ridotte dimensioni del proiettile rispetto al diametro interno della canna del cannone, durante la fase di accelerazione è necessario utilizzare una opportuna struttura di contenimento, detta *sabot*, che viene poi trattenuta all'estremità del cannone. Così facendo solo il proiettile fuoriesce dalla canna. Di seguito vengono descritti i diversi componenti del sistema. Per aumentare il grado di sicurezza, tutto il sistema che verrà descritto in seguito è posto in un ambiente di contenimento del sistema di sgancio sono posizionati all'esterno della sala contenente il cannone.

4.1.1 Sistema di lancio

Il sistema di lancio è essenzialmente composto da una canna di alluminio e da un serbatoio. La canna di alluminio è lunga circa 6 m, ha un diametro esterno di 70 mm e uno interno di 40 mm. E' mobile e all'interno di essa viene inserito l'insieme sabot-proiettile. Al momento della chiusura la canna viene serrata tramite delle viti al serbatoio, e la tenuta viene garantita da una guarnizione di gomma. E' importante, per una chiusura ottimale, stringere gradualmente le viti secondo una direzione prescelta, così da non deformare eccessivamente il sistema valvola. All'estremità della canna, tramite ulteriori viti, viene fissato un tappo in alluminio, che riduce la sezione di uscita, così da consentire che il sabot venga trattenuto all'interno della canna e non interferisca con l'impatto del proiettile contro il provino. Il tappo viene riutilizzato ad ogni lancio, mentre una sua parte, costituita da un tubo di alluminio di lunghezza pari a circa 120 mm e spessore 1 mm, ha il compito di assorbire l'energia di impatto, deformandosi, per preservare intatto il resto del tappo. Questo componente, quindi, deve essere sostituito, a discrezione dell'utilizzatore, dopo alcuni lanci. Nelle Figure 7.1, 4.2 e 4.3 sono riportate le immagini dei componenti appena descritti.



Figura 4.1: Serbatoio

CAPITOLO 4. PROVE DI IMPATTO BALISTICO A BASSA VELOCITÀ



Figura 4.2: Canna di alluminio



Figura 4.3: Tappo d'uscita

Il sistema di lancio è completato da una corona contenitiva, riutilizzabile ad ogni lancio e montata nella parte terminale del tubo d'alluminio deformabile. In questo modo si è sicuri che, dopo l'impatto del sabot, l'assorbitore di energia si deformi in maniera giusta, evitando eventuali infiltrazioni dell'alluminio nello spazio presente tra la canna del cannone ed il sabot stesso. Per assicurare il riutilizzo di questo componente, lo stesso è stato realizzato in acciaio.

4.1.2 Sistema di sgancio

Il sistema di sgancio è posizionato all'interno del serbatoio in pressione ed è composto da un solenoide, una lama tagliente e un meccanismo cinematico che collega il tutto (Figura 4.4). La funzione di valvola di pressione è affidata a delle lamine in ottone dello spessore di circa 0,075 mm. Queste sono vincolate al serbatoio per mezzo delle viti che collegano la canna al serbatoio stesso. Nell'istante dello sparo il sistema di sgancio permette alla lama di forare la valvola, permettendo così all'aria di fluire dal serbatoio alla canna.



Figura 4.4: Sistema di sgancio

4.1.3 Proiettili e sabot

Per i proiettili si utilizzano delle sfere in acciaio di varie dimensioni e masse. Queste vengono inserite all'interno di un sabot, la cui presenza e buona realizzazione risultano di fondamentale importanza per prove di questo tipo. La sua funzione è quella di trasmettere al proiettile la forza generata dall'aria in pressione contenuta nel serbatoio, fornendo una superficie resistente al flusso maggiore di quella presente sulla generica sfera.

Il sabot è costituito da un componente di forma cilindrica realizzato in polietilene con un diametro massimo di 39,5 mm, opportunamente lavorato così da poter accogliere al suo interno sfere di diversi diametri (Figura 4.5). Il proiettile viene infatti posizionato in queste cavità ricavate nel cilindro e fissate con del nastro adesivo per evitare uscite indesiderate dal sabot.



Figura 4.5: Sabot

4.1.4 Bersaglio

Ad una distanza di circa 400 mm dall'estremità del cannone è vincolato, tramite dei bulloni ad una struttura sufficientemente rigida e realizzata con dei profilati preforati per la composizione di strutture, il provino di forma quadrata di dimensioni 120x120 mm. All'occorrenza, qualora si voglia evitare che ipotetici rimbalzi dei proiettili sulla struttura di supporto del provino vadano ad interferire con la strumentazione utilizzata per la ripresa delle immagini, il sostegno può essere rivestito da una struttura in Styrofoam dello spessore di 50 mm, in grado di arrestare colpi male indirizzati. In Figura 4.6 sono mostrate le due configurazioni possibili.



Figura 4.6: Struttura di sostegno in configurazione libera (a) e protetta (b)

4.1.5 Sistema di acquisizione dati

Per calcolare la velocità del proiettile sia prima che dopo l'impatto con il provino si è utilizzata una telecamera ad alta velocità di acquisizione. Infatti conoscendo il numero di fotogrammi al secondo, il cui valore è di 21017 fps, si è ricavato l'intervallo di tempo tra un fotogramma e l'altro e di conseguenza si è potuto risalire alla velocità della sfera.

In alternativa, qualora si sia più interessati alla dinamica dell'autoriparazione piuttosto che alla velocità del proiettile, la telecamera ad alta velocità può essere posizionata anteriormente al provino a cavallo della canna, ad un'opportuna distanza di sicurezza. Una possibile configurazione è mostrata in Figura 4.7.



Figura 4.7: Possibile posizionamento della telecamera ad alta velocità di acquisizione

4.2 Prove sperimentali e risultati

Per le prove di impatto di ciascuna struttura multistrato analizzata sono stati utilizzati una serie di proiettili, costituiti da sfere di acciaio di dimensioni e massa differenti, le cui caratteristiche sono riassunte in Tabella 4.1.

Proiettile	Diametro [mm]	Massa [g]
1	2,35	0,053
2	3	0,110
3	5	0,511
4	6,34	1,041
5	8	2,091
6	10	4,084
7	12	7,057
8	14,27	11,868

Tabella 4.1: Caratteristiche dei proiettili utilizzati

Per la campagna di prove le variabili su cui si può intervenire sono tre: lo spessore dello strato di ionomero, il diametro del proiettile e la velocità di impatto. La velocità massima raggiungibile dal sistema di lancio a disposizione non supera i 200 m/s nominali corrispondenti ad una pressione nel serbatoio pari a 6 bar. In accordo con i lavori di tesi precedenti [16] e per facilitare il confronto dei risultati ottenuti, si è deciso di mantenere una velocità d'impatto intorno ai 180 m/s, così da poter concentrare l'attenzione sulle altre due variabili, con lo scopo di definire il rapporto limite spessore/diametro (s/d) tale per cui l'autoriparazione avviene con successo.

4.2.1 Strutture sandwich

La prima tecnologia costruttiva del pannello sandwich testata è stata quella che proponeva di fondere parzialmente lo ionomero, così da poter essere penetrato dalla struttura a nido d'ape. A causa delle ovvie difficoltà tecnologiche, i primi test balistici sono stati effettuati su strutture sandwich formate da una pelle di ionomero dello spessore di 3 mm, così da non rischiare di fondere eccessivamente il polimero e perforarlo durante l'inserimento del riempitivo. I risultati, ottenuti colpendo la struttura con sfere di diametro pari a 10 mm e 8 mm sono tra di loro analoghi. Per brevità nella Figura 4.8 è mostrato l'esito della prova che ha impiegato la sfera di diametro minore.



Figura 4.8: Test balistico con sfera del diametro di 8 mm (a) e particolare del foro (b)

Appare subito evidente come la struttura non si comporti nella maniera desiderata. Prove balistiche effettuate in precedenti lavori di tesi [16] avevano evidenziato che, per un parametro s/d, che mette in rapporto lo spessore s della lastra di ionomero con il diametro d della sfera impattante, pari a 0,30 sarebbe dovuta avvenire una completa riparazione della lastra di polimero. La causa di questa mancata autoriparazione è stata attribuita al processo tecnologico utilizzato per ottenere la struttura sandwich in questione: l'aver inglobato, anche solo parzialmente, la struttura in Nomex[®] nella lastra di ionomero ha inevitabilmente ridotto lo spessore di quest'ultima. Infatti lo ionomero, in parte fuso, è portato a fluire all'interno delle celle del riempitivo, e ciò altera la geometria della lastra, in particolar modo il suo spessore. Sarebbe dunque opportuno, per poter utilizzare questa tecnologia, disporre di un controllo in spostamento della pressa, in grado di limitare l'ingresso del riempitivo nella pelle, così da ottenere uno strato autoriparante di spessore noto. Quindi, a causa degli scarsi risultati ottenuti fondendo il polimero, le successive strutture sandwich sono state ottenute per incollaggio a freddo dello strato di polimero sulla struttura a nido d'ape.

