

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Tesi di laurea sperimentale

**STUDIO DI ACCELERANTI E INDURENTI PER MIGLIORARE LE
PROPRIETÀ DI MATERIALI COMPOSITI A MATRICE EPOSSIDICA**

CANDIDATO

Vittorio Maceratesi

RELATORE

Dott. Laura Mazzocchetti

CORRELATORE

Prof. Loris Giorgini

Dott. Stefano Merighi

Anno Accademico 2016-2017

Indice

Capitolo 1 – INTRODUZIONE

1.1 Materiali compositi	Pag 1
1.2 Matrici	Pag 2
1.2.1 Matrici metalliche	Pag 2
1.2.2 Matrici ceramiche	Pag 2
1.2.3 Matrici polimeriche	Pag 3
1.3 Resine epossidiche	Pag 5
1.3.1 Processo di reticolazione	Pag 7
1.3.2 Cinetiche di reticolazione di resine epossidiche	Pag 9
1.4 Tipologia di rinforzo	Pag 11
1.4.1 Rinforzo fibroso	Pag 12
1.4.2 Fibre di carbonio	Pag 13
1.5 Incorporazione delle fibre nella matrice	Pag 16
1.6 Processi di fabbricazione	Pag 17
1.7 Applicazioni	Pag 20
1.7.1 Applicazioni Aeree e militari	Pag 20
1.7.2 Applicazioni Aerospaziali	Pag 21
1.7.3 Applicazioni settore sportivo	Pag 22
1.7.4 Altre applicazioni	Pag 23

CAPITOLO 2 - SCOPO DELLA TESI **Pag 24**

CAPITOLO 3 – RISULTATI E DISCUSSIONE **Pag 27**

3.1 Studio del comportamento del formulato industriale Resina R	Pag 27
3.1.1 TGA E DSC del precursore epossidico (PE) del polimero	Pag 27
3.1.2 Analisi DSC Dinamiche sulla formulazione Resina R	Pag 30
3.1.3 Simulazione dei processi di cura industriale	Pag 34
3.2 Modifica della formulazione R	Pag 36
3.2.1 Aggiunta di accelerante alla formulazione industriale R	Pag 36
3.2.2 Aggiunta dell'accelerante A1	Pag 38

3.2.3 Prove con indurente A1+accelerante U	Pag 44
3.2.4 Prove con indurente A2	Pag 48
3.3 Studio della CINETICA di reticolazione delle formulazioni di resina prodotte	Pag 52
3.3.1 Analisi isoterme sulla formulazione industriale Resina R	Pag 54
3.3.2 Analisi isoterme sulle formulazioni ottenute per modifica di R	Pag 56
<u>CAPITOLO 4 – CONCLUSIONI</u>	Pag 63
<u>CAPITOLO 5 – PARTE SPERIMENTALE</u>	Pag 65
5.1 Reagenti e materiali	Pag 65
5.2 Strumenti e metodi	Pag 65
5.3 Preparazione campioni	Pag 66
5.3.1 Preparazione formulati R e R+U	Pag 66
5.3.2 Preparazione formulati A1	Pag 67
5.3.3 Preparazione formulati A1U con A1 e U	Pag 67
5.3.4 Preparazione formulati A2	Pag 68
<u>CAPITOLO 6 – BIBLIOGRAFIA</u>	Pag 69
<u>CAPITOLO 7 - RINGRAZIAMENTI</u>	Pag 74

1 INTRODUZIONE

1.1 Materiali compositi

Il termine “composito”, comparso per la prima volta negli anni '50, indica un materiale costituito da più componenti o fasi, separate da un'interfaccia netta, in grado di acquisire proprietà innovative rispetto a quelle dei singoli elementi. In natura esistono diversi esempi di materiali compositi, come il legno, costituito da cellulosa dispersa in matrice di lignina, o le ossa, costituite da collagene e apatite [1]. La ricerca di materiali sempre più resistenti alle sollecitazioni meccaniche, ha portato allo sviluppo già attorno gli anni '40 di resine poliestere rinforzate con fibre di vetro utilizzate a lungo in diversi tipi di imbarcazioni come pescherecci, barche a vela e yacht [2].

Generalmente questo tipo di materiali è costituito da diversi componenti, fra i quali:

- Matrice: di natura polimerica, metallica o ceramica rappresenta la fase continua che accoglie e riveste gli altri componenti;
- Rinforzo: di tipo fibroso o particellare, solitamente presenta proprietà come modulo elastico e resistenza meccanica superiori rispetto a quelli della matrice;
- Agenti accoppianti: in grado di migliorare la bagnabilità delle fibre e promuovere l'adesione all'interfaccia matrice-fibra;
- Riempitivi o Fillers: utilizzati per ridurre il costo del manufatto e garantire migliore stabilità termica.

Nel prodotto finale, il principale ruolo della matrice è quello di tenere distanziati i rinforzi, come ad esempio le fibre, preservarli dall'azione degli agenti esterni e permettere il trasferimento degli sforzi su quest'ultimi. L'efficacia del rinforzo è legata alla sua interfaccia con la matrice e alla qualità dell'adesione superficiale, che evita lo slittamento dal supporto che impedirebbe a sua volta il trasferimento dello sforzo. A tale fine si rende necessaria la presenza e l'utilizzo di agenti accoppianti in grado di promuovere interazioni anche di tipo covalente tra la matrice e il rinforzo [3].

