

## PROGETTAZIONE EFFICIENTE DI BIOCOMPOSITI RINFORZATI CON FIBRE DI AGAVE

B. Zuccarello<sup>a</sup>, R. Scaffaro<sup>b</sup>, M. Zingales<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Università degli Studi di Palermo – Dipartimento di Ingegneria Chimica, Gestionale, Informatica, Meccanica (DICGIM), Viale delle Scienze, 90128 Palermo, e-mail: [bernardo.zuccarello@unipa.it](mailto:bernardo.zuccarello@unipa.it)

<sup>b</sup> Università degli Studi di Palermo – Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali (DICAM), 90128 Palermo, email: [roberto.scaffaro@unipa.it](mailto:roberto.scaffaro@unipa.it); [massimiliano.zingales@unipa.it](mailto:massimiliano.zingales@unipa.it)

### Sommario

La crescente sensibilità nei riguardi dell'inquinamento ambientale e le nuove disposizioni legislative in materia di protezione dell'ambiente, hanno portato negli ultimi anni ad una crescente attenzione verso i cosiddetti biocompositi, cioè verso materiali compositi ecocompatibili e/o rinnovabili, ottenuti da biopolimeri rinforzati da fibre naturali come lino, kenaf, agave ecc.

Il presente lavoro intende dare un contributo alla comprensione del comportamento meccanico ed alla efficiente progettazione di performanti biocompositi, ottenuti attraverso una oculata scelta di matrici termoindurenti e termoplastiche, rinforzate con fibre di agave. Dopo avere indagato sulle peculiari proprietà delle fibre di agave, attraverso prove di trazione e prove di pull-out su singola fibra, nonché sulle effettive proprietà delle matrici selezionate, si propongono modelli teorici e di micromeccanica che descrivono correttamente il comportamento meccanico di tali biocompositi. Verifiche sperimentali, eseguite su biocompositi a fibre corte e lunghe hanno consentito di correlare le proprietà meccaniche ai particolari meccanismi di danneggiamento, confermando la bontà dei modelli teorici proposti.

### Abstract

The increasing sensitivity to the environmental pollution and the recent laws on the environmental protection, have led to an increasing interest in the so called biocomposites, i.e. in eco-friendly or renewable composite materials, obtained by using biopolymers reinforced by natural fibers as flax, kenaf, agave etc.

The present work is a contribution to the efficient design of biocomposites, obtained by an accurate selection of thermosetting and thermoplastic matrixes reinforced by agave fibers. After a proper investigation on the peculiar properties of the agave fibers by tensile tests and pull-out test on single fiber, as well as on the actual properties of the selected matrixes (green-epoxy and PLA), theoretical and micromechanical models are proposed for the reliable design of such biocomposites. Experimental assessments, carried out by considering both short and long fiber biocomposites, have permitted to link the mechanical properties to the damage mechanism, corroborating the accuracy of the proposed micromechanical models.

**Parole chiave:** biocompositi, fibre di agave, green epoxy, PLA.

### 1. INTRODUZIONE

La crescente attenzione verso le problematiche ambientali ha portato negli ultimi anni ad un recente interesse verso materiali eco-sostenibili, eco-compatibili e rinnovabili, tra i quali giocano un ruolo importante i cosiddetti biocompositi, materiali generalmente costituiti da matrici polimeriche a basso impatto ambientale rinforzate con fibre naturali. Essi trovano sempre più larga applicazione in quei settori (produzione di pannelli, cruscotti, elementi isolanti, porte, schienali ecc.) in cui la riciclabilità è

una caratteristica molto sentita, come avviene per esempio nel campo automobilistico (grossi produttori come BMW, Volvo, Mercedes-Benz, Ford, GM, Toyota ecc. fanno fa sempre più largo uso di fibre di lino e di agave), della nautica da diporto, dove l'uso di materiali "green" è un parametro capace di influenzare significativamente e positivamente il mercato, delle costruzioni civili, sempre più attente all'uso di materiali *eco-friendly*. Anche in ambito strutturale (civile ed industriale) l'esigenza di materiali ecosostenibili è pure sentita, sebbene allo stato attuale pochi studi siano stati indirizzati a tali applicazioni. L'uso delle fibre naturali è recentemente in forte espansione in quanto, se uniti ad opportune biopolimeri, esse consentono di ottenere bio-compositi completamente rinnovabili (zero impatto ambientale), biodegradabili o compostabili (a fine vita possono essere ridotti in polvere ed utilizzati come ammendanti/fertilizzanti dei terreni agricoli); le fibre naturali presentano inoltre buone proprietà in termini di leggerezza, resistenza meccanica, isolamento acustico e termico, basso danneggiamento alla manifattura, facile lavorabilità, bassa irritabilità della pelle e delle vie respiratorie ecc. Tra le fibre naturali, particolarmente interessante risulta la fibra di agave, caratterizzata da ridotti tempi di rinnovo, elevata disponibilità (circa 4.5 milioni di tonnellate di fibre di agave è prodotta ogni anno a livello mondiale), possibilità di sfruttamento di terreni marginali (pianta infestante che non abbisogna di apposita coltivazione), ma anche da buona resistenza e rigidità unita a basso costo (inferiore a 0.5 €/kg) e buona compatibilità con molte matrici polimeriche. L'intima struttura fibrillare ne fa inoltre la fibra naturale con la più elevata toughness, confrontabile con quella della vetroresina. Per questo, è opinione condivisa dal consesso scientifico internazionale, che allo stato attuale l'agave è una fibra di fatto ancora sottoutilizzata (tra le fibre naturali disponibili presenta in pratica il più basso costo specifico in termini di rigidità con valori di circa 25€/GPa·ton), e la messa a punto di nuovi materiali, specie per applicazioni semi-strutturali e strutturali, è ancora un obiettivo fortemente atteso e non ancora raggiunto.

Diversi lavori presenti in letteratura riguardano lo studio della fibra di agave e le sue potenziali applicazioni. In particolare, alcuni lavori si concentrano sul processo di estrazione della fibra [1-4], altri lavori sono stati indirizzati allo studio della resistenza meccanica e dei principali fattori di influenza concentrando l'attenzione sulla singola fibra [5-10], sulle proprietà della interfaccia fibra-matrice [11-15] e sui trattamenti chimici e meccanici finalizzati al miglioramento delle proprietà delle fibre e della adesione con le matrici polimeriche [16-24]. Pochi sono invece i lavori presenti in letteratura che riguardano lo studio dei compositi [25-28] ed i relativi meccanismi di danneggiamento considerando il caso di compositi bicomponenti a fibre corte [25-26] e a fibre lunghe [27-28], nonché il caso di ibridi tri-componenti [29-33], sebbene alcuni lavori sono stati pure eseguiti su speciali trattamenti finalizzati ad aumentare le performance meccaniche [34-35], nonché sulla analisi degli effetti dell'invecchiamento [36-38] e sul comportamento a fatica delle fibre [39-40] e dei compositi [41-43]. Recentemente sono state pure studiate applicazioni in ambito civile [44-46] mediante uso di matrici cementizie, che però soffrono le limitazioni dovute alla elevata igroscopicità delle fibre [47-48], nonché per applicazioni in cui sono sfruttate le particolari proprietà reologiche [49] e tribologiche [50-52]. Il presente lavoro ha in particolare l'obiettivo di mettere a punto biocompositi rinforzati con fibre di agave per applicazioni semi-strutturali (a fibra corta) e strutturali (a fibra lunga), con matrice epossidica per ottenere un composito "ecofriendly", e soprattutto con matrice in PLA, per ottenere un biocomposito completamente rinnovabile. Al fine di ricercare la migliore varietà di agave nonché il miglior processo di estrazione delle fibre per la produzione di biocompositi con elevate prestazioni, le proprietà della agave marginata, che cresce spontaneamente in Sicilia e nella area Mediterranea, sono state confrontate con quelle della agave sisalana comunemente considerata in letteratura, e due nuovi processi meccanici di estrazione delle fibre a basso impatto ambientale, sono stati proposti. Inoltre, sulla base di una attenta analisi delle proprietà delle matrici e delle fibre, appositamente determinate attraverso prove sperimentali, nonché dei prevedibili peculiari meccanismi di danneggiamento, sono proposti affidabili modelli teorici che possono essere vantaggiosamente utilizzati per una efficiente progettazione di tali biomateriali.

## 2. SELEZIONE DELLE FIBRE E CARATTERIZZAZIONE MECCANICA

Le fibre di agave considerate nel presente lavoro, ottenute dalla varietà "marginata" e "sisalana", provengono da piante cresciute in appositi campi sperimentali realizzati nell'ambito di un progetto promosso dalla Regione Siciliana con fondi europei e finalizzato alla utilizzazione di terreni marginali

per la produzione di fibre naturali. Come mostrato in [53], la varietà marginata fornisce fibre più rigide e più resistenti della più comune varietà sisalana largamente disponibile in commercio e quasi esclusivamente considerata in letteratura, mentre il processo di estrazione a basso impatto ambientale basato sulla pressatura delle foglie alternata a lavaggio in acqua [53], consente di ottenere fibre più rigide di quelle ottenibili con processo di mercerizzazione (bagno in soluzione di NaOH) e con resistenza meccanica confrontabile. Per questo essi si prestano alla messa a punto di biocompositi ad elevate performance meccaniche, ecofriendly o rinnovabili in funzione delle peculiari proprietà della matrice.

Com'è possibile osservare dalla micrografia riportata in Fig.1b, le fibre di agave hanno sezione trasversale tipica a ferro di cavallo con diametro apparente medio di 150-250  $\mu\text{m}$ , valore che risulta ben di un ordine di grandezza superiore a quello delle usuali fibre sintetiche (10-12  $\mu\text{m}$ ) utilizzate nei tradizionali compositi a matrice polimerica. Esse sono tipicamente composte da tante celle (o sub-fibre, vedi Fig.1c) aventi diametro variabile da 6 a 30  $\mu\text{m}$ , costituite da pareti di lignina ed emicellulosa rinforzate da spirali di cellulosa.

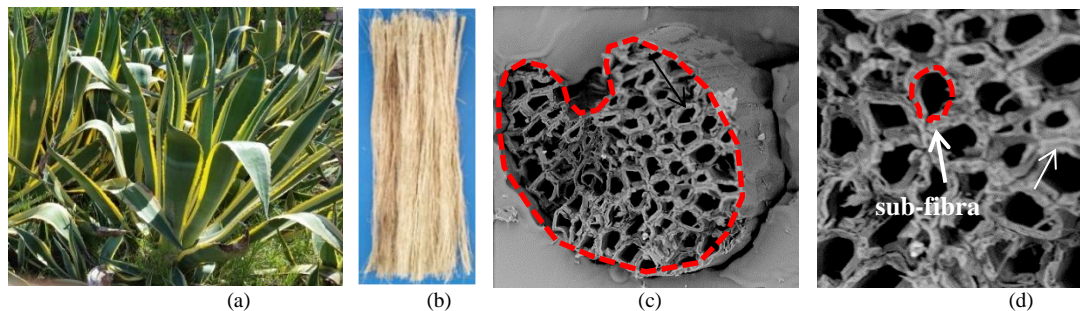


Figura 1. (a) agave marginata, (b) fibre, (c) micrografia della sezione della fibra e (d) sub-fibre.

La letteratura mostra che le proprietà meccaniche medie delle fibre di agave possono variare in un range relativamente elevato; il modulo di Young tra 5 e 25 GPa mentre la resistenza a trazione tra 300 e 500 MPa [53] (pari a circa 1/3 di quelli delle fibre di vetro), con punte che in presenza di particolari trattamenti possono arrivare anche a 800-900 MPa [24], associati ad una deformazione a rottura mediamente compresa nel range 3%-5% [53]. La compatibilità con le matrici polimeriche in genere è abbastanza buona sebbene in letteratura si parla sovente di meccanismi di debonding e di pull-out, non sempre ben documentati [24-26], considerati responsabili di prematura rottura dei compositi. Comunque, le proprietà meccaniche di una fibra non sono uniformi e pare siano più basse alla base della foglia e alla estremità superiore [53], per cui per ottenere compositi high-performance oltre a selezionare le cosiddette *mechanical fibers* (fibre disposte sul perimetro della sezione della foglia), si dovrebbero pure escludere opportunamente anche le due estremità. Anche l'età della foglia può avere effetti sulle performance meccaniche, ma su tale influenza non esistono ancora dati di letteratura. Per questo sono stati preliminarmente indagati gli effetti della posizione e della età della foglia sulle proprietà meccaniche delle fibre mediante prove di trazione su singola fibra eseguite con apposita macchina tipo *Biodynamic Electroforce Test Instrument* da 10 N (vedi Fig.2a), corredata di estensometro ottico basato sulla DIC. I risultati ottenuti sono sinteticamente riportati nelle figure 2b e 2c.