Di seguito sono riportate le tabelle riassuntive delle prove effettuate. In particolare nella Tabella 4.2 si riportano i dati acquisiti durante le diverse prove, specificando quelle che sono le caratteristiche geometriche e tecnologiche di ogni pannello e il diametro del proiettile utilizzato nella prova. Invece, nella Tabella 4.3, vengono messi in evidenza il rapporto s/d e l'esito della riparazione per i test svolti sui provini incollati a freddo. Per una valutazione immediata, si è deciso di evidenziare in verde i dati relativi alle prove in cui il comportamento autoriparante ha avuto successo, in rosso gli altri.

ID	<i>s</i> ₈₉₄₀ [mm]	<i>s_{CC}</i> [mm]	<i>s_{TOT}</i> [mm]	d [mm]	s/d	Incollaggio	Tenuta
1		1	11		0.20	1.1	
1	3	1	11	8	0,38	caldo	×
2	3	1	11	10	0,30	caldo	X
3	1	1	9	5	0,2	freddo	~
4	1	1	9	6,34	0,16	freddo	X
5	1	1	9	8	0,13	freddo	X
6	1	1	9	10	0,10	freddo	×
7	2	1	10	6,34	0,32	freddo	~
8	2	1	10	8	0,25	freddo	~
9	2	2	11	10	0,20	freddo	~
10	2	1	10	12	0,17	freddo	×
11	3	1	11	8	0,38	freddo	~
12	3	2	12	10	0,30	freddo	~
13	3	2	12	12	0,25	freddo	~
14	3	1	11	14,27	0,21	freddo	~

Tabella 4.2: Riassunto dati sperimentali delle strutture sandwich

s/d	2,35	3,00	5,00	6,34	8,00	10,00	12,00	14,27
1	0,43	0,33	0,20	0,16	0,13	0,10	0,08	0,07
2	0,85	0,67	0,40	0,32	0,25	0,20	0,17	0,14
3	1,28	1,00	0,60	0,47	0,38	0,30	0,25	0,21

Tabella 4.3: Rapporto tra spessore della pelle in $Surlyn^{\mathbb{R}}$ 8940 e diametro del proiettile

Si evince allora che, tralasciati i pannelli sandwich ottenuti per fusione dello strato di ionomero, per i quali è opportuno disporre di una tecnologia più avanzata di quella attualmente posseduta, in generale l'accoppiamento tra il Surlyn[®] 8940 ed una struttura di supporto, in grado di fornire al pannello l'opportuna rigidezza flessionale, sia una soluzione valida nell'ambito di strutture intelligenti in grado di autoripararsi senza l'intervento di fattori esterni.

Se si confrontano i risultati ottenuti per le strutture sandwich e quelli riportati in precedenti lavori di tesi [16], avendo come parametro di paragone il rapporto s/d, è possibile evidenziare come l'aver accoppiato lo ionomero ad un'opportuna struttura di supporto, in grado cioè di limitare la deformazione del polimero il meno possibile, abbia migliorato il comportamento del materiale autoriparante soprattutto per lastre di piccoli spessori. Infatti, a parità di rapporto s/d, la struttura sandwich risulta riparata laddove lo ionomero puro resta forato.

Per completezza e comodità di confronto nella Tabella 4.4 sono riportati i dati relativi alle prove balistiche effettuate su lastre di Surlyn[®] 8940.

s/d	2,35	3,00	5,00	6,34	8,00	10,00	12,00	14,27
0,60	0,26	0,20	0,12	0,09	0,08	0,06	0,05	0,04
1,02	0,43	0,34	0,20	0,16	0,13	0,10	0,09	0,07
1,86	0,79	0,62	0,37	0,29	0,23	0,19	0,16	0,13
2,62	1,11	0,87	0,52	0,41	0,33	0,26	0,22	0,18

Tabella 4.4: Rapporto spessore provini su diametro proiettili Surlyn[®] 8940 [16]

Altro confronto proposto, sfruttando sempre dei risultati presentati in un precedente lavoro di tesi [16], riguarda l'energia dissipata dallo ionomero nel fenomeno dell'autoriparazione. Infatti, un ulteriore criterio utile per poter decidere quale delle configurazioni progettate possa risultare più adeguata ai vari scopi, può essere quello della massima energia dissipata durante il test balistico. Per poter operare questo genere di confronto è stato necessario analizzare i dati registrati attraverso la telecamera ad alta velocità di acquisizione. Nella Tabella 4.5 sono riportati, per ogni prova svolta, i valori di velocità in ingresso ed uscita del corpo impattante, assieme alla quantità di energia dissipata durante il fenomeno, ottenuta come differenza tra l'energia cinetica del proiettile prima e dopo la collisione. Qualora il proiettile sia rimasto inglobato nella struttura sandwich, la velocità d'uscita è stata ritenuta ovviamente nulla, ed in questo caso l'energia cinetica in ingresso è stata ritenuta interamente dissipata.

ID	<i>s</i> 8940	S _{CC}	S _{TOT}	d	Vin	Vout	ΔE
	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[m/s]	[m/s]	[J]
3	1	1	9	5	175,00	-	7,82
4	1	1	9	6,34	175,00	75,00	5,22
7	2	1	10	6,34	175,00	-	15,99
8	2	1	10	8	175,00	87,5	8,01
9	2	2	11	10	175,00	105,00	10,01
11	3	1	11	8	189,00	-	37,36
12	3	2	12	10	189,00	52,50	38,08
13	3	2	12	12	170,10	75,00	31,93
14	3	1	11	14,27	175,00	105,00	29,08

Tabella 4.5: Riassunto dati sperimentali delle strutture sandwich per il confronto energetico

Nella Figura 4.9 viene comparata, al variare dello spessore della lastra di ionomero, l'energia dissipata dal provino in configurazione isolata o inglobato nella struttura sandwich.



Figura 4.9: Confronto tra l'energia assorbita dal Surlyn^{\mathbb{R}} 8940 in configurazione isolata e sandwich

Appare evidente come la struttura sandwich, a parità di spessore della lastra di ionomero, riesca ovviamente a dissipare più energia rispetto al singolo provino di Surlyn[®] 8940. Ma una lettura più attenta del grafico permette di evidenziare come, in realtà, il guadagno in energia dissipata non sia da imputare unicamente alla presenza nella struttura della pelle di carbonio. Se così fosse, infatti, al crescere dello spessore dello strato di ionomero, anche l'energia dovrebbe crescere secondo multipli. Ciò non avviene, e questo è dunque dovuto all'accoppiamento fornito dalla struttura sandwich stessa, che dunque risulta essere una soluzione progettuale valida.

4.2.2 Strutture multistrato nervate

La successiva struttura progettata è caratterizzata da un accoppiamento tra lastre di ionomero e lastre di carbonio opportunamente nervate. Come già spiegato nel Paragrafo 2.3, essendo questa solo una fase preliminare del progetto, la nervatura è stata ottenuta non per laminazione ma per incollaggio, così da poter valutare se questo tipo di supporto può essere adatto all'accoppiamento con un materiale autoriparante.

ID	<i>s</i> ₈₉₄₀ [mm]	s _{CC} [mm]	<i>s_{TOT}</i> [mm]	d [mm]	s/d	Tenuta
15	3	1	12	14,27	0,21	~
16	2	1	11	10	0,20	\checkmark

Di seguito, nella Tabella 4.6, è presentato un riassunto delle prove effettuate, in grado di sintetizzare le caratteristiche geometriche dei provini utilizzati.

Tabella 4.6: Riassunto dati sperimentali delle strutture multistrato nervate

Come era logico aspettarsi, il comportamento di questo tipo di struttura appare del tutto identico a quello dello ionomero isolato finchè la zona impattata riguarda semplicemente lo ionomero. Ciò che è stato dunque utile verificare è stato il comportamento del provino qualora esso venga colpito in una zona vicina alla nervatura. Per valutare ciò è stato dunque utilizzato il provino rinforzato da tre nervature, riuscendo a colpire quella centrale. In questo caso la struttura ha reagito ottimamente, respingendo il corpo impattante nonostante l'evidente deformazione mostrata nella sequenza di Figura 4.10. Ciò che però occorre evidenziare è il danneggiamento provocato dalla nervatura stessa sulla lastra di ionomero. Il rinforzo, infatti, caratterizzato da uno spigolo vivo, ha inciso il polimero, rischiando di comprometterne l'integrità. Tuttavia, in una eventuale e successiva fase di progetto di questo tipo di struttura multistrato, questo rischio sarà sicuramente scongiurato grazie alla tecnologia adottata per la produzione della struttura composita in fibra di carbonio, che sicuramente sarà caratterizzata da rinforzi con spigoli smussati.



(e) t = 0:00:03:200

(f) t = 0:00:05:200

Figura 4.10: Sequenza del test balistico della struttura nervata

4.3 Analisi dei risultati

Per valutare la corretta autoriparazione dei provini a seguito delle prove balistiche, le strutture multistrato sono state ulteriormente testate per verificarne la tenuta. Successivamente sono stati osservate le zone d'ingresso e d'uscita del proiettile sulla lastra di ionomero con il microscopio elettronico (SEM).