1.2 Matrici

Oltre a tenere distanziate le fibre e preservarle da fenomeni di degradazione indotti da umidità o altri agenti aggressivi, il ruolo della matrice è anche quello di proteggere la superficie del rinforzo da danni meccanici che possono avvenire quando il manufatto è sottoposto a sforzi di torsione o piegamento [3]. La tipologia di matrice viene scelta in base al rinforzo applicato, al processo di fabbricazione del composito e alle proprietà richieste

durante il suo uso. Per esempio sono scelte matrici metalliche o ceramiche quando il materiale deve essere mantenuto ad alte temperature o matrici polimeriche quando si vuole associare alla leggerezza anche una elevata resistenza meccanica.

1.2.1 Matrici metalliche

Sebbene la ricerca si stia orientando verso un maggiore utilizzo di matrici polimeriche ancora oggi, tuttavia, esiste una grande varietà di compositi a matrice metallica che vengono impiegati quando è richiesta un'elevata resistenza a condizioni estreme come alte temperature per lunghi periodi [4]. I maggiori vantaggi legati all'utilizzo di queste matrici, sono il più elevato modulo elastico e la possibilità di modificarne le proprietà meccaniche attraverso una serie di trattamenti termici. Tuttavia, l'alta temperatura di fusione e i fenomeni di corrosione all'interfaccia con la fibra ne riducono notevolmente i campi di applicazione. Per lungo tempo la ricerca di una maggiore resistenza alla corrosione ha portato alla scelta dell'alluminio e delle sue leghe come materiale componente la matrice. A tale merito sono stati prodotti compositi in fibra di carbonio, con lo svantaggio però che l'alta temperatura di fabbricazione (500°C) induceva una reazione tra alluminio e carbonio per dare carburo di alluminio (Al_4C_3) con conseguente perdita delle proprietà meccaniche del manufatto. Per migliorare l'aderenza della fibra alla matrice e ridurre i fenomeni di degradazione sopra descritti, sono stati impiegati degli strati protettivi in boruro di titanio (TiB_2) o di sodio [5]. Attualmente, le matrici metalliche maggiormente impiegate sono le leghe di titanio per via della loro maggiore resistenza a trazione e del coefficiente di espansione termica vicino a quello delle fibre di rinforzo [6].

1.2.2 Matrici ceramiche

Quando uno dei parametri da tenere fortemente in considerazione è la temperatura a cui dovrà essere mantenuto il manufatto al fine di evitare fenomeni di degradazione termica che possono nel tempo ridurre le proprietà meccaniche del materiale e provocare danni irreparabili, risulta conveniente l'impiego di materiali ceramici come matrice in quanto sono molto più resistenti ai fenomeni di shock termico e a quelli corrosivi, oltre ad essere dotati di grande durezza e maggiore leggerezza rispetto ai metalli. Tuttavia, la loro grande fragilità e la scarsa opposizione alla propagazione delle cricche, rende necessario l'impiego di agenti rinforzanti. In generale la suddivisione di questi materiali può essere effettuata tra ossidi e non ossidi. L'allumina (Al_2O_3) e la mullite ($Al_2O_3-SiO_2$) sono gli ossidi maggiormente utilizzati, noti per la loro grande stabilità termica e chimica, mentre i più comuni non ossidi ceramici sono il carburo di silicio (SiC), dotato di elevato modulo

elastico e resistenza alle alte temperature, il nitruro di silicio (Si_3N_4), il carburo di boro (B_4C), e il nitruro di alluminio (AlN), dotato quest'ultimo di un'elevata conduttività termica [3].

1.2.3 Matrici polimeriche

Negli ultimi anni si è osservato un grande aumento nella produzione e sviluppo dei materiali compositi a matrice polimerica, questo perché presentano un elevato modulo specifico, vale a dire il rapporto tra modulo elastico e densità, indice della rigidità del materiale per unità di peso e che fornisce al materiale finale proprietà facilmente modificabili in base all'esigenza. Le elevate proprietà di questa classe di compositi sono attribuibili alla possibilità di aggiungere facilmente alla matrice rinforzi che incrementino sia le prestazioni meccaniche sia che riducano in misura considerevole la densità (Tabella 1.1).

Tabella 1.1- Modulo elastico e modulo specifico di alcuni comuni materiali e compositi

Materiale	Densità (g/cm^3)	Modulo elastico (10^2 Gpa)	Modulo specifico (10^8 cm)
Acciaio	7.8	2.1	2.7
Lega di alluminio	2.8	0.75	2.6
Lega di titanio	4.5	1.14	2.5
Composito con fibre di vetro	2.0	0.4	2.0
Matrice epossidica con fibre di carbonio	1.6	2.4	15
Matrice epossidica con fibre di boro	2.1	2.1	10
Matrice in alluminio con fibre di boro	2.65	2.0	7.5

Le matrici polimeriche possono essere suddivise in termoplastiche, quando le catene macromolecolari interagiscono fra loro solo sulla base di legami secondari (forze di Van der Waals o legami idrogeno), e termoindurenti quando i legami sono invece di natura più forte, ionica o covalente. Nella scelta del tipo di matrice occorre tenere in considerazione la vita d'uso e le proprietà meccaniche del manufatto finale, nonché le metodologie di produzione. Qualora si voglia ottenere un materiale dotato di elevata resistenza termica e chimica sarà consigliabile l'utilizzo di una matrice termoindurente, mentre, nel caso in cui si voglia privilegiare la resistenza all'impatto, allora risulteranno più adatte matrici termoplastiche maggiormente duttili. Quest'ultime, in seguito all'impatto, sono in grado di deformarsi lungo l'asse dello sforzo con conseguente rottura in un'unica direzione; le termoindurenti, invece, vista la loro scarsa duttilità, non sono in grado di adeguarsi allo sforzo con conseguente propagazione della cricca in più direzioni [3], favorendo così fenomeni di delaminazione superficiale e danneggiamento negli strati più interni. Da

ricordare inoltre che le matrici termoindurenti, una volta formate, non sono più modificabili mentre le termoplastiche, a seguito di applicazione di calore moderato, possono, entro certi limiti, essere riformate.