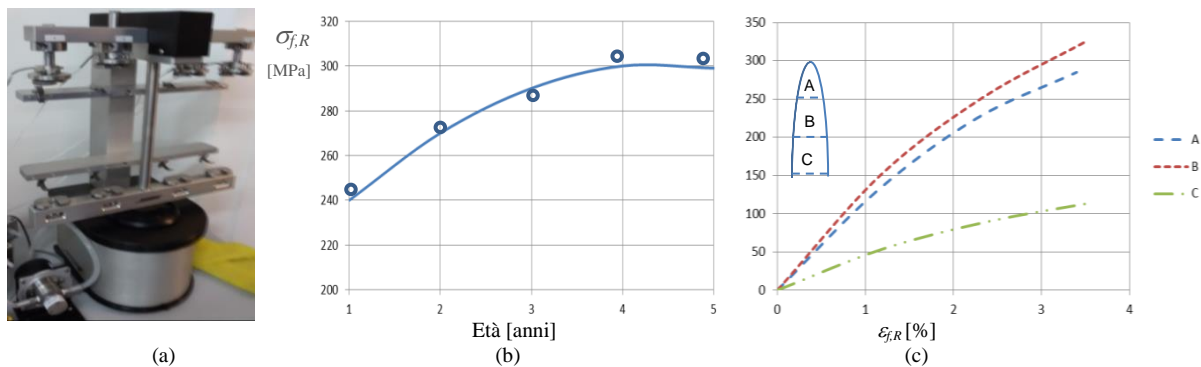


Figura 2. (a) Biodynamic Electroforce Test Instrument della BOSE, (b) effetti della posizione e (c) dell'età.

Dalla Fig.2b si osserva come in pratica la resistenza delle fibre cresce con l'età con una sorta di saturazione (maturazione) intorno ai 4-5 anni; passando da 1 a 5 anni si ha un incremento significativo della resistenza del 25% e un associato incremento di rigidità del 70% circa. Per quanto concerne invece gli effetti della posizione, dalla Fig.2c si osserva che la resistenza più elevata è esibita dalle fibre estratte dal terzo intermedio (B) della foglia, mentre proprietà leggermente più basse (circa -20%) sono esibite dalle fibre del terzo superiore che risultano comunque molto superiori a quelle delle fibre del terzo inferiore che si presentano sovente come una miscela di fibre poco resistenti (-70% circa) miscelate con fibre di bassa qualità. Per ottenere buoni compositi pertanto la condizione ottimale è estrarre le fibre dal terzo medio di foglie aventi una maturità di circa 4-5 anni. Nella seguente Fig.3 sono riportati i risultati di prove su singola fibra eseguiti su fibre così estratte, considerando fibre di agave marginata estratte per semplice decorticazione non trattate (MDN), estratte per rullatura non trattate (MRN), estratte per pressatura non trattate (MPN), estratte per rullatura e trattate (MRT), estratte per rullatura e trattate sotto trazione (MRTT). Per confronto sono state testate pure fibre di agave sisalana trattate sotto trazione (SRT).

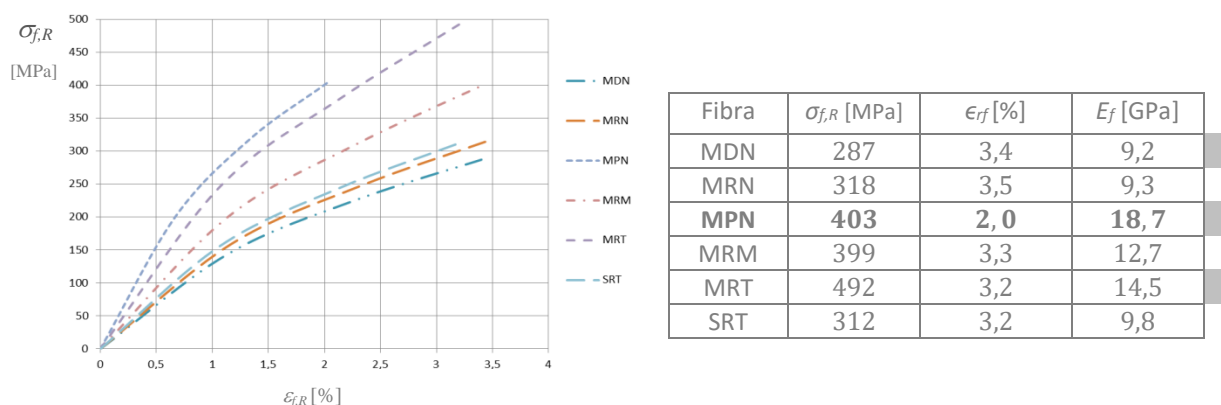


Figura 3. Prove di trazione su singola fibra, per diverse tipologie di fibra marginata e sisalana.

In sintesi le prove su singola fibra confermano come la rullatura da luogo a fibre (MRN) con proprietà simili a quelle ottenute con la classica decorticazione (MDN), mentre la pressatura da luogo a fibre (MPN) con resistenza confrontabile a quelle mercerizzate (MRM) ma con rigidità ben superiore (+50% circa). In accordo con la letteratura, l'applicazione di un adeguato sforzo di trazione durante la mercerizzazione consente di ottenere un significativo aumento della resistenza (+25% circa) ed un più limitato aumento di rigidità (+15% circa). Una grandezza molto importante ai fini delle performance di compositi fibro-rinforzati, assolutamente trascurata in letteratura, è la deformazione a rottura della fibra da cui dipende in genere il meccanismo di danneggiamento del composito e quindi la resistenza meccanica. Si osserva come per le diverse tipologie di fibre considerate la deformazione a rottura è compresa tra il 3.2% ed il 3.5% con la eccezione della fibra ottenuta per pressatura che risulta ben più rigida con una deformazione a rottura del 2.0% circa.

### 3. SELEZIONE DELLA MATRICE E CARATTERIZZAZIONE MECCANICA

Nell'ambito dei biocompositi rinforzati con fibre naturali, la letteratura [10, 51, 53] ha descritto l'uso di matrici termoindurenti, sia per compositi a fibre lunghe che a fibre corte, mostrando come le migliori performance meccaniche si ottengono in pratica utilizzando la resina epossidica in associazione con opportuni trattamenti chimici delle fibre [10, 21, 24, 51, 53], che consentono di ottenere una buona adesione fibra/matrice. Purtroppo le matrici termoindurenti sono caratterizzate da bassa riciclabilità e pertanto il loro uso da luogo ad un certo impatto ambientale (biocompositi ecofriendly non rinnovabili). Nel presente lavoro, al fine di sfruttare le buone proprietà della resina epossidica ma limitare al tempo stesso l'impatto ambientale, è stata scelta una *partially biobased epoxy resin*, comunemente indicata come *green epoxy*, ottenuta da *biobased glicerol*, tipo *SUPERSAP CNR* con induritore tipo IHN [56], prodotta dalla americana Entropy Resins, Inc. (CA) USA.

Le matrici termoplastiche possono costituire una valida alternativa alle termoindurenti, non solo grazie alla loro riciclabilità, ma anche per la maggiore flessibilità, minore costo, maggiore resistenza all'urto

(toughness) e più facile formabilità (consentono lo stampaggio in serie di componenti anche complessi). In letteratura diverse matrici termoplastiche sono già state studiate per lo sviluppo di biocompositi rinforzati con fibre naturali, quali polietilene, polipropilene, polistirene, poliuretano, PVC ecc. [10, 53]. Recentemente, con il crescere della sensibilità ambientale, una significativa attenzione è stata rivolta al PLA da alcuni costruttori automobilistici [10] ed alcuni lavori di ricerca [34, 37, 51] sono presenti in letteratura sebbene non sempre interessati allo sviluppo di compositi di elevate prestazioni bensì all'uso di nano-particelle [34], all'invecchiamento a seguito di assorbimento di acqua [37] o alle proprietà tribologiche [51]. Per ottenere un interessante biocomposito completamente rinnovabile, il polilattato o acido polilattico (PLA) è tra i più attraenti bio-polimeri. Si tratta infatti di un biopolimero ad impatto zero, biocompatibile, biodegradabile e compostabile, facilmente lavorabile per estrusione o per stampaggio ad iniezione. E' il materiale più utilizzato nelle moderne stampanti 3D, tecnica che in futuro potrebbe essere utilizzata anche per la produzione di componenti in composito. In dettaglio, il PLA è biodegradabile per idrolisi a temperatura maggiore di 60 °C e umidità maggiore del 20%; si ottiene dal destrosio che è lo zucchero estraibile dall'amido di piante annualmente rinnovabili (mais, barbabietole ecc.), attraverso la formazione di acido lattico, trasformato in lattidi (di tipo L, D e meso) e quindi polimerizzato in acido polilattico. E' piuttosto trasparente e si presenta sotto forma cristallina con temperatura di fusione di circa 180 °C [60]; e sebbene le sue caratteristiche possono variare in un ampio range in funzione delle percentuali dei diversi lattidi usati nella polimerizzazione, esibisce mediamente un modulo di Young intorno a 1.0-1.5 GPa, ed una buona resistenza meccanica (dell'ordine di 50 MPa) associata ad una deformazione a rottura nel range 5%-8%.

Al fine di caratterizzare il comportamento meccanico delle matrici selezionate, utilizzando provini di tipo dog-bone (trazione) e rettangolari con teste rinforzate con tabs in alluminio, sono state eseguite prove di trazione e di taglio (prova Iosipescu) in accordo con le relative normative ASTM [55, 57]. Nella seguente figura sono riportati le curve medie della prova di trazione (Fig.4a) e taglio (Fig.4b) per la resina epossidica e per il PLA considerati.

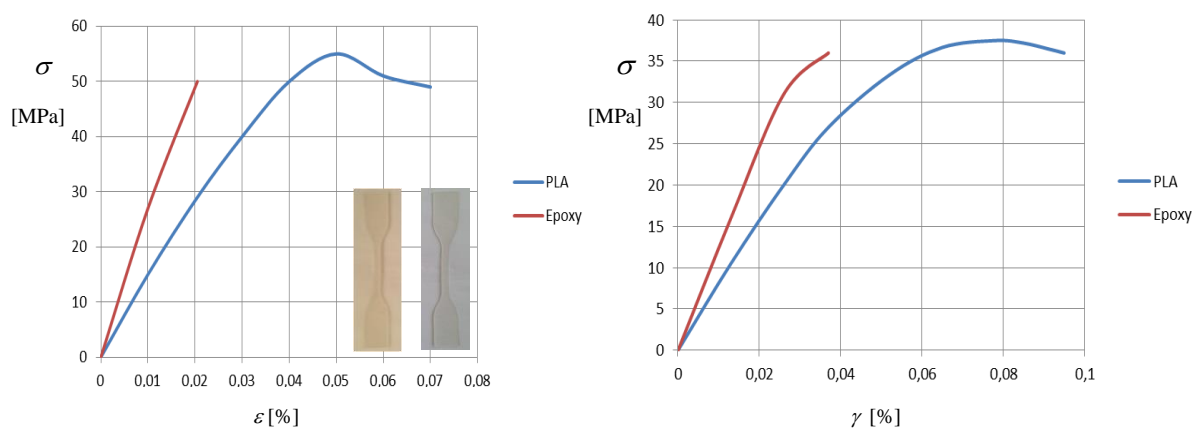


Figura 4. (a) curve di trazione e (b) di taglio della resina epossidica e del PLA utilizzati.