4.3.1 Prove di tenuta a vuoto della riparazione

A causa della conformazione della struttura multistrato stessa, che presenta un elevato spessore, la prova di tenuta del vuoto ha richiesto una modifica del sistema utilizzato in precedenza per test analoghi [15]. Quest'ultimo è stato parzialmente riutilizzato, come mostrato in Figura 4.11a. Tuttavia, piuttosto che impiegare una camera cava di forma cilindrica chiusa da due tappi alle estremità, il provino è stato direttamente collegato al sistema di prova per mezzo di una comune valvola utilizzata per il sacco da vuoto, e la tenuta tra questa e la lastra di ionomero è assicurata da della plastilina, che quindi svolge la funzione di guarnizione. I restanti fori filettati presenti nel raccordo a T consentono il collegamento con il circuito pneumatico, costituito da un vacuometro analogico e da un rubinetto in grado di isolare il raccordo dal circuito a valle. In Figura 4.11b è mostrata la configurazione di prova del sistema.



Figura 4.11: Dispositivo di verifica della tenuta della riparazione

L'insieme è stato calibrato eseguendo la prova su di una lastra di alluminio, e questo test è servito, inoltre, anche come riferimento per le prove eseguite sulle strutture multistrato.

Nelle seguenti Tabelle 4.7 e 4.8 sono elencati i risultati ottenuti nei vari test di tenuta della riparazione. L'esito positivo della prova è indicato con il simbolo \checkmark ; al contrario, il segno \checkmark , è indice di un risultato negativo per il test in questione.

ID	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Riparazione visiva	X	X	ン	✓	✓	✓	v	v	v	✓	v	く	ン	く
Tenuta a vuoto	X	X	ン	×	×	×	v	v	v	×	v	く	ン	く

Tabella 4.7: Risultati della prova di tenuta delle strutture sandwich

15	16
v	v
	15 ✓

Tabella 4.8: Risultati della prova di tenuta delle strutture multistrato nervate

Nella Figura 4.12 sono infine riportati gli andamenti della pressione acquisiti durante i vari test di tenuta. Si nota subito come i campioni che hanno evidenziato un'effettiva autoriparazione mostrino un andamento molto simile al campione di riferimento in alluminio. Come gia accaduto per il sistema di prova completo, sono però presenti alcune perdite di pressione, da imputare ai collegamenti tra le diverse parti del dispositivo di prova, che tuttavia non inficiano la validità della prova.

I risultati presentati in questa sezione confermano che, adottando un opportuno riempitivo per la struttura sandwich (in grado, cioè, di permettere la deformazione necessaria per il fenomeno dell'autoriparazione dello ionomero), la struttura è effettivamente in grado di autoripararsi completamente. Dunque, quello proposto, risulta essere un valido metodo per conferire le giuste qualità di rigidezza ad una struttura autoriparante per impiego aeronautico o spaziale.



Figura 4.12: Andamento della pressione durante il test di tenuta per le strutture multistrato

4.3.2 Analisi al microscopio elettronico (SEM)

Le zone di impatto sono state ulteriormente analizzate attraverso un microscopio elettronico a scansione. A questo proposito, per una corretta visualizzazione della zona impattata presente sulla faccia della lastra di ionomero a diretto contatto con la struttura a nido d'ape, è stato necessario disassemblare la struttura sandwich. Solo in questo modo è stato possibile osservare la morfologia dei fori lasciati dai proiettili a bassa velocità (circa 180 m/s).

Analizzando le immagini ottenute, è possibile riconoscere delle precise caratteristiche nei provini impattati. Innanzitutto, come mostrato nella Figura 4.13, la zona d'impatto in ingresso risulta molto più uniforme di quella in uscita, e caratterizzata da striature dirette verso il centro della zona colpita.



Figura 4.13: Zona d'impatto: spessore lastrina 2 mm, diametro sfera 6,34 mm

Ciò è dovuto al passaggio stesso del corpo impattante attraverso la lastra di ionomero. La geometria tozza del proiettile, infatti, tende alcune fibrille di ionomero, trasportandole verso la zona d'uscita, dando vita a delle striature a raggiera. Mentre la zona d'ingresso, dopo la fusione, tornerà a solidificarsi libera da corpi inclusi, la zona d'uscita sarà invece caratterizzata dall'inclusione di queste fibrille ed altri corpi solidi nel materiale solidificato. Ciò è ben visibile nell'immagine 4.13b.

Il risultato ottenuto dall'aver utilizzato proiettili di forma sferica durante le prove balistiche è ancora più evidente nella Figura 4.14, dove è possibile riconoscere chiaramente gli strappi provocati dal passaggio del corpo tozzo impattante.



Figura 4.14: Zona d'impatto in ingresso: spessore lastrina 2 mm, diametro sfera 12 mm

Verrà ora effettuato un confronto tra i risultati ottenuti per le strutture sandwich con quelli derivanti da analoghe prove svolte sullo ionomero in configurazione isolata [16]. Si può notare come la presenza dello strato di nido d'ape abbia cambiato il comportamento del materiale autoriparante. Infatti, a causa della presenza del riempitivo, la deformabilità dello ionomero viene in piccola parte limitata. Esclusi quei casi limite, in cui cioè il proiettile impattante risulta troppo grande per permettere una perfetta chiusura del foro, la lastra di ionomero appartenente al multistrato, a parità di spessore e diametro della sfera utilizzata per il test, presenta delle zone d'impatto più omogenee rispetto al caso standard. Un confronto è presentato il Figura 8.1



Figura 4.15: Zona d'impatto in ingresso: spessore lastrina 2 mm, diametro sfera 8 mm

Appare evidente come, nel caso del pannello sandwich, sempre assicurando la perfetta autoriparazione della struttura, il risultato ottenuto sia decisamente migliore, in quanto la struttura, comunque danneggiata, non presenta evidenti fuoriuscite di materiale dal piano della lastra. Inoltre lo stesso risultato si può riscontrare nella zona impattata d'uscita della lastra, come mostrato nella seguente Figura 4.16



Figura 4.16: Zona d'impatto in uscita: spessore lastrina 2 mm, diametro sfera 8 mm

Questi risultati convalidano, ancora una volta, l'utilizzo di un riempitivo discontinuo come il nido d'ape nella formazione di un pannello sandwich autoriparante, in grado cioè di fornire il giusto compromesso tra rigidezza della struttura e capacità della stessa di autoripararsi. Occorre infine notare come, anche in quei casi in cui la tenuta del vuoto del provino non risulta esserci, il fenomeno dell'autoriparazione è comunque riscontrabile. Infatti lo ionomero risulta perfettamente integro per gran parte della zona impattata. Nella Figura 4.17 vengono confrontati la superficie impattante del proiettile e la dimensione della zona di ionomero alterata.



Figura 4.17: Confronto tra le dimensioni della sfera impattante (in rosso) e quelle della zona autoriparata: spessore lastrina 1 mm, diametro sfera 8 mm

Capitolo 5

Riprese termiche e ad alta velocità delle prove balistiche

Col fine di poter meglio comprendere le peculiarità del fenomeno dell'autoriparazione che avviene nel materiale ionomerico adottato per questo lavoro di tesi, sono state eseguite ulteriori prove balistiche su delle lastrine di Surlyn[®] 8940 puro. In particolare, sono state prima eseguite delle riprese in dettaglio del bersaglio durante il test balistico, utilizzando la telecamera ad elevato numero di fotogrammi, e successivamente, per poter effettuare a posteriori un confronto tra la velocità del proiettile e le temperature che caratterizzano il materiale durante un urto balistico a bassa velocità, sono state effettuate delle riprese posizionando il sistema d'acquisizione dei dati in modo tale da poter visionare simultaneamente la zona d'impatto con la telecamera ad alta velocità di acquisizione e con la termocamera ad infrarossi.

Nel seguito verranno presentati ed analizzati i risultati ottenuti mediante queste particolari prove sperimentali.

5.1 Prove sperimentali e risultati

Per poter effettuare dei test balistici validi si è scelto di sfruttare i risultati contenuti in un precedente lavoro di tesi [16], ripetendo alcune di quelle prove per cui l'autoriparazione del provino era assicurata. In particolar modo sono stati eseguiti dei test utilizzando una lastrina di Surlyn[®] 8940 puro dello spessore di 2 mm e come proiettile una sfera d'acciaio del diametro di 10 mm.

5.1.1 Riprese ad alta velocità del bersaglio

Durante questa prova sperimentale la videocamera ad elevato numero di fotogrammi è stata posizionata di fronte al bersaglio, ad un'altezza ed una distanza tali da poter proteggere l'apparecchiatura in caso di rimbalzo accidentale del proiettile. In questo modo si è cercato di riprendere nel dettaglio la lastrina di ionomero nella zona d'impatto, col fine di poter definire il tempo necessario affinchè il fenomeno dell'autoriparazione possa essere portato a compimento. Il test è stato eseguito assumendo una velocità del proiettile pari a circa 180 m/s. Anche se, a causa della mancanza di una seconda telecamera, non è stato possibile dimostrare l'effettiva velocità della sfera d'acciaio, l'elevato numero di prove balistiche già svolte ha permesso di constatare una certa costanza nella velocità di sparo raggiungibile dal cannone.