1.3 Resine Epossidiche

Sebbene oggi ci sia una maggiore attenzione verso matrici polimeriche di tipo termoplastico, tuttavia prevale ancora l'impiego di quelle termoindurenti in virtù di una maggiore stabilità termica e resistenza chimica. Una delle tipologie di resine più impiegate a livello industriale sono quelle epossidiche, che sono utilizzate anche utilizzate come adesivi per metalli, laminati, incapsulanti [7] e, sebbene risultino più costose delle concorrenti resine poliestere, impartiscono migliori proprietà meccaniche al prodotto finale. Vengono impiegate ampiamente anche per via dell'elevata resistenza chimica e ai solventi, dell'alta resistenza meccanica, buona processabilità e ridotta dilatazione termica durante il processo di cura [8]–[12]

L'utilizzo di una matrice epossidica per la produzione di materiali compositi comporta i seguenti vantaggi:

- Ampia gamma di proprietà, dal momento che possono essere impiegati un elevato numero di materiali di partenza, agenti di cura e modificanti;
- Assenza di agenti volatili che si liberano durante la cura;
- Basso restringimento durante la reticolazione;
- Elevata resistenza ad agenti chimici e solventi;
- Elevata adesione a un'ampia gamma di riempitivi, fibre e altri substrati.

Tuttavia tra i principali svantaggi legati al loro utilizzo occorre annoverare l'elevato costo e gli elevati tempi di produzione dovuti a lunghi processi di reticolazione. Esistono differenti tipi di resine epossidiche, le più utilizzate sono i derivati diglicidileterei del Bisfenolo A derivanti dalla reazione dell'epicloridrina con il bisfenolo A (Figura 1.1). La reazione di polimerizzazione viene compiuta in ambiente basico per permettere ai gruppi bisfenolo di convertirsi nei corrispondenti sali sodici (bisfenato) e compiere successivamente addizione nucleofila su una molecola di epicloridrina portando alla liberazione di uno ione cloruro. Quando il secondo gruppo fenato compie addizione nucleofila su un'altra molecola di epicloridrina si ottiene l'addotto diglicidil etere del bisfenolo A con i due gruppi epossidici laterali reattivi [3].

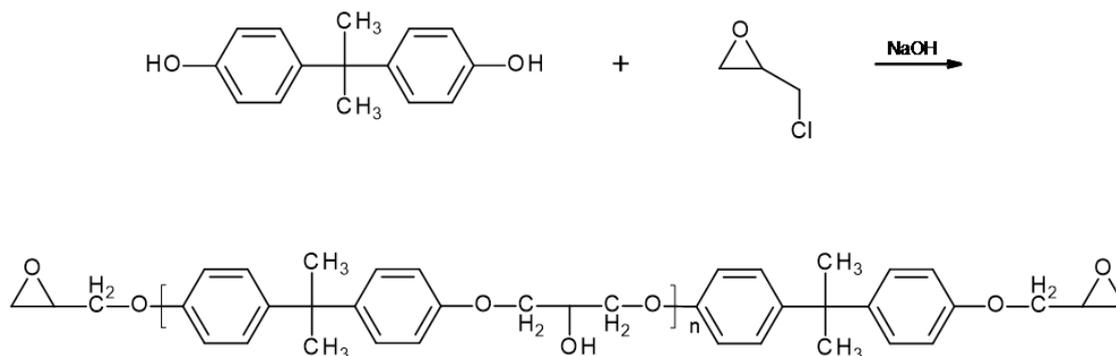


Figura 1.1- Reazione tra bisfenolo A ed epichloridrina

A questo punto altri oligomeri con il gruppo fenato terminale potranno compiere addizione nucleofila sul carbonio epossidico e portare in questo modo a una crescita della catena oligomerica che comporrà il precursore della resina. Tuttavia, per ottenere resine insolubili e infusibili, è necessaria l'aggiunta di un agente reticolante quale un'ammina, se la reticolazione è compiuta a freddo, o un'anidride se compiuta a caldo. La formulazione di partenza per l'ottenimento di resine epossidiche sarà quindi composta dal precursore monomero/oligomero epossido terminato, che si trova generalmente in uno stato fluido, a cui sono addizionati agenti reticolanti, diluenti, per modificarne opportunamente la viscosità, plastificanti per aumentarne la resistenza all'impatto post cura e additivi funzionali in funzione dei requisiti finali del materiale. Inoltre gli anelli aromatici del Bisfenolo A conferiscono buone proprietà termiche e di resistenza meccanica anche ad alte temperature, mentre i gruppi idrossilici e quelli alifatici in catena sono i responsabili delle ottime proprietà adesive e indicano flessibilità, limitando parzialmente l'estrema fragilità che caratterizza i materiali termoindurenti ad elevata reticolazione. Le resine epossidiche contengono gruppi 1,2 epossido in cui l'elevata tensione del gruppo epossidico ossiranicco e l'elettrofilicità del carbonio favoriscono l'attacco da parte di agenti nucleofili, e nel complesso la velocità del processo di cura aumenterà in presenza di gruppi elettron-attrattori lungo le catene polimeriche.