Dalla Fig.4 si osserva come la resina epossidica esibisce in pratica un comportamento a trazione elastico lineare con tensione di rottura di circa 50 MPa (Fig.4a), e modulo di Young di circa 2.8 GPa; il comportamento a taglio presenta invece una più marcata non linearità agli elevati carichi con modulo medio di taglio di circa 1.25 GPa e tensione di rottura a taglio (Fig.4b) di circa 36 MPa. Anche per il PLA si osserva un comportamento pressoché elastico lineare sino al cedimento, con modulo di Young di circa 1.25 GPa (Fig.4a), tensione di rottura a trazione di circa 55 MPa (Fig.4a) ed una tensione di rottura a taglio (Fig.4b) di circa 38 MPa. In pratica si tratta di due materiali aventi valori confrontabili di resistenza meccanica, ma ben diversi in termini di rigidità e quindi di deformazione a rottura a trazione che risulta pari a circa il 2% per la resina epossidica, pari a circa il 5% per il PLA. Come già accennato, sebbene si è in presenza di simile resistenza, la deformazione di rottura a trazione significativamente diversa può dar luogo a diverso comportamento meccanico dei relativi biocompositi. In altre parole, contrariamente a quanto fino ad ora inteso in letteratura, la differenza tra un biocomposito in PLA e uno in epossidica, non è imputabile semplicemente ed esclusivamente all'eventuale diversa compatibilità con le fibre naturali, in termini di adesione fibra-matrice, che pure

ovviamente può influenzare il meccanismo di danneggiamento del biocomposito. Per questo nel seguito è pure in dettaglio analizzata la adesione fibra-matrice mediante preventiva analisi teorica e successive prove di pull-out.

#### 4. ADESIONE FIBRA-MATRICE E PROVE DI PULL-OUT

Come è noto, in un composito fibro-rinforzato, una buona adesione fibra-matrice è condizione essenziale perché si abbia una efficiente trasmissione del carico dalla matrice (materiale poco resistente) alla fibra (materiale resistente), trasmissione che avviene attraverso tensioni tangenziali all'interfaccia fibra-matrice. Si dice che l'adesione fibra matrice è debole allorquando la separazione fibra-matrice avviene (per debonding e/o pull-out) con tensioni di rottura all'interfaccia, ben al di sotto delle tensioni di rottura della matrice. Una buona adesione fibra-matrice è particolarmente importante nei compositi a fibra corta; in tali materiali infatti, una bassa adesione può dar luogo oltre che a bassa resistenza trasversale (debonding) anche a una limitata trasmissione del carico (fibre allineate col carico), con tipici meccanismi di danneggiamento caratterizzati da significativo pull-out delle fibre (sfilamento senza rottura) osservabile sulle superfici di frattura. Si può definire quale indice della bontà della adesione fibra-matrice il rapporto  $r_a$  tra la massima tensione tangenziale  $\tau_{max}$  che si verifica all'interfaccia in condizioni di incipiente cedimento (pull-out) e la tensione di rottura  $\tau_{m,R}$  della matrice, cioè:

$$r_a = \tau_{max} / \tau_{m,R} \quad (1)$$

Si tratta di un indice di merito variabile tra 0 (adesione nulla) e 1 (perfetta adesione). Nei compositi fibro-rinforzati valori superiori a 0.5 indicano in genere una buona adesione fibra-matrice.

Ovviamente, anche in presenza di buona adesione fibra-matrice fenomeni di pull-out senza rottura delle fibre si verificano se la lunghezza di queste è inferiore alla cosiddetta lunghezza critica  $l_c$ , intesa come la lunghezza minima delle fibre necessaria affinché le tensioni tangenziali all'interfaccia possano trasmettere sufficiente carico da dar luogo, all'aumentare del carico esterno applicato, a rottura delle fibre. Ipotizzando un comportamento elastico-perfettamente plastico della matrice, la lunghezza critica può essere stimata attraverso la seguente semplice relazione [58]:

$$l_c = d \sigma_{f,R} / 4 \tau_{m,R} = 0.2 \text{ mm} * (287-492 \text{ MPa}) / [4(36-38)] \text{ MPa} = 0.4-0.6 \text{ mm} \quad (2)$$

La (2) ovviamente sottostima la effettiva lunghezza critica cosicché nella pratica dei compositi l'uso di valori effettivi di lunghezza delle fibre  $l = 10-100 l_c$  serve ad assicurare la totale trasmissione del carico e l'assenza di fenomeni di pull-out, anche per adesione inferiore al valore teorico corrispondente a  $\tau_{m,R}$ . Per i compositi in esame agave-epoxy o agave-PLA è necessario pertanto adottare una lunghezza delle fibre di almeno 6 mm per assicurare l'assenza di pull-out per qualunque fibra considerata.

Tenuto conto che la adesione fibra-matrice può non essere quella ottimale ( $\tau_a < \tau_{m,R}$ ) e soprattutto che la distribuzione delle tensioni all'interfaccia in genere non è uniforme, la lunghezza critica può essere valutata con accuratezza superiore a quella fornita dalla Eq.2 attraverso prova sperimentale di pull-out (vedi Fig.5); in pratica la lunghezza critica corrisponde alla lunghezza minima di affondamento della fibra cui è associata la rottura della stessa per trazione, senza sfilamento.

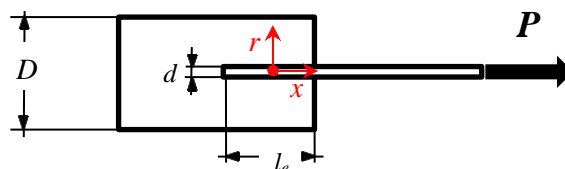


Figura 5. Prova di pull-out su singola fibra e riferimento cilindrico considerato nella teoria.

In presenza di pull-out della fibra, è possibile altresì stimare con accuratezza la bontà della adesione fibra-matrice correlando opportunamente il carico di pull-out  $P_{pull-out}$  rilevato, con la massima tensione presente all'interfaccia. Ovviamente a tal fine non può essere utilizzata la Eq.2 che darebbe luogo a significative sottostime della adesione fibra-matrice, specie per matrici elastiche come quelle



considerate, in cui la distribuzione delle tensioni tangenziali all'interfaccia non è uniforme ma presenta un picco all'estremità libera, responsabile della rottura. Purtroppo tale grossolana approssimazione è stata compiuta in molti lavori presenti in letteratura sui biocompositi rinforzati con fibre di agave [24, 34], con conseguente significativa sottostima della effettiva adesione fibra-matrice, che è stata sempre considerata la causa della bassa resistenza del composito, suffragata, ancora erroneamente, dalla osservazione sulle superfici di frattura analizzate al microscopio, di fibre scoperte per una lunghezza ben al di sotto della lunghezza critica [24]. Per quanto osservato invece nella precedente sezione, lo sfilamento della fibra non è indice di bassa adesione se la lunghezza è inferiore alla lunghezza critica. Il modo certamente più accurato di valutare la distribuzione delle tensioni all'interfaccia fibra-matrice in una prova di pull-out, è quello che fa uso della teoria della elasticità applicata a sistemi bi-materiale [54, 61]; si tratta comunque di un approccio piuttosto complesso che mal si presta ad una visione di insieme, e pertanto considerando il sistema di fig.5 quale semplice "giunzione" bimatereale, lo strumento di analisi delle tensioni più efficiente è dato in pratica dalla cosiddetta teoria (tecnica) delle giunzioni incollate [62] che adattata ad un sistema assialsimmetrico bi-materiale come quello rappresentato in Fig.5, fornisce la seguente espressione della distribuzione delle tensioni tangenziali all'interfaccia:

$$\tau(x) = \frac{P\lambda}{2\pi d} \left[ \frac{1-S}{1+S} \cdot \frac{\text{Sinh}(\lambda x)}{\text{Cosh}(\lambda l_e/2)} + \frac{\text{Cosh}(\lambda x)}{(D/d)\text{Sinh}(\lambda l_e/2)} \right] \quad (3)$$

essendo  $\lambda$  la caratteristica del sistema bimatereale ed  $S$  il cosiddetto sbilanciamento, dati da:

$$\lambda = \frac{2}{D} \sqrt{\frac{G_m}{E_m} \left[ \frac{1+S}{S} \right]} \quad (4)$$

$$S = \frac{E_f d^2}{E_m (D^2 - d^2)} \quad (5)$$

Considerando che le fibre hanno mediamente  $d = 0.2$  mm, fissando  $D \approx 10 d = 2$  mm, la Eq.5 fornisce per agave-epoxy e agave-PLA i seguenti valori di sbilanciamento:

$$S = \frac{E_f d^2}{E_m (D^2 - d^2)} = \begin{cases} \text{agave-epoxy} \rightarrow [(9.2 \div 18.7) * 0.2^2] / [3(2^2 - 0.2^2)] = 0.03 \div 0.06 \\ \text{agave-PLA} \rightarrow [(9.2 \div 18.7) * 0.2^2] / [1.25(2^2 - 0.2^2)] = 0.07 \div 0.15 \end{cases} \quad (6)$$

La Eq.6 mostra come per entrambe le matrici lo sbilanciamento è sempre minore di 1, cioè l'elemento globalmente più cedevole è la fibra e quindi la sezione ove si verificano le massime tensioni tangenziali è quella di attacco di questa alla matrice ( $x=l_e/2$ ); in condizioni di incipiente pull-out il valore massimo delle tensioni tangenziali che produce il cedimento dell'interfaccia si ottiene pertanto immediatamente dalla Eq.3 ponendo  $x = l_e/2$  e  $P = P_{pull-out}$ :

$$\tau_{\max} = \frac{P_{pull-out}\lambda}{2\pi d} \left[ \frac{1-S}{1+S} \cdot \text{Tanh}(\lambda \frac{l_e}{2}) + \frac{(d/D)}{\text{Tanh}(\lambda l_e/2)} \right] \quad (7)$$

Sostituendo la Eq.7 nella Eq.1 si ottiene l'espressione analitica dell'indice di adesione:

$$r_a = \frac{\tau_{\max}}{\tau_{m,R}} = \frac{P_{pull-out}}{2\pi d \tau_{m,R}} \left[ \frac{1-S}{1+S} \cdot \text{Tanh}(\lambda \frac{l_e}{2}) + \frac{(d/D)}{\text{Tanh}(\lambda l_e/2)} \right] \quad (8)$$

I risultati delle prove di pull-out eseguite per ciascun tipo di fibra analizzata, utilizzando sempre una lunghezza di affondamento della fibra costante pari a  $l_e = 3$  mm, sono riportati nella seguente tabella 1. Oltre ai carichi di pull-out sono riportate le massime tensioni valutate attraverso la Eq.7 e il rapporto di adesione  $r_a$  valutato attraverso la Eq.8. E' altresì riportato il valore della tensione media ( $\tau_m$ )

all'interfaccia, considerato sovente in letteratura quale parametro di valutazione della bontà della adesione fibra-matrice.

Tabella 1. Risultati delle prove di pull-out per le diverse tipologie di fibre e matrici considerate.

