



## **DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA INDUSTRIALE – XXXI CICLO**

**Studente:** Elisa Calabrese

**Tutor:** Prof. ssa Liberata Guadagno

**Commissione Scientifica:** Dott. Carlo Naddeo, PhD. Marialuigia Raimondo, Prof. Pasquale Longo, Ing. Salvatore Russo.

### **Abstract della tesi**

L'obiettivo principale di questa tesi di dottorato è lo sviluppo di una nuova generazione di compositi multifunzionali auto-riparanti in grado di superare alcune delle attuali limitazioni dei materiali aeronautici, quali: assenza di meccanismi di autoriparazione integrati nella struttura composita, ridotta conduttività elettrica e scarsa resistenza al danno da impatto. I sistemi aeronautici strutturali sperimentano un ampio spettro di carichi ambientali e operativi e di rischi atmosferici (grandine, fulmini, tempeste, ecc.). Esposizioni di carico gravi e/o prolungate possono innescare il processo di accumulo di danni anche in strutture recentemente dispiegate. La moderna progettazione della struttura aerea sta sfruttando nuovi sviluppi nei materiali e nelle strutture per costruire un veicolo aereo sempre più efficiente in grado di consentire una manutenzione "intelligente", comprese le capacità di autoriparazione. Le sfide rilevanti per molti dei sistemi di autoriparazione già sviluppati sono di migliorare la stabilità strutturale e la resistenza ai rischi atmosferici attraverso funzioni specifiche integrate nel materiale. L'approccio tradizionale allo sviluppo di materiali aeronautici consiste nell'aggiungere separatamente tali funzionalità, ottenendo un materiale caratterizzato da un elevato peso. L'attività di ricerca di questa tesi di dottorato ha lo scopo di sviluppare materiali strutturali autoriparanti, con tutte le funzionalità integrate in un unico materiale in grado di soddisfare molte importanti esigenze di questo tipo di compositi. Il concetto principale alla base di questo progetto di dottorato è l'uso della strategia delle nanotecnologie per la produzione di nuovi materiali multifunzionali ad alte prestazioni meccaniche. Sulla base dei recenti sviluppi nel campo delle nanotecnologie e delle strategie di successo identificate nei documenti e nei brevetti recentemente pubblicati, sono stati raggiunti gli obiettivi principali di questa tesi. Le attività di ricerca svolte hanno consentito l'implementazione di una nuova generazione di compositi autoriparanti, che considera anche gli aspetti rilevanti relativi alla necessità di sviluppare materiali ecologici per i trasporti.

In questo progetto sono stati presi in considerazione diversi approcci per ciascuna funzionalità al fine di ridurre il rischio di insuccesso. Sono stati esplorati concetti alternativi rispetto ai progetti già proposti in letteratura. Sono state sviluppate e caratterizzate resine multifunzionali preparate con prodotti chimici non disponibili in commercio. Le strategie di ricerca per ciascuna funzionalità sono riassunte nella Tabella 1.

**Tabella 1** Strategie di ricerca relative alle diverse funzionalità

<b>STRATEGIE DI RICERCA</b>	
<b>Bassa resistenza al danno da impatto</b>	<b>Ridotta conducibilità elettrica</b>
Limite: assenza di meccanismi di autoriparazione nelle strutture composite	
<b><u>Primo approccio</u></b>	<b><u>Primo approccio</u></b>
Sviluppo di sistemi autoriparanti basati sul concetto di micro-incapsulazione	Uso di nano-riempitivi di carbonio elettricamente conduttivi funzionalmente covalentemente incorporati nella matrice polimerica
<b><u>Secondo approccio</u></b>	<b><u>Secondo approccio</u></b>
Sviluppo di sistemi auto-riparanti supramolecolari	Uso di nanofiller di carbonio elettricamente conduttivi non funzionalizzati incorporati in una matrice polimerica adatta, modificata per ospitare meccanismi di autoriparazione

## RISULTATI RILEVANTI

- L'approccio basato sul concetto di microincapsulazione, ha portato alla sintesi di un nuovo catalizzatore di rutenio,  $HG2_{MesPhSyn}$ , attivo nella reazione di polimerizzazione con apertura dell'anello (*Ring Opening Metathesis Polymerization-ROMP*) delle olefine cicliche e in grado di attivare meccanismi di auto-guarigione nelle resine strutturali aeronautiche. Il nuovo catalizzatore è caratterizzato da elevata stabilità termica e tolleranza nei confronti dei gruppi epossidici e delle ammine primarie aromatiche (utilizzate come agente indurente per le resine aeronautiche).
- Nel campo dei materiali auto-guarigione microincapsulati, è stato trovato un risultato molto rilevante relativo alla stereochimica del catalizzatore ROMP  $HG2_{MesPhSyn}$ : la stereochimica dell'iniziatore deve essere presa in grande considerazione prima di formulare resine auto-rigeneranti strutturali. Essa influenza fortemente l'efficienza dei meccanismi di auto-guarigione.
- L'approccio basato sullo sviluppo di sistemi autoriparanti supramolecolari, combinato all'uso di nanotubi di carbonio a parete multipla non funzionalizzati o funzionalizzati (MWCNT), ha permesso di progettare materiali autorigeneranti in grado di contrastare le proprietà elettricamente isolanti delle resine aeronautiche. Per raggiungere questo obiettivo, la rigidità della matrice è stata ridotta aggiungendo un materiale elastomerico per modificare la composizione di fase. È stato dimostrato che la maggiore mobilità di questa fase gommosa, finemente distribuita nel composito, è molto probabilmente responsabile nel favorire l'attivazione delle interazioni di legame ad idrogeno, e quindi per attivare meccanismi di auto-guarigione.

- I risultati di questo studio possono promuovere l'ampio sviluppo di compositi autoriparanti sicuri ed economici nell'industria aeronautica, automobilistica, dell'ingegneria civile e dell'energia eolica.