In linea generale, quando si parla di agenti di cura, occorre fare una distinzione tra: **agenti indurenti** che sono in grado di reagire con i gruppi funzionali dei precursori epossidici e vengono aggiunti in rapporto stechiometrico, entrando a fare parte della struttura chimica della resina stessa, e gli **acceleranti o catalizzatori** che hanno il solo ruolo di abbassare l'energia di attivazione del processo. Tra gli indurenti per resine epossidiche occorre partire da quei composti aventi idrogeni attivi come ammine, ammidi, alcoli e acidi carbossilici che sono in grado di reagire per dare reazioni di poliaddizione. A livello

industriale, gli agenti di cura più comunemente utilizzati sono ammine e ammidi (Figura 1.2) e anidridi.

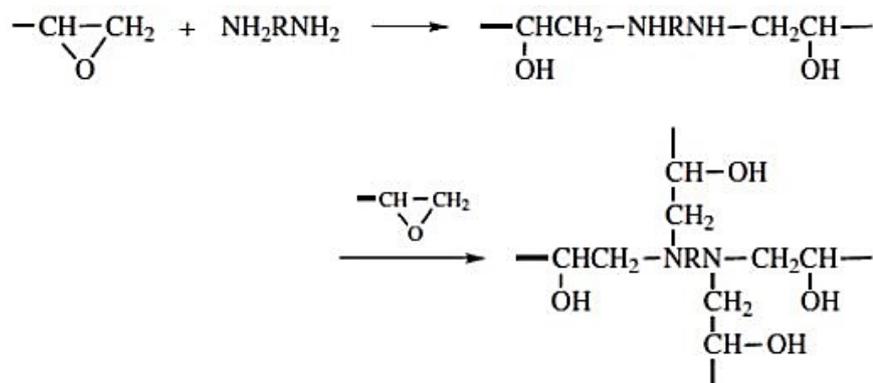


Figura 1.2- Meccanismo di reticolazione di una resina epossidica in presenza di diammine primarie.

Le ammine possono essere sia di tipo alifatico che aromatico: le seconde sono in grado di portare a materiali con stabilità termica più elevata, ma il sospetto di cancerogenicità e la parziale volatilità di questi materiali ne può limitare talvolta l'utilizzo [3].

Un'altra classe di agenti di cura sono gli composti anionici e cationici impiegati come catalizzatori per l'omopolimerizzazione della resina epossidica. Esempi sono le ammine terziarie, secondarie o metal alcossidi in grado di fornire anioni o alogenuri di stagno, zinco, ferro o i complessi di BF₃ in grado di fornire cationi, che vengono aggiunte alle miscele in quantità catalitica e non stechiometrica.

Come già introdotto due dei problemi più importanti che riguardano l'impiego di resine sono l'alta temperatura richiesta per innescare la reticolazione e i lunghi tempi necessari al completamento della reazione. Per ridurre quindi sia la temperatura di processo e al contempo incrementare la velocità della reazione, diversi studi hanno dimostrato la validità dell'aggiunta di acceleranti alla miscela di resina e indurente. Sono stati testati benzimidazoli [13], acetilacetato di cobalto (III) [14] di nickel (II) e rame (II) [15] confermando come l'impiego di questi componenti riducesse significativamente il tempo di gelificazione, e di conseguenza di processo. Negli ultimi anni è stata rivolta particolare attenzione al sistema costituito dalla diciandiamide (DICY) avente formula chimica C₂H₄N₄ e impiegato come agente indurente e ai composti aril dimetilureici (monurone, diurone e fenurone) con rispettiva formula chimica C₉H₁₁N₂OCl, C₉H₁₀N₂OCl₂, C₉H₁₂N₂O e utilizzati come acceleranti.

Il DICY è un solido che ha una scarsa solubilità nelle resine epossidiche [16] ed è largamente impiegato come “latent curing agent” nella preparazione dei cosiddetti *prepregs*. Numerosi studi hanno cercato di individuare la relazione tra struttura e meccanismo di reticolazione [17]–[23] senza tuttavia giungere a un risultato soddisfacente. Diversi autori hanno riportato come il DICY abbia una funzionalità superiore a quattro [24] e la copresenza dell’urone riesce a ridurre in maniera significativa la temperatura di reticolazione della resina [25]. Quest’ultimo, in seguito al riscaldamento, si dissocia in dimetilammina e isocianato [24] facendo sì che la prima, reagendo con un gruppo epossidico si converta in un’ammina terziaria catalizzando la reazione del DICY con un altro gruppo epossidico [24], [26]. Successivamente l’isocianato reagisce ancora con un gruppo epossidico portando alla formazione dell’1,3-ossazolidin-2-one [27], [28]. (Figura 1.4).