Fibra	Matrice	$P_{pull-out}$ [N]	$\tau_{max}$ [MPa]	$r_a$	$\tau_m$ [MPa]	$r_a^{(*)}$
MDN	epoxy	<b>8,1</b>	23,12	0,64	6,44	0,17
MRN	epoxy	9,2	28,09	0,72	7,88	0,21
<b>MPN</b>	epoxy	13,7	26,26	0,73	10,90	0,30
MRM	epoxy	13,5	32,28	0,89	10,74	0,29
MRT	epoxy	14,2	31,52	0,87	11,30	0,31
SRT	epoxy	10,1	27,85	0,77	8,04	0,22
MDN	PLA	<b>10,3</b>	17,61	0,46	8,20	0,21
MRN	PLA	10,5	17,83	0,46	8,36	0,22
<b>MPN</b>	PLA	16,1	16,75	0,44	12,81	0,33
MRM	PLA	21,9	30,26	0,79	17,43	0,45
MRT	PLA	23,2	29,20	0,76	18,47	0,48
SRT	PLA	18,3	30,06	0,79	14,57	0,38

Dall'esame dei dati riportati in Tab.1 si osserva anzitutto che i valori della tensione media, variabili tra 6 e 18 MPa circa, sono in buon accordo con i valori riportati in letteratura [34] per simili compositi. Più in dettaglio, si osserva come anche in assenza di mercerizzazione (fibre MDN, MRN, MPN) l'adesione con la resina epossidica è relativamente buona con valori della tensione massima di incipiente cedimento sempre superiori a 23 MPa, cui corrispondono valori dell'indice di adesione  $r_a > 0.64$ . La mercerizzazione migliora l'adesione con valori della tensione massima nel range 28-32 MPa, cui corrisponde un indice di adesione di circa 0.88 (+40% circa). E' importante osservare che, contrariamente a quanto è sovente affermato in letteratura, passando da una fibra all'altra, un incremento (o diminuzione) del carico di pull-out non corrisponde necessariamente ad un incremento (o diminuzione) della adesione fibra-matrice. Per esempio passando dalla fibra MRN alla fibra MPN, fibre entrambe senza nessun trattamento dalle quali ci si aspetta quindi la stessa adesione fibra-matrice, si rileva di fatto un aumento del carico di pull-out del 40% circa (da 9.2 a 13.7 N) ma ciò è essenzialmente dovuto solo alla maggiore rigidità della fibra (vedi ultima colonna) che, in virtù delle Eq.6-7 da luogo ad un aumento dello sbilanciamento (più vicino al valore ottimale 1) e quindi una più uniforme distribuzione delle tensioni, con riduzione della massima tensione (da 28.09 a 26.26, vedi colonna 4 di tab.1); un fenomeno qualitativamente simile si verifica passando dalla mercerizzazione semplice (MRM) alla mercerizzazione sotto trazione (MRT): in entrambi i casi l'indice di adesione non subisce in pratica significative variazioni. In altre parole, un trattamento che produce un aumento di rigidità della fibra porta ad un aumento del carico di pull-out ma ciò non significa che esso determini un aumento della adesione fibra-matrice, come invece più volte è stato affermato in letteratura con riferimento a trattamenti che aumentano la rigidità delle fibre. In sintesi pertanto è possibile affermare che l'indice  $r_a$  risulta un parametro affidabile di valutazione della bontà dell'adesione fibra matrice mentre la tensione media non lo è in quanto non tiene conto degli effetti della rigidità sulla distribuzione delle tensioni tangenziali all'interfaccia. Il suo uso pertanto porta a confondere i 2 effetti senza alcuna possibilità di distinzione tra questi. Si osservi infine come il confronto dei valori delle tensioni medie (6.44-11.30 MPa) con i valori delle tensioni di rottura delle matrici (36-38 MPa) porterebbe erroneamente a valutare come "scarsa" la adesione fibra matrice (vedi rapporto  $r_a^*$  in tab.1), quando invece l'indice di adesione proposto da in pratica opposta indicazione, specie per fibre mercerizzate.

Per il PLA l'esame dei dati mostra risultati qualitativamente simili; si osserva in particolare come, a parità di fibra, i carichi di pull-out sono sempre superiori a quelli della epossidica. Tale risultato ha indotto diversi autori ad affermare che il PLA presenta una adesione migliore della resina epossidica [34]. Ciò invece è dovuto non tanto alla migliore adesione fibra-matrice, bensì alla più bassa rigidità del PLA rispetto alla resina epossidica, cosa che determina per la Eq.6 una diminuzione dello sbilanciamento con conseguente abbassamento della massima tensione di picco (vedi colonna 4) fornita dalla Eq.7. Per il PLA, a rigore, si rileva un indice di adesione leggermente più basso della resina epossidica, e ciò sia per fibre non trattate ( $r_a=0.45$  circa contro circa 0.70 della epossidica) che per fibre trattate ( $r_a=0.78$  circa contro 0.88 della resina epossidica). L'incremento della adesione



conseguito con la mercerizzazione risulta però più significativo per il PLA (+73% circa contro il 40% della epossidica). Anche in questo caso il confronto delle tensioni medie, variabili tra 8.20 e 18.47 MPa, con la tensione di rottura della matrice (38 MPa) porterebbe erroneamente a valutare come “bassa” la adesione fibra-matrice.

In definitiva, è possibile affermare che, in accordo con quanto osservato qualitativamente in letteratura, l’adesione agave-epoxy e agave-PLA è sempre piuttosto buona, sebbene la mercerizzazione da luogo ad apprezzabili miglioramenti che possono influire significativamente sulle performance meccaniche di compositi a fibre corte (se si verifica prematuro cedimento del composito con significativi fenomeni di pull-out) ed a fibre lunghe (se si verifica prematura rottura per debonding dovuto alla propagazione di difetti della matrice).

## 5. MODELLI TEORICI DI MICROMECCANICA

La conoscenza del comportamento meccanico ( $\sigma_R$ ,  $\varepsilon_R$ ,  $E$ ) di fibre e matrici, nonché della adesione fibra-matrice, consente in genere una affidabile previsione teorica del comportamento meccanico del relativo composito a matrice polimerica se è possibile prevedere con sufficiente accuratezza il peculiare meccanismo di danneggiamento. Infine, per la messa a punto di un buon modello previsionale, è importante tenere conto che la adesione fibra/matrice influenza significativamente la resistenza di composti a fibre corte, in quanto influenza sia la resistenza trasversale (debonding), sia quella longitudinale (pull-out); per compositi a fibre lunghe, invece, essa può essere responsabile di eventuale rottura prematura legata a fenomeni di debonding dovuti alla propagazione all’interfaccia dei difetti della matrice (microcracking) [54]. Nel seguito si propongono opportuni modelli teorici per i due diversi casi di biocompositi unidirezionali a fibre lunghe e random a fibre corte.

### 5.1 Biocompositi unidirezionali a fibre lunghe

Per quanto concerne le proprietà elastiche in direzione longitudinale e trasversale, tenuto conto dei dati di letteratura [58] è possibile affermare che il modulo di Young longitudinale ( $E_L$ ) e trasversale ( $E_T$ ) di tali biocompositi di buona qualità può essere stimato con buona approssimazione rispettivamente con la regola delle miscele e le formule di Halpin-Tsai, cioè:

$$E_L = E_f V_f + E_m(1 - V_f) \quad (9)$$

$$E_T = E_m \frac{1 + \zeta \eta_T V_f}{1 - \eta_T V_f} \quad \text{con} \quad \zeta = 2; \quad \text{e} \quad \eta_T = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + 2} \quad (10)$$

L’evidenza sperimentale mostra che le Eq.9-10 forniscono approssimazioni grossolane solo in presenza di compositi di bassa qualità (non perfetto allineamento delle fibre, elevata percentuale di vuoti ecc.).

Più complessa è invece la previsione della resistenza in quanto questa deve tenere conto di diversi fattori che influenzano il meccanismo di danneggiamento. Per la messa a punto di attendibili teorie di previsione della resistenza, è necessario anzitutto osservare che nel caso di compositi unidirezionali a fibre lunghe, per ottenere un effettivo rinforzo in direzione longitudinale, è necessario che la fibra abbia una deformazione a rottura ( $\varepsilon_{f,R}$ ) minore o uguale a quella della matrice ( $\varepsilon_{m,R}$ ), cioè:

$$\varepsilon_{f,R} < \varepsilon_{m,R} \quad (11)$$

Se è soddisfatta (11), infatti, a meno di non ricadere in casi banali di compositi con concentrazione delle fibre  $V_f$  molto bassi ed inferiori alla cosiddetta concentrazione critica [58], la rottura del composito avviene per rottura delle fibre seguita dalla rottura della matrice; è questo il meccanismo di danneggiamento “ottimale” per compositi unidirezionali rinforzati con fibre lunghe [58].

Al contrario, se la deformazione a rottura della matrice è minore di quella delle fibre, come avviene ahimè sovente per diversi biocompositi a causa della elevata deformazione a rottura delle fibre naturali, la prematura rottura della matrice porta al danneggiamento del composito senza ottenere il pieno sfruttamento della resistenza delle fibre. Ciò da luogo ad una significativa limitazione della resistenza del biocomposito, limitazione che niente ha a che fare con la bontà della adesione fibra-

matrice, come invece sovente è stato inteso in letteratura. Per quanto sopra detto, se la Eq.11 non è verificata, allora la rottura del biocomposito segue la rottura della matrice e si può scrivere:

$$\sigma_{L,R} = E_f \varepsilon_{m,R} V_f + \sigma_{m,R} (1 - V_f) \quad (12)$$

Mentre se la (11) è verificata, la rottura del biocomposito segue la rottura della fibra (meccanismo ottimale) e si può scrivere:

$$\sigma_{L,R} = \sigma_{f,R} C_d V_f + E_m \varepsilon_{f,R} (1 - V_f) \quad (13)$$

Nella Eq.14 il termine  $C_d$  è il cosiddetto coefficiente di danneggiamento che tiene conto appunto del danneggiamento subito dalle fibre durante il processo di manifattura. L'analisi dei dati di letteratura per le fibre naturali mostra che queste presentano un bassissimo grado di danneggiamento durante la manifattura di componenti [53], dovuto essenzialmente al loro elevato diametro, per cui il termine  $C_d$  può essere trascurato essendo prossimo a 1.

## 5.2 Biocompositi random a fibre corte

L'analisi dei dati di letteratura mostra come nei biocompositi a fibre corte rinforzati con fibre naturali, la rigidità è intermedia tra quella della fibra e quella della matrice, sebbene questa non obbedisce ad una regola delle miscele neppure con coefficienti correttivi [25, 53], mentre la resistenza è significativamente influenzata e limitata dai fenomeni di concentrazione delle tensioni dovute alle diverse proprietà elastiche di fibre e matrice, nonché dalla adesione fibra/matrice che governa sia i fenomeni di rottura trasversale (debonding) sia gli eventuali fenomeni di pull-out delle fibre per carico longitudinale. Per i compositi rinforzati con fibre corte random esiste comunque una limitazione superiore alla lunghezza delle fibre legata ai fenomeni di flessione che si verificano durante il miscelamento meccanico di fibra e matrice, specie in presenza di matrici termoplastiche caratterizzate da una maggiore viscosità. Per esempio per le fibre di vetro si prescrive in genere una lunghezza non superiore a 3 mm, cui corrisponde in pratica una rigidità flessionale non inferiore a circa 3 kPa/mm<sup>2</sup>. Imponendo pertanto lo stesso limite alla rigidità flessionale delle fibre di agave, si calcola immediatamente una lunghezza massima dell'ordine di 6-7 mm, valore che in pratica coincide con il valore minimo legato agli end-effects che si verificano all'interfaccia fibra-matrice.

Come accade per le fibre di vetro, è possibile usare fibre più lunghe se organizzate in appositi tessuti (*mat*) in cui ciascuna fibra è bloccata al tessuto attraverso una leggera pre-impregnazione. In questo modo sarebbe possibile minimizzare gli end-effects adottando lunghezza pari a 100 volte la lunghezza critica ovvero lunghezze dell'ordine di 4-6 cm. Ovviamente tale soluzione non consente più la formazione del biocomposito per semplice miscelazione e stampaggio, ma solo mediante laminazione o similari tecniche di manifattura.

Gli studi presenti in letteratura [25, 53] non hanno sin ad ora trovato affidabili relazioni che permettano di valutare la resistenza di biocompositi rinforzati con fibre naturali corte; sono stati provati diversi modelli tra cui anche modelli ibridi (serie/parallelo) che sembrano i più promettenti, ma la cui validità, si è visto, resta sempre limitata a intervalli ristretti della concentrazione in volume delle fibre [25, 53]. Gli autori ritengono che tali modelli ibridi non funzionano perché nella realtà non esiste un corrispondente meccanismo di danneggiamento ibrido; ciò che si verifica piuttosto in un composito random soggetto a trazione è la presenza contemporanea di distinti meccanismi di danneggiamento; in dettaglio si ha un meccanismo per le fibre allineate col carico, che si rompono per trazione longitudinale se non vi sono prematuri fenomeni di pull-out e/o debonding legati alla bassa adesione fibra/matrice, ed un meccanismo per le fibre poste trasversalmente al carico che invece sono interessate da fenomeni di debonding per carico trasversale che si verifica al raggiungimento della tensione limite calcolabile sulla base della effettiva adesione fibra/matrice e dei fenomeni di concentrazione delle tensioni dovute alla diversa rigidità di fibra e matrice.