Nonostante gli sforzi compiuti per poter riprendere il fenomeno nel migliore dei modi, l'analisi dei dati non ha dato esito positivo. Non è stato possibile, infatti, determinare un tempo utile perchè la lastrina si autoripari, poichè, durante il corso di tutto il video analizzato, la zona impattata non mostra particolari modifiche, se non per i due fotogrammi consecutivi a cavallo del passaggio del proiettile.

5.1.2 **Riprese termiche del bersaglio**

Per questo genere di prove il sistema d'acquisizione dei dati è stato posizionato in modo tale da poter disporre dei dati termici della lastrina di Surlyn[®] 8940 grazie alla telecamera frontale, e, contemporaneamente, della velocità assunta dalla sfera impattante, grazie alla telecamera ad elevato numero di fotogrammi posizionata come d'abitudine.

A causa di una limitazione nell'utilizzo della termocamera in dotazione, in grado di poter registrare i dati solo all'interno di ben determinati intervalli di temperatura, non modificabili, questo tipo di prova è stata eseguita due volte. In questo modo, infatti, impostando una prima volta la strumentazione nel range compreso tra -120°C e 60°C è stato possibile determinare la distribuzione delle temperature minime, ovviamente di poco superiori a quella ambiente pari a 23°C; in maniera analoga, scegliendo per la seconda prova l'intervallo incluso tra 60°C e 140°C è stato possibile registrare l'andamento della temperatura massima presente sul provino a cavallo dell'impatto con il proiettile. Si è cercato, in questo modo, di individuare quei valori di temperatura che caratterizzano l'evento studiato, per poter meglio comprendere il fenomeno stesso.

Nelle immagini 5.1a e 5.1b sono mostrati due dei fotogrammi registrati durante le differenti prove.
CAPITOLO 5. RIPRESE TERMICHE E AD ALTA VELOCITÀ DELLE PROVE BALISTICHE





5.2 Analisi dei risultati

Per quanto riguarda la prima tipologia di prova, ossia quella che ha richiesto l'utilizzo della sola telecamera ad elevato numero di fotogrammi, il risultato ottenuto non è da ritenere del tutto negativo. Infatti, anche se non è stato possibile individuare quello che è il tempo caratteristico del fenomeno dell'autoriparazione, la mancanza di evidenti modifiche visive nella zona impattata permette di affermare che il processo avviene, nello ionomero, ad una velocità superiore a quella di ripresa della telecamera utilizzata, pari a 21017 fps, risultando quindi estremamente rapido.

Un'analisi più dettagliata attende invece la seconda prova. Innanzitutto, è stato possibile valutare le temperature registrate attraverso la termocamera nelle due prove. Nei grafici presentati in Figura 5.2 è possibile osservare quanto rilevato dall'apparecchiatura d'analisi.



Figura 5.2: Andamento delle temperature massima e minima durante le due prove

I valori presi in considerazione per l'analisi sono quelli circostanti la zona d'impatto, tralasciando quindi ciò che avviene nell'intero provino, poichè questo è risultato sostanzialmente non interessato da cambiamenti di temperatura rilevanti. Ciò che appare subito evidente è che, durante tutto il tempo di registrazione dei dati, la lastrina non riesce a tornare alla temperatura di partenza, pari a circa 23°C. Una spiegazione di ciò può essere cercata nel fenomeno dello scambio termico per convezione, nel caso specifico tra la lastra di ionomero e l'aria calda che fuoriesce dalla bocca del cannone.

Ancora più interessante è l'analisi delle temperature massime. Occorre innanzitutto evidenziare come, all'istante iniziale, il provino faccia registrare una temperatura massima di 119,6°C. Il Surlyn[®] 8940 ha una temperatura di fusione pari a circa 94°C [20]: appare dunque evidente come già un test balistico a bassa velocità sia abbondantemente in grado di fondere il materiale. Altro dato da non sottovalutare è il tempo impiegato dallo ionomero testato per raffreddarsi sotto il punto di fusione: la lastrina diminiusce la sua temperatura di 25°C nel tempo di una frazione di secondo, nello specifico un valore pari a circa 0,4 s. Il fenomeno dell'autoriparazione è dunque molto rapido, e può essere spiegato con una fusione istantanea della zona danneggiata ed un'altrettanto rapida solidificazione della stessa. Nel mezzo, non essendo riscontrabile nel provino una chiara mancanza di materiale, è possibile presupporre che il polimero fuso non si stacchi mai dalla restante parte del provino solido, e, grazie all'elevata elasticità accumulata durante il colpo, possa tornare nella posizione di partenza ed eliminare il foro creato dalla penetrazione del corpo esterno. Una volta che lo ionomero ha raggiunto una temperatura inferiore a quella di fusione, la perdita di calore nella zona circostante il foro appare più moderata: nell'arco di 16 secondi è possibile osservare un abbassamento di temperatura pari a circa il 40% di quella acquisita durante l'impatto. Ultima considerazione va fatta sulle dimensioni della zona in cui avviene l'impatto: il confronto tra la dimensione della corona in Styrofoam, inserita per proteggere l'apparecchiatura di acquisizione dati da eventuali rimbalzi del proiettile, ed il numero di pixel occupati dalla stessa nell'immagine registrata dalla termocamera ha permesso di definire la grandezza, in millimetri, del core della zona impattata, ossia la zona a più alta temperatura sul provino. In particolare si riscontra, per il primo fotogramma successivo all'impatto, un nucleo a forma ellittica, nel quale è possibile individuare un semiasse maggiore, in posizione verticale, pari a 7.4 mm, ed un semiasse minore, orizzontale, del valore di circa 5.9 mm. L'asimmetria riscontrata nella zona d'impatto può essere dovuta a diversi fattori, come ad esempio la direzione non perfettamente perpendicolare tra canna e bersaglio, o un'eventuale piccola deviazione del proiettile, causata dall'urto dello stesso con la parte terminale della canna. Proseguendo questo genere di analisi è possibile riscontrare un restringimento del core col passare del tempo. La sequenza d'immagini presentata in Figura 5.3 evidenzia come il nucleo subisca un

CAPITOLO 5. RIPRESE TERMICHE E AD ALTA VELOCITÀ DELLE PROVE BALISTICHE

evidente riduzione di area in entrambe le dimensioni nella prima fase successiva all'impatto, mentre per i restanti secondi rimanga sostanzialmente invariato, se non per qualche piccola variazione di alcuni decimi di millimetro.



Figura 5.3: Dimensioni del core ad alta temperatura col passare del tempo

Allora è possibile asserire che, all'interno del provino, il fenomeno dell'autoriparazione non produca una diffusione di calore per conduzione. La parte fusa di ionomero resta confinata nella zona centrale d'impatto, raffreddandosi immediatamente. La mancanza di riscaldamento dovuto alla dissipazione del calore nella zona circostante il foro permette quindi di affermare che, nel fenomeno oggetto dello studio, un ruolo non trascurabile può essere interpretato dall'attrito. In precedenza, facendo leva sulla durata davvero esigua, sia in termini di spazio che di tempo, dell'interferenza tra lo ionomero ed il corpo impattante, si è sempre pensato che la forza d'attrito potesse avere un ruolo talmente marginale durante l'autoriparazione da poter essere trascurata. In realtà, grazie all'analisi termica svolta sulla zona impattata, si può pensare che le elevate forze in gioco riescano a far acquisire al polimero una temperatura tale da giungere a fusione, nonostante esse abbiano dei tempi di applicazione davvero irrisori. Tuttavia resta da determinare il peso effettivo del fenomeno dell'attrito nell'aumento di temperatura dello ionomero, in quanto non è possibile affermare che questa sia l'unica causa del riscaldamento del materiale. Non bisogna infatti dimenticare che, in generale, il fenomeno dell'autoriparazione avviene dopo un urto, e, di conseguenza, un sicuro compartecipante al riscaldamento del polimero può essere individuato nell'energia di deformazione legata all'impatto.

Capitolo 6

Applicazioni delle strutture multistrato

Verranno ora brevemente discusse quelle che sono attualmente le applicazioni più adeguate per le strutture multistrato, tanto in campo spaziale quanto in quello aeronautico.

6.1 Strutture multistrato per applicazioni spaziali

In ambito spaziale lo sviluppo di materiali autoriparanti è un settore oggi di grande interesse. Negli ultimi anni si stanno compiendo ingenti sforzi per lo sviluppo di nuove tecnologie in vista di future missioni lunari che possano consentire di allungare i tempi della singola missione [21]. Tutti questi progetti sono accomunati dalla necessità di installare, sul territorio lunare, delle strutture adatte per alloggiare l'equipaggio della missione e le attrezzature necessarie. Le avversità dell'ambiente e l'impossibilità di accesso ai sistemi una volta in orbita, allora, rendono i materiali autoriparanti degli ottimi candidati per l'impiego nelle missioni spaziali del futuro.