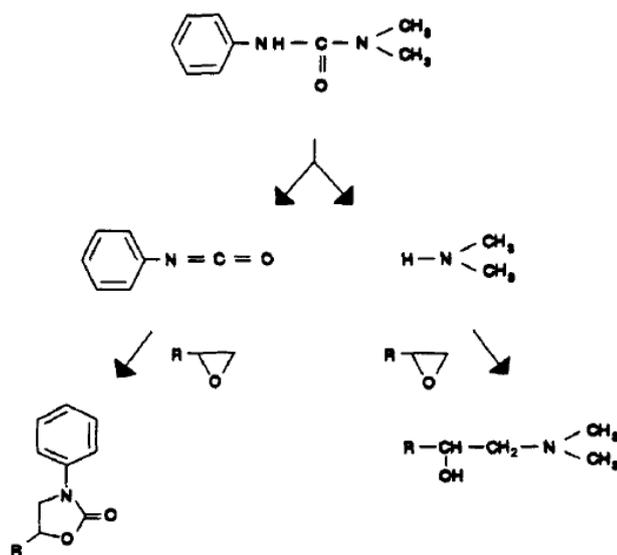


Figura 1.4-Meccanismo di dissociazione dell’urone che catalizza la reazione del DICY

In linea generale è possibile sottolineare come una mole di DICY sia in grado di reagire con sette moli di gruppi epossidici e ciascuna mole di urone sia in grado di reagire con due moli di gruppi epossidici dovuto all’azione della dimetilammina e dell’isocianato [28].

1.3.1 Processo di reticolazione

Il processo di reticolazione di una resina, comunemente detto “cura”, è la sequenza di reazioni durante la quale, a seguito dell’applicazione di pressione e temperatura opportuni, il pezzo raggiunge la sua forma e la resina ottiene le prestazioni finali. La scelta delle condizioni di cura è cruciale per il raggiungimento delle prestazioni attese da parte del

formulato, poiché è proprio in questo momento che si sviluppa il reticolo tridimensionale che garantisce alla resina le sue performances meccaniche e funzionali. Poiché la cura è una reazione chimica, le condizioni in cui questa è svolta influenzano fortemente le proprietà raggiunte al termine del processo. La trasformazione di un materiale fibrorinforzato non curato in un composito richiede la presenza di agenti reticolanti che vengono fatti reagire a temperature e pressioni controllate per ottimizzarne la reticolazione. L'alta pressione è necessaria per favorire la mobilità di un materiale così altamente viscoso e il tempo della reazione è dettato dalla natura chimica della matrice, dal tipo di indurente impiegato e dalla presenza di acceleratori o inibitori. La cura è caratterizzata principalmente da due fasi:

Stadio di flusso: fase iniziale in cui il materiale di partenza è un sistema fluido costituito da monomeri e oligomeri con ampia libertà di movimento [29] che cominciano ad aggregarsi formando catene polimeriche lineari a basso peso molecolare, ma ancora in grado di fluire e andare ad occupare i vuoti e gli interstizi che si possono trovare fra i riempitivi e i rinforzi al fine di ottenere un manufatto compatto.

Gelificazione: Al proseguire della reazione di polimerizzazione, e in presenza di monomeri polifunzionali (numero di funzionalità reattive maggiore di due), le catene lineari prima ramificano, per poi formare un reticolo tridimensionale di dimensione infinita: quando si raggiunge questo punto, detto "punto del gelo" (o "gel point") il materiale non è più in grado di scorrere e la resina passa dallo stato liquido a uno stato di tipo gommoso con aumento notevole della viscosità. Il raggiungimento della gelificazione della resina è un fenomeno irreversibile, che però non segna la fine del processo di cura. La reticolazione, infatti, continua senza sostanziali modifiche, se non, con il procedere della reazione, l'instaurarsi di un regime di controllo della velocità di reazione di natura diffusionale che rallenta l'intero processo.

Esiste, inoltre, un altro fenomeno che interessa e può influenzare il processo di cura, vale a dire la **vetrificazione:** poiché al procedere della reazione di reticolazione si ha un innalzamento della temperatura di transizione vetrosa, se questa raggiunge la temperatura a cui si svolge la reticolazione stessa la resina passa da solido gommoso (o fluido, a seconda se questo avviene dopo o prima rispetto all'occorrenza del fenomeno di gelificazione) a vetro, con una drastica riduzione della mobilità delle macromolecole che previene il proseguire della reazione di reticolazione. Questo blocco dell'avanzamento della reazione è però totalmente reversibile, qualora la temperatura sia elevata al di sopra della T_g del sistema. Durante il processo di cura, dunque, la vetrificazione può essere

evitata se si lavora a temperature superiori alla T_g massima raggiungibile dal sistema. [30] [31].

1.3.2 Cinetica di reticolazione di resine epossidiche

Come già riportato in precedenza, la reticolazione, o “cura”, rappresenta il processo formazione di un reticolo tridimensionale di dimensione infinita a partire da monomeri/oligomeri generalmente lineari e dalla consistenza di liquido altamente viscoso al fine di ottenere un solido vetroso infusibile e insolubile, dotato di elevata durezza e caratterizzato da un elevato grado di reticolazione. Lo studio dell’avanzamento della reazione di cura mira alla determinazione di correlazioni tra grado di reticolazione e le proprietà termico meccaniche ottenibili, al fine di designare condizioni ideali in cui svolgere il processo. Si pensi per esempio ad un processo di cura di un composito, in cui, in un primo momento, occorre tenere in considerazione l’andamento della viscosità all’avanzare del tempo, al fine di applicare la giusta pressione necessaria a minimizzare i vuoti durante la prima fase di compattazione: la conoscenza delle equazioni cinetiche che regolano l’avanzamento della reazione, e quindi della viscosità, è indispensabile per modellare il processo e fornire un adeguato ciclo di cura. L’estrema complessità dei processi reali, però, rende estremamente complessa la valutazione puntuale dei singoli eventi alla base della reticolazione di una resina e di conseguenza viene generalmente adottato un approccio fenomenologico. Tale approccio semplificato è di tipo apparente, e non entra nel dettaglio della sequenza specifica delle reazioni che avvengono, ma le considera come un unico evento, da studiare nel suo insieme, grazie all’individuazione di osservabili significativi, indici dell’avanzamento del processo. Uno degli strumenti più semplici per seguire il decorso della reazione di reticolazione di una resina epossidica nel suo complesso è l’analisi DSC (Differential Scanning Calorimetry), in quanto il carattere esotermico della reazione di reticolazione esotermica porterà alla registrazione di un segnale quantificabile nel termogramma che può fornire informazioni quantitative sull’avanzamento della reazione di reticolazione per reazione dei gruppi epossidici. Questo approccio si basa sull’assunzione che il calore derivante dall’apertura di un singolo anello epossidico non sia correlato alla tipologia di reazione chimica specifica che porta a tale evento: questa assunzione permette, in opportune condizioni di lavoro, di correlare il calore di reazione determinato tramite DSC, con una valutazione quantitativa del numero di funzionalità epossidiche reagite al procedere della reazione, portando alla determinazione di un parametro definito come grado di avanzamento della reticolazione α . Le analisi