Per quanto sopra detto, un buon modello previsionale deve in pratica considerare entrambi i meccanismi e pesare questi in modo proporzionale alla concentrazione di fibre pressoché allineate col carico (meccanismo di rottura per trazione longitudinale) ed alla concentrazione di fibre pressoché ortogonali al carico (meccanismo di rottura per trazione trasversale). Per questo si propone un modello che utilizzando la TCL [58] simula il biocomposito con un laminato equivalente quasi isotropo a fibre

corte parallele del tipo  $[0/\pm 60]$ ; nella ipotesi che la fibra abbia una deformazione a rottura inferiore a quella della matrice, come è il caso per esempio del biocomposito agave-PLA, la tensione di rottura del composito può essere calcolata come la media della tensione di rottura delle 3 lamine, cioè:

$$\sigma_{c,r} = \{[(\sigma_{f,r} V_f) + E_m \varepsilon_{f,r} (1-V_f)] (1-l_c/2l) + 2\sigma_{m,r} / S\} / 3 \quad (14)$$

Si noti che il prodotto del termine entro parentesi quadra per  $(1-l_c/l)$  è la resistenza della lamina a  $0^\circ$  del laminato quasi-isotropo che rappresenta le fibre pressoché allineate col carico; il termine correttivo  $(1-l_c/l)$  permette di fare riferimento alla tensione media sulla fibra tenendo conto della effettiva lunghezza della stessa [58, 59]. Il termine dato dal rapporto tra la tensione di rottura a trazione della matrice ( $\sigma_{m,r}$ ) ed il fattore  $S$  di concentrazione delle tensioni dovuto alla fibre [58], supposte circolari ed uniformemente distribuite nel composito caricato trasversalmente, rappresenta invece la resistenza delle due lamine a  $\pm 60^\circ$  che può approssimarsi, come ben noto, a quello di una lamina unidirezionale caricata trasversalmente. Ovviamente tali due lamine rappresentano le fibre non allineate con il carico. Nel caso in cui la matrice invece ha una deformazione a rottura inferiore a quella della fibra, come è il caso dei biocompositi agave-epoxy, la rottura del composito è innescata dalla prematura rottura della matrice, cosicché la Eq.14 si modifica nella seguente relazione:

$$\sigma_{c,r} = [(E_f \varepsilon_{m,r}) V_f + \sigma_{m,r} (1-V_f)] * (1-l_c/2l) + 2\sigma_{m,r} / S \quad (15)$$

Per il laminato quasi isotropo equivalente, inoltre, il modulo di Young è in genere in buon accordo con il valore prevedibile con la micromeccanica [58] mediante la relazione (cosiddetta regola 3/8 - 5/8):

$$E = \frac{3}{8} E_L + \frac{5}{8} E_T \quad (16)$$

essendo  $E_L$  ed  $E_T$  il modulo di Young longitudinale e trasversale del composito unidirezionale equivalente, avente cioè la stessa concentrazione di fibre corte ma tutte allineate con il carico. In genere tali grandezze sono ben approssimate dal modello di Halpin-Tsai [58]:

$$E_L = E_m \frac{1 + 2(l/d)\eta_L V_f}{1 - \eta_L V_f} \quad \text{con} \quad \eta_L = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + 2(l/d)} \quad (17)$$

$$E_T = E_m \frac{1 + 2\eta_T V_f}{1 - \eta_T V_f} \quad \text{con} \quad \eta_T = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + 2} \quad (18)$$

## 6 ANALISI SPERIMENTALE

Nel seguito, al fine di verificare il comportamento meccanico di biocompositi rinforzati con fibre corte e fibre lunghe, nonché al fine di verificare l'accuratezza dei modelli teorici proposti ed i meccanismi su cui questi si basano, sono in dettaglio eseguite prove di trazione considerando le due matrici scelte.

### 6.1 Compositi a fibra corta con matrice in PLA

Per ciascuna tipologia di fibra esaminata, le fibre corte di rinforzo sono state ottenute a partire da fibre lunghe mediante successivo taglio alla lunghezza di 6 mm. Sono stati realizzati provini di tipo dog-bone mediante "melt mixing" ovvero mediante miscelazione a caldo delle fibre e del PLA, e successiva estrusione. In pratica è stato utilizzato un apposito sistema automatico che consente di miscelare il PLA in polvere con le fibre di agave corte, quindi di portare tutto alla temperatura di manifattura di  $180^\circ \text{C}$  e successivamente di stampare il materiale composito in sottili fogli di spessore di circa 1,5 mm utilizzando una pressione di stampaggio di circa 1 bar. Da tali fogli sono stati ricavati in particolare n° 4 provini dog-bone per ciascuno tipo di fibra considerato (Fig.6a-f). Il processo ha consentito di ottenere compositi con percentuale di fibre  $V_f=30\%$ .

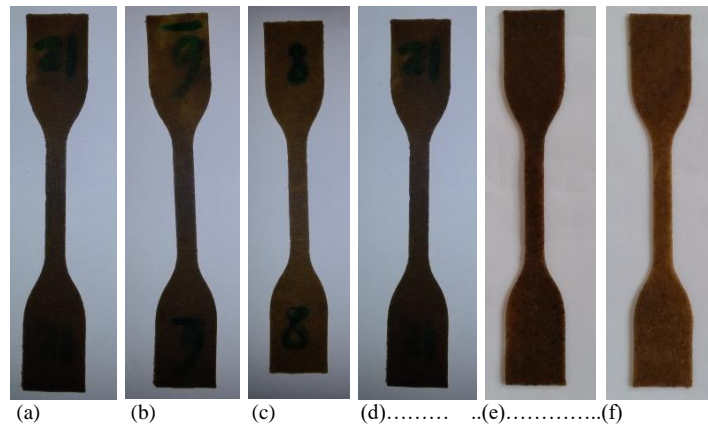


Figura 6. Provini in composito a fibra corta ottenuti per “melt mixing” e rinforzati con fibre di agave tipo (a) MDN, (b) MRN, (c) MPN, (d) MRM, (e) MRT, (f) SRT.

Tali provini sono stati sottoposti a trazione in accordo con la norma ASTM D3039/D3039M-00 [22], utilizzando una macchina prova materiali tipo MTS da 30 kN, previa installazione di un estensometro a coltello tipo HBM con base di misura di 25 mm. Al fine di confrontare i risultati sperimentali con i valori stimati utilizzando le formulazioni proposte (Eq.14 e 16), nella seguente Tab.2 accanto ai valori sperimentali ottenuti dalle prove di trazione sono riportati gli scostamenti di tali valori dai corrispondenti valori teorici. Si vede come le Eq.14 e 16 forniscono in pratica valori della resistenza a trazione e del modulo di Young con approssimazioni sempre inferiori al 10-15% circa.

Tabella 2. Risultati sperimentali e scostamento dai valori teorici forniti dalle Eq.14 e 16.

Fibra	$\sigma_{f,R}$ [MPa]*	$E_f$ [GPa]*	$\sigma_{c,R}$ [MPa]*	$\Delta\sigma_{c,R}\%$	$E$ [GPa]*	$\Delta E \%$
MDN	287	9.2	42	8.8	2.19	-4.2
MRN	318	9.3	43	9.5	2.15	2.3
<b>MPN</b>	<b>403</b>	<b>18.7</b>	<b>47</b>	<b>9.3</b>	<b>2.80</b>	<b>3.5</b>
MRT	399	12.7	47	10.2	2.70	9.0
MRT	492	14.5	48	2.9	2.30	13.0
SRT	312	9.8	42	8.3	2.17	1.3

Pertanto è possibile affermare che il modello proposto di laminato quasi isotropo insieme al modello numerico di Halpin-Tsai, consente di ottenere affidabili previsioni del comportamento meccanico di biocompositi a matrice in PLA rinforzati con fibre di agave.

Inoltre si osserva che il modulo di Young è compreso nel range 2.2-2.8 GPa, pari cioè a circa il doppio di quello del solo PLA. La resistenza a trazione invece risulta nel range 42-48 MPa, valori questi che sono in pratica leggermente inferiori a quelli della sola matrice (-10÷15% circa).

E' confermato pertanto che biocompositi agave-PLA a fibre corte possono essere utilizzati vantaggiosamente solo in quelle applicazioni non strutturali (cruscotti, rivestimenti ecc.) o semi-strutturali (pannelli ecc.) per i quali la resistenza della matrice è già sufficiente allo scopo, mentre la rigidità non risulta sufficiente a limitare opportunamente le deformazioni del componente in esercizio, e deve essere aumentata mediante opportuno “rinforzo”.

Dal confronto con i valori di resistenza e rigidità delle fibre si rileva che la resistenza del composito non è significativamente influenzata dalla resistenza della fibra, né dalla adesione fibra-matrice o dalla rigidità delle fibre (variazioni inferiori al 10-15%), ma è legata essenzialmente ai fenomeni di concentrazione delle tensioni che si verificano all'interfaccia fibra-matrice per via delle diverse proprietà elastiche dei due materiali. L'osservazione sperimentale mostra infatti che il processo di rottura coinvolge anzitutto la rottura prematura della matrice causata dagli effetti di intaglio, mista a fenomeni di debonding trasversale, e seguita dalla rottura delle fibre parallele al carico applicato. L'analisi delle superfici di frattura mostra rotture sempre pressoché ortogonali alla direzione del carico con trascurabili fenomeni di pull-out (vedi Fig.7a-f), che indicano una buona adesione fibra-matrice.

Tale risultato macroscopico è ampiamente confermato dalla analisi delle micrografie delle superfici di rottura. A titolo di esempio in Fig.7g è riportata la micrografia tipica per tali superfici di frattura.

Tali micrografie confermano pienamente la ipotesi su cui si basano le Eq.14 e 15, e cioè che i biocompositi rinforzati con fibre corte danno luogo a rottura con meccanismi di danneggiamento misti: le fibre allineate col carico (ortogonali alla superficie di frattura) si rompono per trazione senza significativi fenomeni di pull-out (lunghezza della fibra scoperta sempre inferiore a 300  $\mu\text{m}$  e quindi sempre inferiore alla lunghezza critica), mentre le fibre inclinate o pressoché ortogonali al carico si presentano lateralmente scoperte per via della rottura per trazione trasversale dominata dalla adesione fibra matrice.

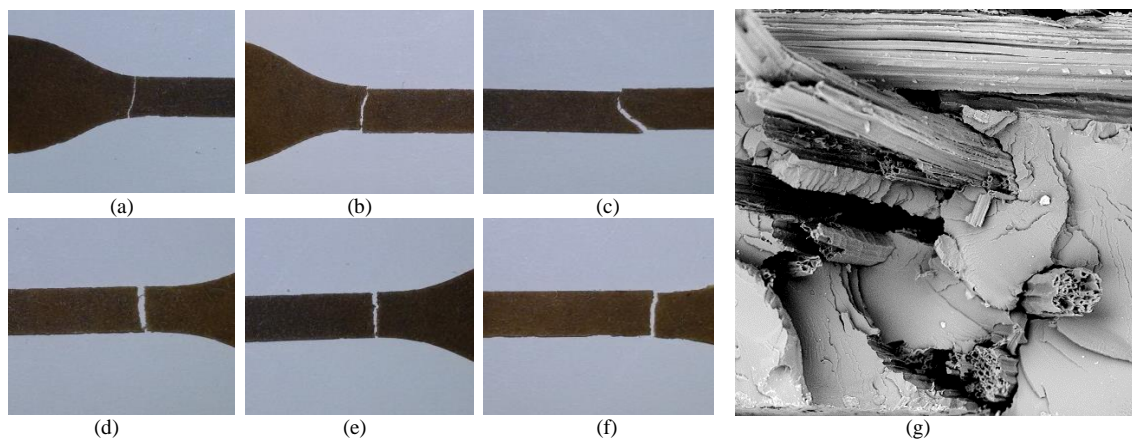


Figura 7. Superfici di frattura tipiche di provini agave-PLA a fibre corte soggetti a trazione: (a) MDN, (b) MRN, (c) MPN, (d) MRM, (e) MRT, (f) SRT e (g) micrografia tipica.

Passando comunque dalle fibre non mercerizzate a quelle mercerizzate non si notano significative differenze a conferma che tali processi di fatto danno luogo a limitate variazioni della adesione fibra matrice, e i miglioramenti osservati (+10% circa) in termini di resistenza sono legati piuttosto alla migliorata rigidità delle fibre, come confermato dai risultati relativi alla fibra MPN, non mercerizzata ma molto più rigida. Passando dalla agave marginata alla sisalana si nota un limitato incremento della resistenza (+15% circa), essenzialmente in accordo con la maggiore rigidità della agave marginata, e quindi con il migliore rinforzo effettivo.