I primi studi avanzati dalla NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) hanno sottolineato l'importanza di realizzare degli ambienti sufficientemente grandi per far fronte ai bisogni sia fisici che psicologici a cui gli astronauti dovranno rispondere. L'idea principale è quella di realizzare delle strutture innovative che siano pieghevoli, in modo tale da poter essere facilmente stivate e trasportate, e una volta giunte a destinazione gonfiate per assumere la forma desiderata. Per poter rispondere a tali esigenze, è evidente come sia necessario fare uso di materiali diversi rispetto agli usuali metalli e compositi rigidi utilizzati per le strutture terrestri ed aeronautiche, che devono quindi essere sostituiti da tessuti, schiume e materiali polimerici elastici. Le strutture pieghevoli e gonfiabili risultano attualmente la soluzione migliore per future missioni lunari almeno per quattro ragioni:

- elevato rapporto volume abitabile/peso strutturale: è evidente che strutture pieghevoli e gonfiabili consentano di massimizzare il volume abitabile rispetto a strutture costituite da moduli predefiniti;
- ottima efficienza di imballaggio: strutture di questo tipo possono essere facilmente stivate e trasportate occupando il minimo spazio necessario;
- minima necessità di disporre di materiale costruttivo in loco: la struttura con tutti i suoi componenti costituisce un unico blocco. Il passo successivo potrebbe essere quello di utilizzare pietre lunari per realizzare strutture fisse capaci di proteggere l'equipaggio e le attrezzature dalle radiazioni termiche, dall'impatto contro micrometeoriti e dagli sbalzi termici;
- minori effetti secondari dovuti alle radiazioni: utilizzando materiali non metallici si riduce il deterioramento della struttura dovuta alle radiazioni subite.

A questi aspetti positivi, propri delle strutture pieghevoli e gonfiabili, si aggiungono anche i minori costi di produzione e installazione rispetto a quelli richiesti per moduli prefabbricati o strutture costruite direttamente sul suolo lunare. In Figura 6.1 è riportato un possibile prototipo. Uno dei problemi principali è quello di riuscire a mantenere l'integrità di tali strutture, che hanno il compito di proteggere l'ambiente interno pressurizzato in un contesto in cui si verifica una continua pioggia di detriti di diverse dimensioni, con velovità d'impatto molto elevate (dell'ordine di alcuni chilometri al secondo).

I sistemi spaziali, infatti, soprattutto quelli orbitanti attorno alla Terra, sono esposti a possibili danneggiamenti da impatto causati dalle collisioni con micrometeoriti e detriti lasciati da precedenti missioni. Le velocità di questi oggetti sono confrontabili con quelle orbitali, nell'ordine dei km/s, e dunque gli eventuali urti sono particolarmente violenti e possono provocare danni gravi. Gli impatti ad ipervelocità, infatti, sono molto più complessi di quelli balistici e coinvolgono diversi fenomeni, tra cui:

- fusione indotta dalla temperatura nel punto di impatto e creazione di un cratere da impatto. La dimensione finale della zona danneggiata può essere fino a 20 volte superiore rispetto alle dimensioni iniziali dell'oggetto impattante;
- fratture dei materiali fragili con propagazione delle cricche fino a 100 volte le dimensioni dell'oggetto impattante;

CAPITOLO 6. APPLICAZIONI DELLE STRUTTURE MULTISTRATO

 distacco di schegge nella parte posteriore del materiale indotto dalle onde d'urto generate nell'impatto. Le schegge, inoltre, possono costituire dei proiettili secondari per altre componenti del sistema, e quindi possono risultare molto pericolose in quanto possono andare a danneggiare apparecchi posti nelle vicinanze.



Figura 6.1: Struttura gonfiabile per suolo lunare

Gli impatti, soprattutto con gli oggetti più piccoli, non sono prevedibili e dunque sono inevitabili. Solo nei casi più gravi, che coinvolgono oggetti di grandi dimensioni monitorati da Terra, si effettuano manovre orbitali di rifasamento per evitare l'impatto: tali manovre però sono molto difficili e costose. Solitamente si rinforzano le strutture maggiormente esposte a potenziali danni (come serbatoi, strutture gonfiabili o componenti pressurizzati) con scudi di protezione. Le probabilità di impatto sono definite, per ciascuna orbita, mediante studi statistici sulle missioni precedenti.

Meteoriti e micrometeoriti. I meteoriti sono oggetti solidi la cui massa può variare anche di diversi ordini di grandezza (da 10^{-12} a 10^{16} g); gli oggetti con massa inferiore al grammo vengono solitamente classificati come micrometeoriti. Si pensa che derivino principalmente da comete o asteroidi; le loro orbite, quindi, possono essere molto diverse in virtù della provenienza e del percorso effettuato.

Attorno alle grandi masse gravitazionali, come ad esempio la Terra, il loro flusso tende ad aumentare, così come nella fascia degli asteroidi in orbita tra Marte e Giove. Gli impatti con micrometeoriti avvengono a velocità molto elevate (nell'ordine dei 20 km/s) e solitamente causano danni alle protezioni termiche. La frequenza di impatto con questo tipo di oggetti varia molto a seconda del tipo di missione spaziale; in Figura 6.2 è riportato il flusso cumulativo di meteoriti attorno alla Terra in relazione alla loro massa.



Figura 6.2: Flusso complessivo di meteoriti in relazione alla loro massa [22]

Detriti spaziali. I detriti spaziali in orbita attorno alla Terra provengono da precedenti missioni spaziali e possono variare dai microscopici residui di combustione dei propellenti solidi (ad esempio ossidi di alluminio) ad interi stadi superiori di lanciatori abbandonati, o addirittura vecchi satelliti dismessi. Le dimensioni, quindi, possono variare da qualche micron a decine di metri. La velocità relativa di questi oggetti può andare da $0 \ km/s$, per oggetti sulla stessa orbita e nella stessa direzione, a $11 \ km/s$ per oggetti in orbita retrograda. Recenti studi riportano che attorno alla Terra orbitano più di 8700 oggetti dalle dimensioni superiori ai 100 mm. Di questi solo il 6% è costituito da satelliti attivi, il resto sono detriti spaziali (*space debris*) [23], [24]. Questi oggetti sono costantemente monitorati dalle stazioni di Terra, ma per gli oggetti più piccoli ciò è praticamen-

te impossibile; la loro densità è tale che un impatto nel corso di una missione è inevitabile. Per avere un'idea della quantità di oggetti monitorati da Terra basta osservare la Figura 6.3.



Figura 6.3: Elaborazione grafica degli oggetti monitorati in orbita attorno alla Terra (NASA Orbital Debris Program Office)

L'architettura delle strutture spaziali è allora pensata in modo da preservarne l'integrità; esse sono composte infatti da una struttura rigida interna e da una copertura esterna gonfiabile multistrato, in cui ciascun componente ha una determinata funzione. La copertura prevede una serie di strati ridondanti per il contenimento dell'atmosfera interna, uno strato di tessuto di kevlar e uno scudo esterno contro l'impatto di detriti costituito da strati di kevlar alternati a schiuma di poliuretano (MMOD, *multi-shock micrometeoroid and orbital debris*). In Figura 6.4 è rappresentata in modo schematico la struttura multistrato descritta.

L'idea è quindi di aggiungere all'interno dei diversi strati protettivi un sistema per monitorare costantemente l'integrità della struttura ed, eventualmente, segnalare danni subiti e un sistema di autoriparazione. Per l'impatto con piccoli detriti sarebbe infatti vantaggioso disporre di un sistema autoriparante in modo che l'equipaggio non debba preoccuparsi di intervenire personalmente.



Figura 6.4: Vista schematica in sezione di una struttura multistrato

Attualmente le soluzioni maggiormente prese in considerazione per lo strato autoriparante prevedono l'utilizzo di polimeri contenenti capsule di resina. L'utilizzo di ionomeri è ancora in fase di studio, fondamentalmente per due ragioni:

- gli ionomeri puri non si prestano ad essere inseriti in strutture pieghevoli a causa della loro rigidezza; sarebbe più ragionevole pensare all'impiego di miscele più flessibili, oppure prevedere strutture multistrato, ma costituite da pannelli rigidi.
- il comportamento dello ionomero puro e delle miscele a seguito di un impatto ad ipervelocità necessita ancora di studi più approfonditi.

6.2 Serbatoi autosigillanti per applicazioni aeronautiche

Nel campo aeronautico una possibile applicazione riguarda i serbatoi dei velivoli militari soggetti all'impatto contro proiettili. Uno studio sugli incidenti di volo, condotto nell'arco di diversi anni, ha dimostrato che, in molti casi, la principale causa di morte o di lesioni gravi è il fuoco che si sviluppa a causa delle enormi quantità di carburante fuoriuscito dalla rottura dei serbatoi. E' quindi importante

prevedere l'utilizzo di serbatoi capaci di resistere all'impatto e impedire la dispersione di carburante.