possono essere compiute in condizione di riscaldamento a velocità costante o in modalità isoterma. Procedendo quindi alla misura del cambiamento del flusso di calore sia in condizioni dinamiche (a velocità di riscaldamento controllata), che in condizioni isoterme, si ottiene una rappresentazione reale della velocità di avanzamento della reazione di cura in funzione del tempo ($d\alpha/dt$) [32]. Lavorando in condizioni isoterme e valutando il calore prodotto al procedere della reazione fino ad un tempo t , (ΔH_t), il rapporto di quest'ultimo con il calore di reazione totale (ΔH_{Tiso}) rappresenta una stima della conversione istantanea dei gruppi epossidici della resina epossidica al tempo t (α_t), come definito nella seguente eq. 1.1:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{Tiso}} \quad \text{eq. 1.1}$$

Per processi di cura $d\alpha/dt$ è funzione sia della conversione che della temperatura secondo la seguente espressione:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{eq.1.2}$$

Dove k può essere descritta dall'espressione di Arrhenius

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{eq.1.3}$$

A è il fattore pre-esponenziale, E_a è l'energia di attivazione apparente della reazione, R è la costante dei gas, e T è la temperatura assoluta.

Lavorando in modalità isoterma, il fattore temperatura diventa costante e la forma dell'equazione si semplifica notevolmente [33].

La definizione di $f(\alpha)$ invece, funzione della conversione istantanea α_t , si basa sull'applicazione di diversi modelli cinetici e, nel caso della reazione di reticolazione di resine epossidiche, fra i modelli più comuni e validati ci sono la cinetica di ordine n o di tipo autocatalitico.

Il modello più utilizzato per rappresentare quest'ultimo meccanismo è quello proposto per la prima volta da Horie [34] e successivamente modificato da Kamal e Sourour che

introduce due parametri m e n indipendenti tra loro come riportato nella seguente equazione[35]:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n \quad \text{eq.1.4}$$

dove $m+n$ indica l'ordine totale delle reazione.

Combinando le equazioni 1.2, 1.3 e 1.4 si ottiene la forma seguente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \alpha^m (1-\alpha)^n \quad \text{eq.1.5}$$

Ricombinando l'equazione si ottiene:

$$A e^{-\frac{E_a}{RT}} = \frac{\frac{da}{dt}}{a^m (1-a)^n} \quad \text{eq.1.6}$$

Si osserva una dipendenza lineare di $1/T$ rispetto al logaritmo naturale di $\frac{da}{dt} / a^m (1-a)^n$ e graficando tale espressione si otterrà dal coefficiente angolare l'energia di attivazione del processo e dall'intercetta il fattore pre-esponenziale A . Come precedentemente discusso, la stima dei parametri cinetici - Fattore pre-esponenziale (A), Energia di Attivazione (E_a), ordini di reazione m e p - come detto in precedenza, avviene su base fenomenologica e quindi ci si riferisce ai dati ottenuti come "apparenti", nel senso che viene fatto riferimento ad un ipotetico fenomeno unico, anziché alla somma dei singoli processi contemporanei. Inoltre questo modello può essere considerato valido solo nella fase iniziale della reticolazione, quando le catene sono libere di diffondere e si è ancora in un regime cosiddetto termodinamico. All'aumentare dell'avanzamento della reazione si entra in un regime cosiddetto diffusivo dove l'incremento della viscosità rende più difficoltosa la mobilità delle catene molecolari rallentando in questo modo la reazione dei restanti gruppi epossidici [36].

1.4 Tipologie di Rinforzo

Gli agenti rinforzanti utilizzabili per migliorare le caratteristiche meccaniche possedute dalla matrice possono assumere diverse forme a seconda del tipo di matrice e delle proprietà che deve assumere il manufatto finale. In linea generale le caratteristiche possedute da un rinforzo sono quelle di possedere maggiore rigidità rispetto alla matrice,

una dimensione, una forma e delle caratteristiche superficiali tali da rendere ottimale l'accoppiamento con la matrice, tenendo sempre in considerazione ovviamente il costo finale del composito. L'utilizzo di un rinforzo particellare conferirà al composito proprietà isotrope con un aumento della rigidità e carico a rottura proporzionale alla frazione in peso occupata dal rinforzo; l'utilizzo di un rinforzo di tipo fibroso monodirezionale porterà a un miglioramento delle proprietà meccaniche in maniera ingente, ma solo lungo l'asse della fibra. Molto impiegati sono i rinforzi particellari sottoforma di dischetti che per via della loro forma riescono a garantire un'elevata adesione verso la matrice.