### 6.2 Compositi a fibra corta con matrice epossidica “green”.

Provini agave-epoxy per le prove di trazione sono stati ottenuti da pannelli di composito (Fig.8a) ottenuti impastando opportunamente matrice e fibre corte (con concentrazione in volume  $V_f=30\%$ ) in un piccolo stampo realizzato in poliammide, con applicazione, a temperatura ambiente, di una pressione di circa 0.2 MPa.

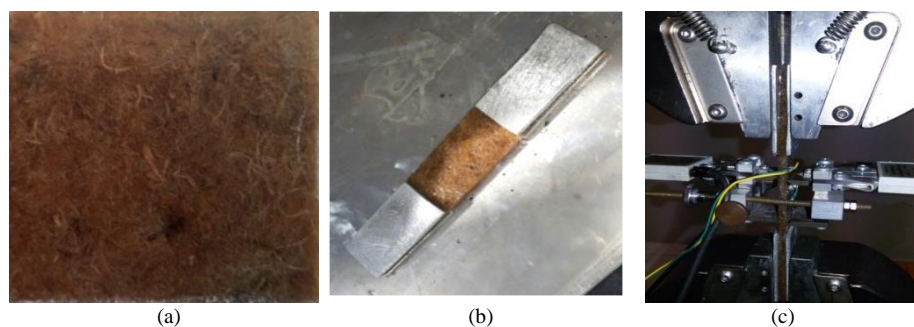


Figura 8. (a) pannello agave-epoxy, (b) provino di trazione con tabs e (c) prova di trazione.

In sintesi, le prove di trazione hanno evidenziato come tali compositi esibiscono un comportamento meccanico qualitativamente simile a quello dei provini in PLA, cioè comportamento elastico lineare sino alla rottura che avviene con superfici di frattura sempre ortogonali al carico applicato, senza significativi fenomeni di debonding né di pull-out. In dettaglio, come per il caso del PLA, si osserva dapprima il cedimento della matrice che avviene ora a valori di deformazione prossimi al 2%, con successiva rottura delle fibre. La più bassa deformabilità a rottura della matrice epossidica rispetto al

PLA, da luogo ad una resistenza del composito ancora più bassa di quella osservata per il PLA. In altre parole il decremento della resistenza rispetto a quello della matrice è ora ancora più accentuato (mediamente  $\sigma_r=32$  MPa, con decremento medio del 20% circa rispetto alla matrice, contro il 13% del PLA) per tutte le fibre considerate, a conferma che il meccanismo di rottura risulta fortemente condizionato dai fenomeni di concentrazione delle tensioni, ora più significativi di quelli osservati per il PLA, per via della maggiore fragilità della matrice termoindurente. In Tab.3 sono riportati i valori sperimentali del carico di rottura e del modulo di Young, insieme agli scostamenti dai corrispondenti valori teorici forniti dalle Eq.15 e 16.

Tabella 3. Risultati sperimentali e scostamento dai valori teorici dati dalle Eq.15 e 16.

Fibra	$\sigma_{r,c}$ [MPa]*	$\Delta\sigma_{r,c}$ %	$E$ [GPa]*	$\Delta E$ %
MDN	30	8.2	3.9	9.9
MRN	30	9.5	3.8	7.7
<b>MPN</b>	<b>36</b>	<b>5.3</b>	<b>4.7</b>	<b>6.8</b>
MRM	32	10.8	4.0	11.9
MRT	35	4.9	4.2	6.6
SRT	30	7.8	3.9	5.1

Si osserva come la rigidità del composito (mediamente  $E \approx 4$  GPa) è sempre superiore a quella della sola matrice (3 GPa), e questa è in genere in buon accordo con le previsioni teoriche ottenibili mediante la Eq.15, con scostamenti sempre inferiori all'11%. Anche la resistenza è in buon accordo con le previsioni fornite dalla Eq.16 con scostamenti sempre inferiori al 12%. Anche in questo caso è pertanto confermata la bontà dei modelli teorici proposti che possono essere quindi utilizzati per una attendibile progettazione di tali biocompositi.

Tenuto conto altresì dei simili risultati ottenuti con matrice termoplastica, è possibile in definitiva affermare che per le matrici analizzate, contrariamente a quanto riportato in letteratura per altre matrici (polietilene, polipropilene etc.) [26,28,53], i trattamenti di mercerizzazione non hanno una significativa influenza sulla resistenza dei compositi a fibra corta, se non per gli effetti dovuti all'eventuale incremento della rigidità (il primo termine della Eq.15 prevale sul secondo). Il composito che esibisce la massima resistenza è infatti quello rinforzato con le fibre più rigide di tipo MPN che non hanno subito alcun trattamento superficiale. La adesione fibra/matrice risulta soddisfacente non essendosi mai rilevati significativi fenomeni di pull-out.

### 6.3 Compositi a fibra lunga con matrice epossidica "green".

Provini rettangolari di composito a fibra lunga con matrice epossidica "green", sono stati ottenuti in pratica a partire da pannelli unidirezionali con frazione in volume di fibre  $V_f=0.5$ , laminati con la stessa tecnica descritta per i compositi con stessa matrice a fibre corte. I risultati delle prove di trazione sono sinteticamente riportati nella seguente Tab.4, insieme agli scostamenti di questi dai valori teorici forniti dai modelli proposti rappresentati dalle Eq.9 e 13.

Tabella 4. Risultati sperimentali e scostamenti dai valori teorici forniti dalla Eq.9 e 13.

Fibra	$\sigma_{L,R}$ [MPa]	$\Delta\sigma_{L,R}$ [%]	$E_L$ [GPa]	$\Delta E_L$ [%]	$\epsilon_r$ [%]
MDN	102.9	8.8	5.6	9.9	1.9
MRN	103.6	9.1	5.5	10.9	1.8
<b>MPN</b>	<b>228.3</b>	<b>-9.3</b>	<b>11.1</b>	<b>-2.6</b>	<b>1.7</b>
MRM	155.8	-5.6	7.3	8.1	1.9
MRT	181.6	-9.2	8.0	9.1	1.8
SRT	130.4	-9.5	5.8	10.6	1.9

Dai dati di tabella 4 si osserva come l'incremento di rigidità delle fibre prodotto dalla mercerizzazione consente di migliorare la resistenza dei biocompositi a fibra lunga con incrementi di +35% e +60% circa, rispettivamente per semplice mercerizzazione (MRM) e mercerizzazione sotto trazione (MRT). L'uso invece delle fibre ottenute per pressatura lineare (MPN), ancora più rigide (vedi Fig.3) consente di ottenere, senza alcun trattamento chimico, miglioramenti della resistenza a trazione ancora superiori, dell'ordine di +85% circa rispetto alla fibra non trattata (MRN). Anche la rigidità dei biocompositi cresce passando alle fibre mercerizzate e quindi alla fibra pressata, con

incrementi comunque più limitati rispetto alla fibra semplicemente decorticata, del 14%, 22% e 26% rispettivamente.

Si osserva inoltre, come i valori del modulo di Young longitudinale dei biocompositi unidirezionali sono in ottimo accordo con le previsioni teoriche ottenute con la Eq.9, mentre la resistenza è in buon accordo con la Eq.12 (scarti percentuali compresi nel range  $\pm 10\%$ ); la evidenza sperimentale mostra altresì che in accordo con le previsioni fatte a partire dalla analisi del comportamento di fibre e matrice, la rottura del biocomposito avviene per rottura della matrice epossidica (che presenta appunto una deformazione a rottura intorno al 2%, inferiore a quella delle fibre). Con riferimento ai valori assoluti delle proprietà meccaniche, si osserva come l'uso della agave marginata consente di ottenere compositi unidirezionali in matrice epossidica con resistenza sino a 228 MPa circa (MPN), cioè circa 5-6 volte la resistenza della matrice, e rigidezza sino a circa 11 GPa, cioè circa 3-4 volte quella della matrice.

In altre parole, è confermato che contrariamente a quanto accade nei tradizionali compositi a matrice polimerica rinforzati con fibre sintetiche in cui la rottura segue quella delle fibre, nei biocompositi analizzati la rottura segue il cedimento della matrice epossidica per via della bassa deformazione a rottura (inferiore a quella delle fibre). In dettaglio è confermato che la resistenza più elevata non compete al composito rinforzato dalla fibra più resistente (MRT) bensì a quello rinforzato con la fibra più rigida (MPN, 228,3 MPa, +25% circa rispetto alla MRT); se si vuole aumentare pertanto la resistenza di tali compositi, a nulla serve l'uso di fibre più resistenti. Servono invece fibre più rigide che migliorino il rinforzo. Per sfruttare meglio la resistenza delle fibre occorre sostituire la matrice epossidica con altre matrici che abbiano una più elevata deformazione a rottura, almeno confrontabile se non superiore, a quella delle fibre. Infine, si osserva come la varietà marginata consente miglioramenti della resistenza e della rigidezza dell'ordine del 40% circa rispetto alla varietà sisalana, mentre il metodo di estrazione per pressatura proposto consente di ottenere rispetto ai metodi tradizionali di estrazione (decorticazione) miglioramenti della resistenza e della rigidezza, rispettivamente pari al 75% e 90%.

La seguente Fig.9 rappresenta la micrografia 3D della superficie di frattura tipica di tali biocompositi agave-epoxy. Si osserva la assenza di fenomeni di pull-out, rilevando sempre spezzoni di fibre nude di lunghezza inferiore a 0.1 mm, molto al di sotto della stimata lunghezza critica.

E' confermata pertanto una buona adesione fibra-matrice, indipendentemente dal trattamento di mercerizzazione che di fatto serve ad aumentare la rigidezza delle fibre e quindi dei compositi, ma anche la resistenza per via del migliorato rinforzo (rapporto tra i carichi sopportati da fibra e matrice) e non per via di un malinteso miglioramento della adesione fibra-matrice come sovente interpretato in letteratura.

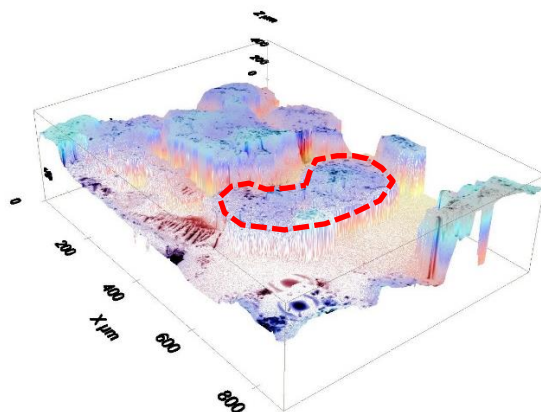


Figura 9. Micrografia 3D della superficie di frattura tipica di provini unidirezionali agave-epoxy.

#### 6.4 Compositi a fibra lunga con matrice in PLA.

I provini per le prove di trazione sono stati realizzati a partire da piccoli pannelli di composito ottenuti in pratica mediante pressatura di sottili tessuti unidirezionali di fibra arrangiati manualmente, tra due sottili strati di PLA a temperatura di 180° C. Sono stati così ottenuti dei compositi con percentuale di fibre in volume intorno al 50%.



Dai risultati sperimentali si evince (vedi Tab.5) come i compositi a fibra lunga esaminati esibiscono una resistenza a trazione variabile tra circa 165 MPa (MRN) e 270 MPa circa (MRT) con una deformazione media a rottura prossima a quella della matrice (vedi Tab.1) a conferma che il meccanismo di rottura coinvolge prima la rottura delle fibre seguita dalla rottura della matrice. Il modulo di Young dei compositi è variabile tra circa 5.2 GPa (MRN) e circa 10.0 GPa (MPN).

Tabella 5. Risultati sperimentali biocompositi a fibre lunghe a matrice in PLA.