Nel settore aeronautico esistono diverse tipologie di serbatoi:

- serbatoi integrali: impiegati per lo più nelle ali, sono ricavati nella struttura stessa, sigillando completamente il vano utilizzato a tale scopo. Questa soluzione risulta la più vantaggiosa dal punto di vista del peso;
- serbatoi flessibili: sono costituiti da materiale sintetico, non attaccabile chimicamente dal combustibile, montati in un vano e fissati attraverso un certo numero di punti di attacco. I serbatoi flessibili consentono un certo movimento rispetto alla struttura e quindi non interferiscono con la rigidezza strutturale;
- **serbatoi rigidi:** utilizzati principalmente all'interno delle fusoliere, hanno il vantaggio di costituire un componente isolato, indipendente dalla struttura, con la quale interferiscono solo attraverso gli attacchi.

In commercio sono già disponibili serbatoi che utilizzano una struttura multistrato in cui viene incluso anche uno spessore di gomma naturale che provvede all'autosigillazione a seguito del passaggio di un proiettile [19]. Lo spessore complessivo può variare da 3,5 a 6 mm, a seconda del livello di protezione balistica richiesta. Di norma hanno capacità autosigillante contro proiettili del tipo NATO 7.62 mm, 12.7 mm, 20 mm, e compatibili coi carburanti aeronautici secondo le normative MIL-G-5572 e MIL-T-5024. In Figura 6.5 è schematizzata la struttura multistrato di un serbatoio flessibile autosigillante.



Figura 6.5: Struttura multistrato di un serbatoio autosigillante. 1)Rivestimento anti-ozono 2)Strato esterno di tessuto gommato 3)Strato intermedio di tessuto gommato 4)Strato autosigillante 5)Strato interno di tessuto gommato 6)Strato autosigillante 7)Barriera di nylon 8)Strato interno di tessuto gommato

Gli ionomeri, quindi, potrebbero trovare impiego nella realizzazione dei serbatoi multistrato. Nelle Figure 6.6 e 6.7 è rappresentato in modo schematico il funzionamento di un serbatoio autoriparante.



parete del serbatoio



Figura 6.6: (a) Un proiettile fora la Figura 6.7: (b) La parete del serbatoio si richiude dopo il passaggio del proiettile evitando la fuoriuscita di carburante

Capitolo 7

Studio di un serbatoio autosigillante

In questo capitolo verrà presentata una prima soluzione progettuale pensata per creare un serbatoio autosigillante costituito da una struttura multistrato. Punto di partenza del lavoro sono stati un normale serbatoio di tipo aeronautico fornito dal laboratorio *LaST* ed ovviamente gli studi finora svolta a riguardo del materiale ionomerico analizzato nel corso di questo lavoro di tesi. In particolare si è cercato di provare la fattibilità del sistema autoriparante finale sia da un punto di vista tecnologico, individuando cioè quelle che sono le giuste procedure per il corretto accoppiamento dei materiali, sia da un punto di vista funzionale, volendo conferire alla struttura finale tanto le qualità di flessibilità del serbatoio quanto la capacità di autoripararsi del Surlyn[®] 8940.

7.1 Prove balistiche sul serbatoio

Punto di partenza del lavoro è un normale serbatoio aeronautico flessibile. Il componente è caratterizzato dall'avere un rivestimento interno, a diretto contatto con il combustibile, rivestito da una gomma che ne assicura l'impermeabilità, ed esternamente un tessuto di fibre sintetiche di rinforzo, in grado di conferire al serbatoio l'adeguata protezione da eventuali corpi esterni che, impattandolo, potrebbero forarlo e mettere a rischio l'integrità del velivolo colpito.

Per poter effettuare, a posteriori, un utile confronto con la struttura multistrato progettata, è stato innanzitutto studiata la reazione del componente se sottoposto ad una normale prova di impatto balistico a bassa velocità. Dal serbatoio è stata quindi ritagliata una pezza di dimensioni sufficientemente grandi da poter esse-re vincolata saldamente al sostegno posizionato davanti alla bocca del cannone, bloccando per quanto possibile la flessibilità della stessa, così da evitare deforma-zioni del tessuto che potrebbero rendere differenti le condizioni di prova rispetto al test riguardante i materiali accoppiati. In Figura 7.1 viene mostrata la moda-

lità di vincolo per il bersaglio in questione, ottenuta aggiungendo, alla struttura bullonata utilizzata anche in precedenza, due normali strettoi a vite.



Figura 7.1: Modalità di vincolo per il serbatoio flessibile

Il test si è quindi svolto colpendo il serbatoio sulla faccia esterna con una sfera d'acciaio di diametro pari a 14,27 mm, che ha impattato il bersaglio ad una velocità di circa 175 m/s, provocandone la foratura come mostrato nella Figura 7.2. Si è così cercato di riprodurre una generica situazione che vede il velivolo affetto da un eventuale danno da arma da fuoco di piccole dimensioni, ipotizzando che il proiettile raggiunga il serbatoio solo dopo essere stato in parte frenato dalle strutture che circondano il componente adibito a contenere il carburante.

Infine nella Tabella 7.1 vengono riassunti i dati del test balistico appena illustrato. Come era ovvio aspettarsi, nonostante lo stato interno di gomma, il serbatoio in questione non è riuscito a riparasi. Tuttavia la presenza delle fibre è stata utile per ostruire parzialmente il foro creato dal proiettile.



Figura 7.2: Esito della prova balistica sul serbatoio

d	Vin	Vout	ΔE	Tenuta
[mm]	[m/s]	[m/s]	[J]	
14,27	175,00	95,45	37,55	X

Tabella 7.1: Prova balistica del serbatoio flessibile

7.2 Prove balistiche sul serbatoio autosigillante

Prima di poter procedere con l'assemblamento di un multistrato composto dal serbatoio flessibile e dallo ionomero studiato, è stato opportuno eseguire dei test utili per risalire alle caratteristiche dei materiali che compongono il componente aeronautico. A questo scopo è stata utilizzata la tecnica della calorimetria differenziale a scansione (DSC), che permette di studiare cosa accade ai polimeri quando vengono riscaldati, individuando così le temperature a cui avvengono delle transizioni di fase. Dalla conoscenza di questi dati è stato poi possibile decidere la tecnologia opportuna per la creazione del multistrato.

Il test è stato svolto cercando di separare il rivestimento esterno da quello interno, così da ottenere dati il più possibile fedeli a quelli reali dei due materiali. Per entrambe le prove è stato scelto il profilo di temperatura mostrato nella Figura 7.3.



Figura 7.3: Profilo di temperatura adottato per il test DSC



I risultati ottenuti sono invece presentati nelle Figure 7.4a e 7.4b.

Figura 7.4: Test DSC dei materiali costituenti il serbatoio flessibile

Osservando i grafici appare subito evidente come, all'interno del range di temperatura studiato, per entrambi i materiali non si possa registrare un netto aumento di flusso termico relativo ad un ristretto campo di temperature, ma solamente un lieve incremento del valore in ordinata per un intervallo di temperature piuttosto ampio e centrato nel valore di 60°C. Ciò sta ad indicare la mancanza di una fusione vera e propria al di sotto dei 200°C, ma la presenza di una zona in cui il materiale subisce un lieve rammollimento. Poichè lo ionomero adottato per la formazione del multistrato ha una temperatura di fusione di circa 94°C, allora è possibile adoperare i materiali che formano il serbatoio per indurre la fusione dello ionomero stesso.

Il multistrato pensato prevede un accoppiamento diretto della lastrina in Surlyn[®] 8940 con il serbatoio flessibile. Per questo motivo è opportuno lasciare inviolato il rivestimento interno del componente aeronautico, certificato per il contatto con il carburante, e posizionare il materiale ionomerico a contatto con le fibre esterne di rinforzo.

La fase di produzione del multistrato si è quindi svolta riscaldando nella pressa a piani caldi una pezza quadrata ritagliata dal serbatoio, di lato 120 mm. Dopo che quest'ultima è stata portata ad una temperatura prossima a quella adottata per fondere lo ionomero (circa 180°C), è stata introdotta nella pressa una lastrina di Surlyn[®] 8940 dello spessore di 3 mm. Chiusa la pressa, con l'accortezza di non mettere il sistema in pressione, si è lasciato scaldare lo ionomero per qualche minuto, e successivamente il multistrato è stato fatto raffreddare a temperatura ambiente. In questo modo è possibile ottenere un multistrato che presenti le due fasi distinte, poichè l'assenza della pressione, e la presenza del calore, hanno permesso solo una leggera penetrazione del serbatoio nella lastrina di ionomero, mantenendo integra la gomma che sarà a contatto col carburante.