1.4.1 Rinforzo fibroso

Tra i motivi che hanno portato allo sviluppo dei compositi occorre annoverare la necessità di trovare materiali che mantenessero una stabilità meccanica in un ampio intervallo di temperature. A tale scopo i compositi fibro-rinforzati, con il loro basso coefficiente di espansione termica, costituiscono una più che valida alternativa ai tradizionali laminati in metallo. La tipologia di fibre impiegabili nella produzione di un materiale composito sono principalmente due:

Fibre lunghe: possono essere orientate in una singola direzione o in più direzioni (Figura 1.6). Le fibre ad allineamento monodirezionale (Figura 1.6.A) renderanno il manufatto finale altamente anisotropo, con più alto valore di modulo elastico lungo l'asse della fibra, se tali fibre vengono allineate in diverse dimensioni (Figura 1.6.B e 1.6.C), per esempio grazie alla produzione di un tessuto, o di una sequenza di piani di fibre unidirezionalmente allineate, questo contribuirà a rinforzare il composito in maniera maggiormente isotropa, almeno nel piano, mentre l'orientazione casuale (Figura 1.6.E) conferirà all'oggetto proprietà abbastanza omogenee in tutte le direzioni senza tuttavia mai arrivare a una perfetta isotropia. Tra le proprietà acquisite dal materiale occorre sottolineare un considerevole aumento della resistenza a rottura poiché la fibra si comporta come ostacolo per la propagazione della cricca che si può sviluppare solo nelle zone ricche di matrice, aumentando in questo modo l'energia necessaria alla rottura e conferendo così al manufatto una maggiore tenacità.

Fibre corte: indipendentemente dalla loro disposizione impartiranno al composito una resistenza ed un modulo notevolmente più bassi, se paragonate con le fibre lunghe.

Queste hanno diametri tra i 5-20 μm e lunghezze tra i 2 e 200 mm [37] e, soprattutto nel caso delle fibre più corte, possono essere impiegate per preparare compositi sia a matrice

termoplastica che termoindurente, anche attraverso i più comuni metodi di lavorazione industriale, come stampaggio a iniezione o estrusione [38].

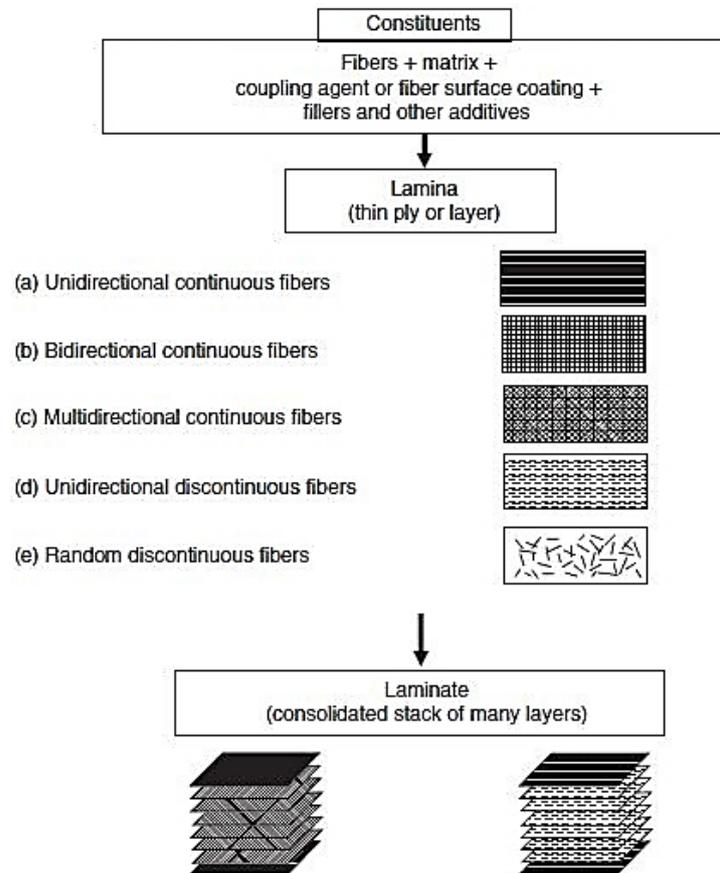


Figura 1.6- Differenti tipi di fibre e possibili orientazioni [3]

1.4.2 Fibre di carbonio

Una tipologia di rinforzo fibroso largamente utilizzato è rappresentato dalle fibre di carbonio, caratterizzate da un'elevata resistenza a trazione, un basso coefficiente di espansione termica lineare, elevata resistenza a fatica ed elevata conduttività termica (maggiore rispetto a quella del rame). La loro struttura è costituita da una serie di piani paralleli in cui gli atomi di carbonio si posizionano in una struttura di tipo grafítico con lunghezza di legame C-C tra i piani di 3,4 Å e 1,42 Å all'interno di un piano (Figura 1.8) [3].