Fibra	$\sigma_{L,R}$ [MPa]	$\Delta\sigma_r$ [%]	$E_L$ [GPa]	$\Delta E_L$ [%]	$\epsilon_r$ [%]
MDN	174,0	-4,9	5,2	7,0	3,4
MRN	188,3	-3,9	5,3	6,5	3,3
MPN	241,1	-7,3	10,0	3,3	1,9
MRM	214,2	3,4	7,0	0,2	3,4
MRT	270,9	-1,1	7,9	8,0	2,8
SRT	163,0	9,2	5,5	-10,7	3,5

Si osserva come la semplice mercerizzazione della fibra comporta un miglioramento della resistenza e rigidità dei biocompositi rispettivamente dell'ordine del 20% e del 35%, ma risultati anche migliori si ottengono con il metodo più *eco-friendly* di estrazione per pressatura proposto, sia in termini di resistenza (+50% circa) che in termini di rigidità (+90% circa). La massima resistenza si raggiunge comunque con la mercerizzazione sotto trazione (MRT) che consente di arrivare a circa 270 MPa (+25% circa rispetto alla MPN), mentre la massima rigidità compete alla MPN (+25% circa rispetto alla MRT).

Inoltre, il confronto tra agave sisalana (SRT) e agave marginata (MRT), consente di affermare che a parità di trattamento della fibra (mercerizzazione sotto trazione) la varietà marginata consente miglioramenti della resistenza e della rigidità rispettivamente dell'ordine del 65% e del 50% circa.

Infine, si osserva come i valori del modulo di Young longitudinale sono in ottimo accordo con le previsioni teoriche ottenute con la Eq.9 (scarti percentuali nel range tra  $\pm 10\%$  circa), mentre la resistenza è in buon accordo con la Eq.13 (scarti inferiori a  $\pm 11\%$  circa) considerando un coefficiente di danneggiamento praticamente unitario.

Le superiori performance meccaniche dei biocompositi agave-PLA rispetto a quelle dei biocompositi agave-epoxy (incrementi di resistenza dal 40% al 80% circa) non sono dovuti alla migliore adesione fibra-matrice bensì solo alla deformazione a rottura del PLA che risulta superiore a quella delle fibre, con conseguente meccanismo di danneggiamento che consta della rottura delle fibre seguita dalla rottura del composito, meccanismo che non avviene invece nei compositi a matrice epossidica caratterizzati dalla precoce rottura della matrice. Per esempio considerando la fibra più resistente (MRT), si osserva che il biocomposito agave-PLA dà luogo ad un incremento del 50% circa della resistenza con valore pressoché immutato della rigidità. La resistenza dei compositi agave-PLA rinforzati con la fibra più rigida (MPN), invece, è leggermente inferiore (-20%) e praticamente la stessa di quella dei compositi agave-epoxy in quanto per questa fibra, a causa della bassa deformazione a rottura (2%), in entrambi i casi si assiste allo stesso meccanismo di danneggiamento che coinvolge la rottura della fibra. La rigidità dei biocompositi agave-PLA è invece leggermente inferiore (-10% circa) di quella dei biocompositi agave-epoxy per via del più basso contributo fornito dal meno rigido PLA.

Al fine di analizzare la adesione fibra-matrice e le variazioni che questa eventualmente subisce nonché con la mercerizzazione, anche con eventuale trazione, nella seguente Fig.9(a-d) sono riportate le micrografie delle superfici di frattura dei biocompositi agave-PLA rinforzate con fibre tipo MRN, MRM, MRT e SRT.

Tali micrografie mostrano anzitutto assenza di fenomeni di pull-out e buona adesione fibra-matrice; gli spezzoni di fibra nuda osservati hanno infatti sempre lunghezza inferiore a 0.2-0.3 mm (stesso ordine di grandezza del diametro medio delle fibre), quindi sempre inferiore alla lunghezza critica stimata considerando una buona adesione fibra/matrice (0.4-0.6 mm, vedi Eq.2).

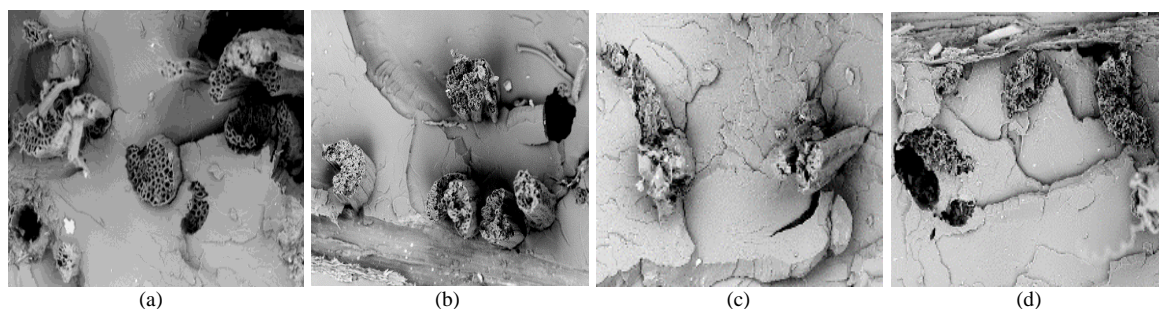


Figura 10. Micrografie di superfici di frattura tipiche di provini agave-PLA unidirezionali soggetti a trazione: (a) MRN, (b) MRM, (c) MRT e (d) SRT.

## 7 CONCLUSIONI

L'analisi teorica e sperimentale di biocompositi a fibra corta ed a fibra lunga, con matrice epossidica green e in PLA, rinforzati con fibre di agave marginata e sisalana ottenute con diversi processi di estrazione e sottoposti anche a trattamento di mercerizzazione con e senza applicazione di eventuale trazione, ha consentito di correlare correttamente le proprietà delle fibre e quelle delle matrici ai meccanismi di danneggiamento dei biocompositi e quindi alla relativa resistenza e rigidità. In particolare è stato confermato preliminarmente che le migliori performance delle fibre si ottengono estraendole con processo di pressatura che produce uno stiramento delle stesse con significativo aumento resistenza meccanica (+30% circa) e soprattutto della rigidità (+100% circa). Inoltre, per ottimizzare le prestazioni dei biocompositi è necessario utilizzare fibre estratte dalla parte centrale (terzo medio) di foglie aventi età di 4-5 anni. Si ottengono così fibre con proprietà meccaniche significativamente superiori: +25% in termini di resistenza, +60% in termini di rigidità. Un preliminare studio teorico e sperimentale della adesione fibra matrice, eseguito tramite teoria dei sistemi bi-materiali e successive prove di pull-out, ha consentito altresì di evidenziare come tale parametro subisce limitate variazioni con la mercerizzazione e pure limitate sono le variazioni osservate passando dalla resina epossidica al PLA. Le performance dei biocompositi sono invece fortemente influenzate dalla rigidità delle fibre e della matrice, che determinano l'effettivo rinforzo del biocomposito e l'effettiva resistenza al pull-out, nonché dalla deformazione a rottura di fibre e matrici da cui dipende il peculiare meccanismo e quindi la resistenza del biocomposito. Sulla base di tali considerazioni sono stati implementati modelli teorici di micromeccanica successivamente verificati con prove sperimentali.

In particolare, lo studio sperimentale dei compositi a fibra corta con matrice green epoxy e PLA, eseguito mediante prove di trazione, ha consentito di evidenziare come tale tipologia di biocompositi è caratterizzata da meccanismi di danneggiamento fortemente influenzati dai fenomeni di concentrazione delle tensioni dovute alle diverse proprietà elastiche di fibre e matrici e dalla rottura per trazione trasversale cosicché la resistenza è essenzialmente dominata dalla matrice e pertanto non subisce significative variazioni (sempre inferiori al 10-15%) con la varietà di agave, né con il processo di estrazione, né con il trattamento di mercerizzazione. La rigidità del biocomposito è invece significativamente superiore a quella della sola matrice, cosicché è possibile affermare che tali biocompositi sono idonei ad essere utilizzati in quelle applicazioni non strutturali e semi-strutturali in cui la matrice risulta sufficientemente resistente ma poco rigida per la specifica applicazione (tipico caso del PLA avente modulo di Young prossimo a 1 GPa). L'adesione fibra matrice è in genere buona e tale da non dare luogo a fenomeni di pull-out come è stato evidenziato dalla analisi micrografica delle superfici di frattura che in genere si propagano in direzione ortogonale al carico e si presentano con fibre trasversali scoperte lateralmente (trazione trasversale) e con fibre longitudinali rotte con spezzoni liberi di lunghezza ben inferiore alla lunghezza critica. Le performance di tali biocompositi a fibra corta potrebbero migliorare con la introduzione di tessuti di tipo *mat* che consentono l'uso di fibre più lunghe senza nocivi effetti di flessione, come avviene per i *mat* in fibre sintetiche.

Lo studio dei compositi a fibra lunga con matrice green epoxy e PLA ha evidenziato che la resistenza di tali biocompositi è dominata dal particolare meccanismo di danneggiamento che coinvolge la preliminare rottura della matrice, nel caso di agave-epoxy, e invece la rottura della fibra nel caso

agave-PLA. Di conseguenza, la resistenza dei biocompositi agave-epoxy è legata esclusivamente all'effettivo rinforzo e quindi alla rigidità delle fibre e non alla loro resistenza; le migliori performance pertanto si ottengono utilizzando fibre pressate, più rigide, piuttosto che quelle mercerizzate, meno rigide. Per lo stesso motivo le più rigide fibre di agave marginata danno biocompositi più resistenti (+40% circa) dell'agave sisalana.

Come avviene ordinariamente per i compositi rinforzati con fibre sintetiche, la resistenza dei biocompositi agave-PLA è invece correlata alla resistenza delle fibre e le migliori performance si ottengono in assoluto utilizzando fibre mercerizzate sotto trazione. L'uso delle fibre pressate consente di ottenere biocompositi con performance leggermente inferiori, paragonabili a quelle dei biocompositi rinforzati con fibre mercerizzate senza trazione. I compositi più rigidi si ottengono comunque con le più rigide fibre pressate. L'analisi delle superfici di frattura, eseguita anche attraverso micrografie 2D e 3D, ha confermato i meccanismi di danneggiamento previsti, e l'assenza di fenomeni di pull-out a conferma della presenza, indipendentemente dai trattamenti e per entrambe le matrici, di una buona adesione fibra-matrice.

Grazie a diversi fattori concomitanti, quali più elevato rinforzo del composito dovuto al maggiore *mismatch* dei moduli di Young di fibra e matrice, minore sbilanciamento fibra-matrice con conseguenti minori *end-effect* all'interfaccia, e soprattutto deformazione a rottura sempre superiore a quella delle fibre, l'uso del PLA e di fibre di agave marginata estratta per pressatura dal terzo medio di foglie aventi età di 4-5 anni, consente di ottenere biocompositi a fibre lunghe completamente rinnovabili, con interessante resistenza a rottura, pari a circa 240 MPa ( $V_f=50\%$ ). Tali compositi si prestano pertanto ad applicazioni strutturali potendo sostituire per esempio metalli come l'alluminio, o compositi come la vetroresina e simili materiali (che risultano peraltro pure più pesanti). Essi consentono di risolvere completamente il problema dell'impatto ambientale dei materiali compositi, trattandosi di materiali rinnovabili e biodegradabili, che a fine vita possono per esempio essere triturati ed utilizzati quali ammendanti di terreni agricoli.

L'uso di fibre mercerizzate con trazione consente di ottenere biocompositi agave-PLA un poco più resistenti (+12% circa) ma meno rigidi (-20% circa) e certamente non rinnovabili, anzi caratterizzati da significativo impatto ambientale dovuto all'uso della soda caustica nel processo di mercerizzazione. Il biocomposito agave-PLA risulta pertanto quello più interessante non solo in termini di performance meccaniche ma anche in termini di rinnovabilità, e la mercerizzazione dovrebbe essere assolutamente evitata se si vogliono ottenere materiali eco-friendly.