Su questa struttura multistrato sono state infine eseguiti due test balistici a bassa velocità, impiegando inizialmente un proiettile sferico di acciaio del diametro di 12 mm, successivamente una sfera, sempre d'acciaio, ma con un diametro pari a 14,27 mm. Nel primo caso la lastrina di multistrato ha respinto il colpo producendo un rimbalzo, mentre nella seconda prova il proiettile ha forato correttamente il bersaglio. Nella Tabella 7.2 sono riassunti i dati del test svolto.

d	<i>s</i> ₈₉₄₀	V _{in}	V _{out}	ΔE	Tenuta
[mm]	[mm]	[m/s]	[m/s]	[J]	
12	3	175,00	35,00	69,19	✓
14,27	3	175,00	80,77	52,69	×

Tabella 7.2: Prova balistica del serbatoio autosigillante

7.3 Analisi dei risultati

Per quanto riguarda la prima prova, che ha prodotto un rimbalzo del proiettile, il risultato è da ritenersi buono se confrontato con quanto riportato nella Tabella 4.4, prodotta in un precedente lavoro di tesi [16]: la presenza di un ulteriore strato, rappresentato dal serbatoio, ha rinforzato il multistrato, poichè ora una sfera del diametro di 12 mm lanciata a 175 m/s non riesce a penetrare la struttura, mentre nei test precedentemente svolti permetteva la foratura e la seguente autoriparazio-ne della lastrina di ionomero.

La seconda prova balistica ha invece evidenziato un limite dell'utilizzo del Surlyn[®] 8940 a diretto contatto con un altro materiale. Come già spiegato in precedenza, confinare il volume libero per la deformazione dello ionomero inficia le prestazioni di quest'ultimo, pregiudicandone l'autoriparazione. Come mostrato nella Figura 7.5, la struttura multistrato è risultata forata, in quanto parte delle fibre si è interposta tra i due lembi di ionomero, che non si sono potuti quindi solidificare assieme.



(a) Foro d'ingresso

(b) Foro d'uscita

Figura 7.5: Test balistico sul serbatoio autosigillante

Tuttavia, se si confronta l'area danneggiata con la dimensione del proiettile, è possibile constatare comunque una riduzione del danno. Ciò giustifica uno studio più approfondito del progetto, andando a variare sia i diversi parametri geometrici del provino, ed in particolar modo lo spessore dello strato di ionomero, sia, soprattutto, la tecnologia adottata per formare la struttura multistrato, cercando di limitare il meno possibile il polimero autoriparante.

Occorre infine sottolineare che l'aver utilizzato uno spessore elevato per la lastra di ionomero ha compromesso l'originale flessibilità del serbatoio, criterio di progetto specificato ad inizio capitolo. Tuttavia, studiando in maniera più approfondita tanto il materiale autoriparante quanto la tecnologia produttiva più adeguata per la formazione di strutture multistrato, sarà possibile ridurre lo spessore utile di ionomero a parità di comportamento autoriparante, così da permettere alla struttura di acquisire maggior flessibilità.

Capitolo 8

Conclusioni e sviluppi futuri

L'attività di ricerca, incentrata sullo studio di soluzioni progettuali in grado di trasferire il carattere autoriparante dei materiali ionomerici a strutture multistrato, che ha avuto luogo presso il Politecnico di Milano nel corso degli ultimi mesi e di cui il presente lavoro ne è l'esito, ha permesso di conseguire risultati interessanti e tutt'altro che scontati, che danno modo di pensare che sia utile continuare in questa direzione.

Eseguendo delle prove di trazione veloce sul polietilene, oltre ad aver ricavato gli andamenti degli sforzi e delle deformazioni ingegneristiche e reali, è stato possibile dare una spiegazione al carattere autoriparante del materiale ionomerico trattato in questo lavoro di tesi. Infatti, grazie alla presenza di *clusters* ionici in grado di limitare la mobilità delle catene polimeriche del polimero autoriparante, nel Surlyn[®] 8940 si registra un aumento della tenacità rispetto a quanto osservato nel polietilene, mentre i valori di temperatura registrati sui provini al momento della rottura sono del tutto confrontabili tra le due prove, con scarti di circa 10° C non imputabili alle differenze chimiche tra i due materiali. Ciò, assieme alle elevate velocità di deformazione alle quali è sottoposto lo ionomero durante i test balistici, può dar vita al fenomeno dell'autoriparazione. Inoltre è stato evidenziato come la velocità a cui viene eseguita la prova di trazione, se superiore a 10 mm/s, non rappresenti una variabile di studio per quanto riguarda la temperatura massima registrata nel provino in polietilene, che si mantiene sempre pari a circa 45°C. Questo risultato, ottenuto osservando le temperature registrate dalla termocamera durante la prova di trazione, è in accordo con l'ipotesi che il riscaldamento del materiale sia dovuto anche alla dissipazione dell'energia di deformazione. L'esecuzione di svariati test balistici, corpo centrale di questo lavoro di tesi, ha permesso di ottenere i risultati più interessanti. Nella prima fase sono state studiate le diverse soluzioni progettuali adottate per la creazione di un multistrato autoriparante, in grado di conferire ad una struttura le giuste caratteristiche di resistenza e affidabilità richieste in campo aeronautico. E' apparso da subito evidente come, per la creazione di una struttura sandwich, l'adesione tra il riempitivo in Nomex[®] e la pelle in Surlyn[®] 8940 debba essere ottenuta per mezzo di adesivi a freddo, poichè il riscaldamento dello ionomero ne altera la consistenza, richiedendo maggiori attenzioni in fase progettuale, e quindi un impiego di attrezzature tecnologicamente avanzate. L'utilizzo di proiettili a forma sferica ha permesso di studiare la condizione peggiore in caso di urto a basse velocità tra un corpo esterno e le strutture multistrato. Eseguendo i test ad una velocità costante, pari a circa 180 m/s, è stato individuato il limite di funzionamento di queste strutture studiando il rapporto s/d tra spessore del provino colpito e diametro della sfera impattante, ottenendo un valore di circa 0,20. Questo è lo stesso risultato ottenuto in precedenti lavori di tesi [16]; tuttavia, l'aver accoppiato lo ionomero ad un'opportuna struttura di supporto, in grado cioè di limitare la deformazione del polimero il meno possibile, ha migliorato il comportamento del materiale autoriparante soprattutto per lastre di piccoli spessori. Infatti, a parità di rapporto s/d, la struttura sandwich risulta riparata laddove lo ionomero puro resta forato. I risultati sono stati certificati eseguendo delle prove di tenuta del vuoto, e successivamente osservando la zona impattata per mezzo di un microscopio elettronico a scansione (SEM). L'analisi delle immagini, ed il confronto di queste con quelle ottenute dai precedenti provini in ionomero puro, ha permesso di individuare miglioramenti nel comportamento delle strutture sandwich rispetto al caso base: in particolare, a parità di rapporto s/d, lo ionomero presente nella struttura multistrato non esibisce evidenti fuoriuscite di materiale dal piano della lastra, tanto nella zona d'ingresso del proiettile, quanto in quella d'uscita. Un confronto è mostrato in Figura 8.1.



Figura 8.1: Zona d'impatto in ingresso: spessore lastrina 2 mm, diametro sfera 8 mm

Un'altro importante risultato è stato ottenuto analizzando l'energia assorbita dai provini durante l'urto con il proiettile. Studiando i dati raccolti appare evidente come l'energia assorbita dai provini sandwich sia maggiore rispetto a quella dissipata dallo ionomero puro. Un'analisi più attenta dei valori ottenuti permette però di vedere oltre questo risultato scontato: la presenza, nella struttura multistrato, della pelle di carbonio non giustifica unicamente il guadagno in energia dissipata. Se così fosse, infatti, al crescere dello spessore dello strato di ionomero, anche l'energia dovrebbe crescere secondo multipli. Ciò non avviene, e questo è dunque dovuto all'accoppiamento fornito dalla struttura sandwich stessa, che dunque risulta essere una soluzione progettuale valida.

Risultati del tutto analoghi a quelli registrati per lo ionomero puro sono stati poi ottenuti per quelle strutture multistrato che prevedevano un accoppiamento, per mezzo di nervature, tra lo strato autoriparante ed il rinforzo in composito. Nono-stante la presenza di zone a contatto diretto tra il Surlyn[®] 8940 e le nervature, che dovrebbero annullare l'effetto autoriparante dello ionomero, lo spessore stesso del sostegno ha permesso alla struttura di non subire danni ingenti. In questo modo è stato possibile ottenere un sistema autoriparante laddove il polimero risulta libero di deformarsi, e comunque resistente in quei punti dove lo ionomero risulta vincolato.