L'uso poi della resina epossidica green, e da sconsigliare in quanto, oltre a dar luogo a materiali con un significativo impatto ambientale dovuto ai processi di produzione di tale resina (solo in parte basata su biopolimeri) ed alla non completa riciclabilità, dà luogo altresì a biocompositi poco performanti a causa del minore rinforzo effettivo della matrice e soprattutto della deformabilità a rottura inferiore a quella delle fibre. A nulla servono i trattamenti delle fibre per migliorare le performance di tali compositi.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Murherjee PS, Satyanarayana KG. Structure and properties of some vegetable fibres, part. 1. Sisal Fibres. *Journal of Material Science* 1984;19: 3925-3934.
- [2] Chand N, Tywary RK, Rohatgy PK. Bibliography resource structure properties of natural cellulosic fibres – an annotated bibliography. *Journal of Material Science* 1988; 23:381-387.
- [3] Bartolo G, Cerchiara T, Salerno G, Chidichimo G, Vetere MV, Alampi C, Gallucci MC, Conidi C, Cassano A. A new physical-chemical process for the efficient production of cellulose fibers from Spanish broom (*Spartiumjunceum* L.). *Bioresource Technology* 2010;101(2):724-729.
- [4] Ahmed Belaadi, Abderrezak Bezazi, Mostefa Bouchak, Fabrizio Scarpa, Katarzyna Boba. Novel extraction techniques, chemical and mechanical characterization of agave Americana L. natural fibres. *Composites: Part B*. 66(2014): 194-203.
- [5] Chand N, Hashimi SAR. Mechanical properties of sisal fibres at elevated temperatures. *Journal of Material Science* 1993; 28:6724-6728.
- [6] Chan N, Verma S, Khazanchi AC. SEM and strength characteristic of acetylated sisal fibre. *Journal of Material Science Letters* 1989; 8:1307-1309.
- [7] Flavio de Andre Silva, Nikhilesh Chawla, Romildo Dias de Toledo Filho. Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers. *Composites Science and Technology* 68, (2008); 3438-3443.

- [8] Thomason JL, Carruthers J, Kelly J, Johnson G. Fibre cross-section determination and variability in sisal and lax and its effects on fibre performance characterization. *Composites Science and Technology* 71, (2011); 1008–1015.
- [9] Ahmed Belaadi, Abderrezak Bezazi, Mostefa Bouchak, Fabrizio Scarpa, Chenche Zhu. Thermochemical and statistical mechanical properties of natural sisal fibres. *Composites: Part B*. 67(2014): 481-489.
- [10] Furqan Ahmad, Heung Soap Choi, Myung Kyun Park. A Review: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties. *Macromol. Mater. Eng.* 2015, 300, 10–24.
- [11] Drzal LT, Madhukar M. Fibre-matrix adhesion and its relationship to composite mechanical properties. *Journal of Material Science* 1993; 28: 569-610.
- [12] Di Francia C, Ward TC, Claus CO, The single-fibre pull-out test. 1: Review and interpretation. *Composite: Part A* 1996; 27:597-612.
- [13] Wen Zhong, Ning Pan. A computer simulation of single Fiber Pull Out Process in a Composite. *Journal of Composite Materials* 2003;37(21):1951-1969.
- [14] Hejazi SM, Sheikhzadeh M, Abtahi SM, Zadhoush A. Shear Modeling of Fiber Reinforced Soil Composite on the Base of Fiber Pull-Out Test. *Fibers and Polymers* 2013; 14(2):277-284.
- [15] Kaewkuk S, Sutapun W, Jarukmjorn K.. Effects of interfacial modification and fiber content on physical properties of sisal fiber/polypropylene composites. *Composites: Part B* 2013; 45: 544-549.
- [16] Bisanda ETN, Ansell MO. The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal-epoxy composites. *Composite Science and Technology* 1999;41:165-168.
- [17] Joseph K, Thomas S, Pavithran C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fiber-reinforced poly-ethylene composites. *Polymer* 1996; 37:5139-5149.
- [18] Singh B, Gupta M, Verma A. Influence of fibre surface treatment on the properties of sisal-polyester composites. *Polymer Composites* 1996; 17: 910-918.
- [19] Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uca J.M., Olayob R., Herrera-Francoa P.J. Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Composite Part B* 1999; 30:309-320.
- [20] K. Mylsamy, I. Rajendran:-Influence of alkali treatment and fibre length on mechanical properties of short Agave fibre reinforced epoxy composites. *Materials and Design* 32 (2011); 4629–4640.
- [21] K. Mylsamy, I. Rajendran:- The mechanical properties, deformation and thermomechanical properties of alkali treated and untreated Agave fibre reinforced epoxy composites. *Materials and Design* 32 (2011); 3076–3084.
- [22] Kim JT, Netravali AN. Mercerization of sisal fibers: Effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. *Composites: Part A* 2010; 41: 1245-1252.
- [23] Rong MZ, Zhang MQ, Liu Y, Yang GC, Zeng HM. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Composite Science and Technology* 2001; 61: 1437-1447.
- [24] Fiore V, Scalici T, Nicoletti F, Vitale G, Prestipino M, Valenza A. A new eco-friendly chemical treatment of natural fibres: Effect of sodium bicarbonate on properties of sisal fibre and its epoxy composites. *Composites. Part B* 2016; 85: 150-160.
- [25] Sreekumar PA, Joseph K, Unnikrishnan G, Thomas S. A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fiber reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques. *Composite Sciences and Technology* 2007; 67:453461.
- [26] Herrera-Franco PJ, Valadez-Gonzalez A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. *Composites Part B* 2005; 36: 597-608.
- [27] Oksman k, Wallstrom L, Berglund A, Filho RDT. Morphology and Mechanical Properties of Unidirectional Sisal-Epoxy Composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2002; 84:2358-2365.
- [28] Milanese AC, Cioffi MOH, Woorwald HJC. Thermal and mechanical behavior of sisal/phenolic composites. *Composites: Part B* 2012; 43: 2843-2850.
- [29] Jarukumjorn K, Suppakarn N. Effect of glass fiber Hybridization on properties of sial fiber-polypropylene composites. *Composites: Part B* 2009; 40: 623-627.
- [30] M. Ramesh, K. Palanikumar, K. Hemachandra Reddy. Mechanical property evaluation of sisal-jute-glass fiber reinforced polyester composites. *Composites: Part B* 48 (2013); 1-9.

- [31] M. Ramesh, K. Palanikumar, K. Hemachandra Reddy. Comparative Evaluation properties of Hybrid Glass Fiber- Sisal/jute Reinforced Epoxy. *Composites - Procedia Engineering* 51 (2013); 745 -750.
- [32] Fernandes EM, Mano JF, Reis RL. Hybrid cork-polymer composites containing sisal fibre: Morphology effect of the fibre treatment on the mechanical properties and tensile failure prediction. *Composite Structures* 2013; 105: 153-162.
- [33] Arthanarieswaran VP, Kumaravel A, Kathirselvam M. Evaluation of mechanical properties of banana and sisal fiber reinforced epoxy composites: Influence of glass fiber hybridization. *Materials and Design* 2014; 64: 194-202.
- [34] A. Ramzy, D. Beermann, L. Steuernagel, D. Meiners, G. Ziegmann. Developing a new generation of sisal composite fibers for use in industrial application . *Composites: Part B* 2014;66: 287-298.
- [35] Li Yan, Ma Hao, shenYiou, Li Qian, ZhenhZhuoyuan. Effect of resin inside fiber lumen on the mechanical properties of sisal fiber reinforced composites. *Composites Science and Technology* 2015; 108: 32–40.
- [36] Kuruville Joseph, Sabu Thomas. Effect of ageing on the physical and mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polyethylene composites. *Composites Science and Technology* 53 (1995); 99-110.
- [37] O. Gil-Castell, J.D Badia, T. Kittikorn, E. Strömberg, A. Martínez-Felipe, M. Ek, S. Karlsson, A. Ribers-Greus. Hydrothermal ageing of polyactide/sisal biocomposites. Studies of water absorption behavior and physic-chemical performance. *Polymer Degradation and Stability* 108 (2014); 212-222.
- [38] Joseph PV, Rabello Ms, Mattoso LHC, Joseph K, Thomas S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology* 2002; 62: 1357-1372.
- [39] Ahmed Belaadi, Abderrezak Bezazi, MostefaBourchak, Fabrizio Scarpa. Tensile static and fatigue behaviour of sisal fibres. *Materials and Design*, 46 (2013); 76–83.
- [40] Flavio de Andre Silva, Nikhilesh Chawla, Romildo Dias de Toledo Filho. An experimental investigation of the fatigue behavior of sisal fibers. *Materials Science and Engineering*, A 516 (2009); 90–95.
- [41] Towo A, Ansell MP. Fatigue of sisal fibre reinforced composites: Constant-life diagrams and hysteresis loop capture. *Composites Science and Technology* 2008; 68: 915-924.
- [42] Silva F, Mobasher B, Filho RDT. Fatigue behavior of sisal fiber reinforced cement composites. *Materials Science and Engineering A*. 527 (21–22), 20 August 2010; 5507–5513.
- [43] Belaadi A, Bezazi A, Maache M, Scarpa F. Fatigue in sisal fiber reinforced polyester composites: hysteresis and energy dissipation. *Procedia Engineering* 2014; 74: 325-328.
- [44] Di Bella G, Fiore V, Galtieri G, Borsellino C, Valenza A. Effect of natural fibers reinforcement in lime plasters (kenaf and sisal vs polypropylene). *Construction and Building Materials* 2014; 58:159-165.
- [45] Wei J, Meyer C. Improving degradation resistance of sisal fiber in concrete through fiber surface treatment. *Applied Surface Science* 2014; 289: 511 – 523.
- [46] Bessell TJ, Mutuli SM. The interfacial bond strength of sisal–cement composites using a tensile test. *J. Mater Sci Lett* 1982; 1: 244–246.
- [47] Bessadok A, Marais S, Roudesli S, Lixon C, Metayer M. Influence of chemical modification on water-sorption and mechanical properties of Agave fibres. *Composites: Part A* 2008; 39: 29-45.
- [48] Badia JD, Kittikorn T, Stromberg E, Santonia-Blasco L, Martinez-Felipe A, Ribes-Greus A, Ek M, Karlsson S. Water absorption and hydrothermal performance of PHBV/sisal biocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2014; 108: 166-174.
- [48] Prasanta Kumar R, Manikandan Nair KC, Thomas S, Schit SC, Ramamurty K. Morphology and melt rheological behavior of short-sisal-fibre-reinforced SBR composites. *Composites Science and Technology* 2000; 60: 1737-1751.
- [49] Badia JD, Kittikorn T, Stromberg E, Santonia-Blasco L, Martinez-Felipe A, Ribes-Greus A, Ek M. Water absorption and hydrothermal performance of PHBV/sisal biocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2014;108: 166–174.
- [50] Mysamy K, Rajendran I. Influence of Fibre Length on the Wear Behaviour of Chopped Agave americana Fibre Reinforced Epoxy *Composites. Tribol Lett* 2011; 44: 75-80.
- [51] Omrani E, Menezes PL, Rohatgi PK. State of the art on tribological behavior of polymer matrix composites reinforced with natural fibers in the green materials world. *Engineering Science and Technology, an International Journal* 2015; 21: 165-175.



- [52] Shalwan A, Yousif BF, In State of Art: Mechanical and Tribological behavior of polymeric composites based non natural fibres. *Materials and Design* 2013; 48: 14-24.
- [53] Yan Li, Yiu-Wing Mai, Lin Ye. Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. *Composites Science and Technology* 2000; 60: 2037-2055.
- [54] A. Cirello , B. Zuccarello. On the effects of a crack propagating toward the interface of a bimaterial system. *Engineering Fracture Mechanics* 2006; 73: 1264–1277.
- [55] ASTM D 3039/D 3039M 00. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials.
- [56] Technical Data Sheet INH Hardener with Super Sap CLR system. Clear, UV Stable Infusion/RTM System.
- [57] ASTM D 5379/D 5379M 98. Standard Test Method for Shear Properties of Composite Materials by the V-Notched Beam Method.
- [58] Agarwal BD, Broutman LJ. Analysis and Performance of Fiber Composites. John Wiley & Sons. New York. 1998.
- [59] Bowyer WH, Bader MG. On the re-enforcement of thermo-plastics by imperfectly aligned discontinuous fibres. *Journal of Materials Science* 1972;7:1315-1321.
- [60] Endres HJ, Siebert-Raths A. Technische Biopolymere. Hanser Verlag; 2006.
- [61] Kalaprasad G, Joseph K, Thomas S. Theoretical modelling of tensile properties of short sisal fibre-reinforced low-density poly-ethylene composites. *Journal of Materials Science* 1997; 32:4261-4267.