Infine, è bene far notare come l'attività riguardante le riprese termiche e ad elevato numero di fotogrammi della zona impattata durante le prove balistiche abbia messo in luce interessanti proprietà del fenomeno dell'autoriparazione del materiale testato. Innanzitutto è stato possibile confermare la celerità dell'evento, che si svolge in un tempo infinitesimo. Inoltre le riprese termiche hanno evidenziato come il provino, anche solo a seguito di un impatto a bassa velocità, raggiunga istantaneamente una temperatura ben al di sopra di quella di fusione, e in maniera piuttosto rapida torni al di sotto della stessa temperatura di transizione, perdendo circa il 25% del calore immagazzinato in 0,4 secondi. Inoltre, poichè la zona impattata non mostra una chiara mancanza di materiale, è possibile ipotizzare che il polimero fuso non si stacchi mai dalla restante parte del provino solido, e, grazie all'elevata elasticità accumulata durante il colpo, possa tornare nella posizione di partenza ed eliminare il foro creato dal corpo impattante. Mediante questa particolare attività sperimentale, per di più, è stato possibile supporre la presenza di attrito nel fenomeno, che assieme all'energia di deformazione dovuta all'impatto contribuisce al riscaldamento dello ionomero.

L'attività fin qui condotta, come detto, ha fornito risultati molto utili circa la progettazione di strutture multistrato autoriparanti comprendenti il Surlyn[®] 8940. Tuttavia rimane ancora molto lavoro da fare prima di poter giungere ad una definizione ultima di queste strutture.

E' innanzitutto necessario definire una tecnologia produttiva in grado di assicurare una corretta ripetibilità delle caratteristiche geometriche dei pannelli, così da poter svolgere studi più accurati sulla risposta degli stessi in caso di urti con corpi esterni. In particolare sarà opportuno svolgere delle prove in grado di determinare la tenuta dell'incollaggio della struttura, per assicurare che questo sia conforme con quanto richiesto dalle normative aerospaziali. Inoltre sarà indispensabile svolgere una campagna di test balistici più ampia, studiando variazioni progettuali nella geometria dei componenti stessi del pannello, variando in particolar modo gli spessori del riempitivo e della pelle di rinforzo. In una fase successiva, le stesse strutture potrebbero essere interessate da ulteriori prove balistiche a velocità maggiori e con proiettili dalle forme aerodinamiche, così da completare il più possibile il quadro di situazioni a cui queste strutture possono andare incontro.

Altri progressi potrebbero essere fatti nello studio al dettaglio della zona impattata durante i test balistici, utilizzando apparecchiature di elevato progresso tecnologico, e studiando la disposizione ottimale per poter riprendere il fenomeno. Ciò permetterebbe di definire con più sicurezza le varie fasi del processo di riparazione dello ionomero, evidenziandone le peculiarità e portando ad uno sviluppo mirato delle strutture contenenti questo materiale.

Per quanto riguarda, infine, l'attività numerica, l'obiettivo è quello di riuscire a modellare completamente la dinamica di impatto e il conseguente fenomeno di autoriparazione tramite lo sviluppo di un codice ad elementi finiti, che permette-rebbe di accelerare la fase di progetto delle strutture multistrato.

Tuttavia, prima di poter implementare in maniera concreta tali materiali su strutture aerospaziali reali, la strada da percorrere risulta ancora piuttosto lunga; infatti gli studi finora condotti hanno trascurato un numero elevato di parametri (come l'accoppiamento con svariati materiali già utilizzati nelle strutture in questione, le radiazioni UV, la durata nel tempo, etc.), e sarebbe opportuno estendere e investire nuove risorse per lo sviluppo di questa ricerca. In conclusione di ciò, e soprattutto alla luce dei risultati promettenti ottenuti finora, ci si aspetta, quindi, che negli anni futuri si possa veramente far uso di questi materiali innovativi, che potrebbero trovare diverse soluzioni di impiego sia in ambito aerospaziale che in altri ambiti industriali.

Bibliografia

- S. K. Ghosh: Self Healing Materials : Fundamentals, Design Strategies and Applications. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex, England, 2009.
- [2] J. A. Syrett, C. Remzi Becer, D. M. Haddleton: Self Healing and Self Mendable Polymers. Polymer Chemistry, 1 (2010), pp. 978-987.
- [3] R. P. Wool: *Polymer Interfaces* : *Structure and Strength*. Polymer International, 38-3 (1995), pp. 305-306.
- [4] R. Fall. *Puncture Reversal of Ethylene Ionomers*. Tesi di laurea presso Virginia Polytechnic Institute, 2001.
- [5] S.J. Kalista: Self Healing of Thermoplastic Poly(Ethylene co Methacrylic Acid) Copolymers Following Projectile Puncture. Tesi di laurea presso Virginia Polytechnic Institute, 2003.
- [6] M. Castellucci: Resistive Heating for Self healing Materials Based on Ionomeric Polymers. Tesi di laurea presso Virginia Polytechnic Institute, 2009.
- [7] H. Akimoto, T. Kanazawa, M. Yamada, S. Matsuda, G.O. Shonaike, A. Murakami: *Impact Fracture Behavior of Ethylene Ionomer and Structural Change After Stretching*. Journal of Applied Polymer Science, 81-7 (2001), pp. 1712-1720.
- [8] A. Huber, J. A. Hinkley: *Impression Testing of Self Healing Polymers*. NASA TM 213532, NASA, 2005.
- [9] R.J. Varley, S. van der Zwaag: An Investigation of the Self Healing Mechanism of Ionomer Based System. First International Conference on Self Healing Materials, Netherlands, April 2007.

- [10] R.J. Varley, S. van der Zwaag: Autonomous damage initiated healing in a thermo – responsive ionomer. Polymer International, 59 (2010), pp. 1031-1038.
- [11] A. Eisenberg, B. Hird, R.B. Moore: A New Multiplet cluster Model for the Morphology of Random Ionomers. Macromolecules, 23 (1990), pp. 4098-4107.
- [12] A. Eisenberg. *Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach*. Macromolecules, 3-2 (1970), pp. 147-154.
- [13] L. Castelnovo: Caratterizzazione di un polimero ionomerico autoriparante per applicazioni spaziali. Tesi di Laurea Magistrale Ingegneria Spaziale presso Politecnico di Milano, 2012.
- [14] http://www.eni.com/it_IT/prodotti-servizi/polietilene/polietilene.shtml
- [15] I. Quadrio, S. Zaffaroni: *Caratterizzazione e analisi sperimentale del comportamento balistico di polimeri ionomerici autoriparanti*. Tesi di Laurea Magistrale Ingegneria Spaziale presso Politecnico di Milano, 2012.
- [16] S. Coppi: Analisi sperimentale del comportamento di un polimero autoriparante e sviluppo preliminare di un modello viscoelastico. Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Aeronautica presso Politecnico di Milano, 2011.
- [17] A. Arriaga, J.M. Lazkano, R. Pagaldai, A.M. Zaldua, R. Hernandez, R. Atxurra, A. Chrysostomou: *Finite element analysis of quasi static characterisation tests in thermoplastic materials : Experimental and numerical analysis results correlation with ANSYS.* Polymer testing, 26 (2007), pp. 284-305.
- [18] S. van der Zwaag: Self Healing Materials; an Alternative Approch to 20 Centuries of Materials Science. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2007.
- [19] www.aerosekur.it: Serbatoi flessibili. Rapporto Tecnico.
- [20] Surlyn^{\mathbb{R}} resins Product Data Sheet,
- [21] E.J. Brandon, M. Vozo, E. Kolawa, G.F. Studor, F. Lyons, M.W. Keller, B. Beiermann, S.R. White, N.R. Sottos, M.A. Curry, D.L. Banks, R. Brocato, L. Zhou, S. Jung, T.N. Jackson e K. Champaigne: *Structural health management technologies for inflatable/deployable structures*:

Integrating sensing and self-healing. Acta Astronautica, 68-7 (2011), pp. 883-903.

- [22] R. E. Smith, S. G. West: Space and Planetary Environment Criteria Guidelines for Use in Space Vehicle Development. s.l. NASA TM 82478. NASA, 1983.
- [23] D. Mehrholz: *Detecting*, *Tracking and Imaging Space Debris*. ESA, Noordwijk, NL, 2002.
- [24] P. Fortescue, J. Stark, G. Swinerd: *Spacecraft Systems Engineering Third Edition*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex, England, 2003.
- [25] K. Tadano, E. Hirasawa, H. Yamamoto, S. Yano: Order Disorder Transition of Ionic clusters in Ionomers. Macromolecules, 22 (1989), pp. 226-233.
- [26] A. M. Grande, S. Coppi, L. Di Landro, G. Sala, C. Giacomuzzo, A. Francesconi, M. A. Rahman: An experimental study of the self – healing behavior of ionomeric systems under ballistic impact tests. Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites 2012, Proc. of SPIE Vol. 8342,83420U.
- [27] M. A. Rahman, M. Penco, I. Peroni, G. Ramorino, G. Janszen, L. Di Landro: Autonomous Healing Materials Based on Epoxidized natural Rubber and Ethylene Methacrylic Acid Ionomers. Smart Materials and Structures, 21-3 (2011), 035014.
- [28] M. A. Rahman, M. Penco, G. Spagnoli, A. M. Grande, L. Di Landro: Self Healing Behavior of Blends Based on Ionomers with Ethylene/Vinyl Alcohol Copolymer or Epoxidized Natural Rubber. Macromolecular Materials and Engineering, 296 (2011), pp. 1119-1127.