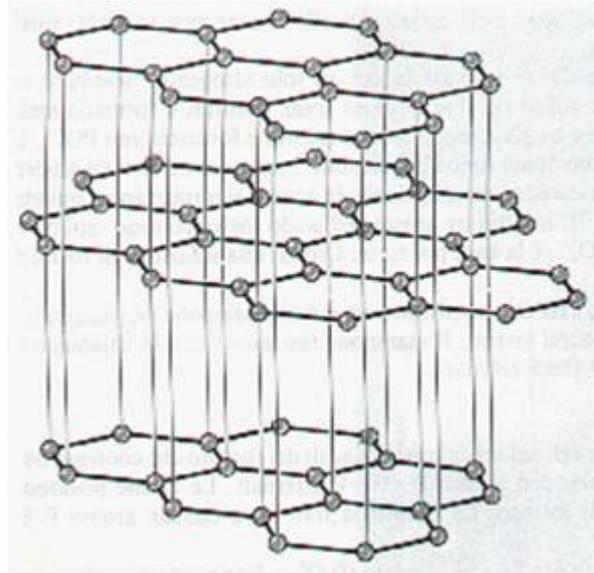


Figura 1.8- Struttura tridimensionale della grafite

La prima fibra di carbonio fu ottenuta nel 1950 carbonizzando il Rayon a 1000°C e ottenendo un materiale con resistenza a trazione pari a 280 Mpa [39]. In seguito, nel 1958, Roger Bacon, fisico e scienziato dei materiali presso il Parma Technical Center di Ohio, riuscì a ottenere una fibra ad alte prestazioni meccaniche consistente in sottili filamenti di grafite disposti in fogli o rotoli [40]. Attualmente il metodo maggiormente utilizzato per produrre fibre di carbonio prevede la modificazione di fibre organiche di poliacrilonitrile (PAN) secondo tre le tra fasi di riscaldamento/ossidazione, carbonizzazione e grafitizzazione. La prima fase prevede un riscaldamento a 300°C in presenza di ossigeno che ha come scopo la formazione di cross-links tra le catene di PAN utili a evitare la fusione della fibra e la volatilizzazione degli atomi di carbonio. Questo processo di stabilizzazione implica la trasformazione del triplo legame del gruppo nitrile in uno doppio e la formazione di uno nuovo tra l'azoto e il carbonio del residuo adiacente. (Figura 1.9)

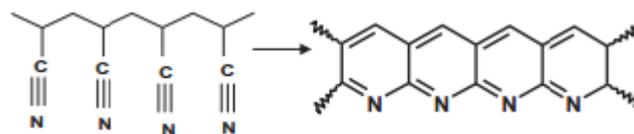


Figura 1.9- Meccanismo di reazione di aromatizzazione proposta da Houtz [41]

La seconda parte, descritta in Figura 1.10, prevede una carbonizzazione che porta a un cambiamento sia delle proprietà fisiche che della composizione chimica del materiale con l'ottenimento della vera e propria fibra di carbonio. Il riscaldamento, condotto tra i 700-1300°C in ambiente inerte (N₂ o Ar) si articola in due parti e porta all'eliminazione di tutti gli atomi al di fuori del carbonio sotto forma di gas: la prima parte di pre carbonizzazione,

condotta a 700°C, ha come scopo quello di condensare le catene aromatiche con la formazione di polimeri a nastro mediante l'espulsione di atomi di idrogeno sotto forma di gas. La seconda parte condotta aumentando la temperatura di riscaldamento fino a 1300°C porta all'espulsione degli atomi di azoto sempre sotto forma di gas e alla fusione laterale dei polimeri a nastro per ottenere nastri sempre più larghi aventi struttura turbo statica.

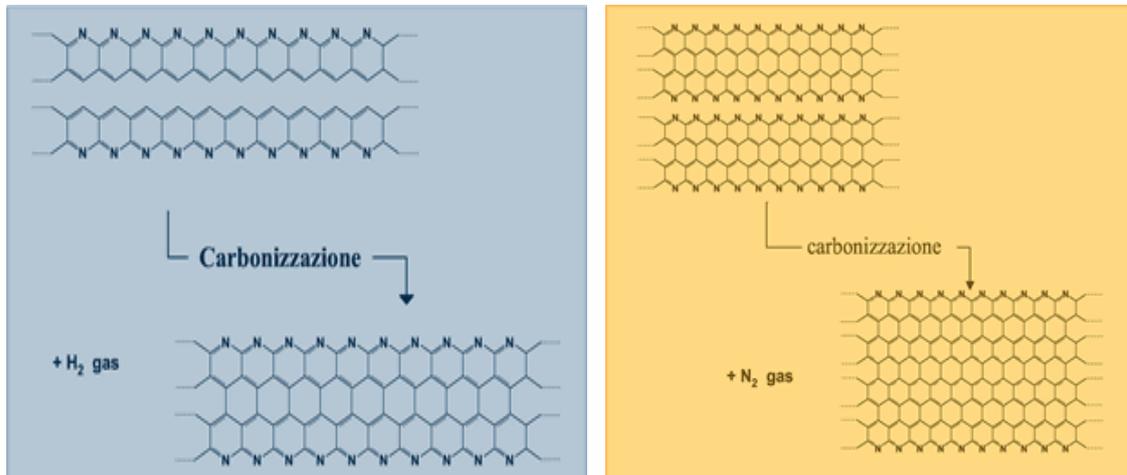


Figura 1.10- Processi di fabbricazione a 700 e 1300°C [42]

Qualora si volessero ottenere fibre ad elevatissimo modulo di Young è necessario compiere un trattamento termico in presenza di Argon a 2500-3000°C in modo da convertire la struttura turbostatica in grafite costituita per un ben 95-98% da soli atomi di carbonio [3] aventi ordine a lungo raggio su tutte e tre le dimensioni.

Tuttavia, così come è stata ottenuta, la fibra di carbonio non è in grado di aderire alla matrice e a tale scopo si rendono necessari trattamenti chimici in grado di creare dei micropori sulla superficie del rinforzo per aumentarne l'area superficiale. I trattamenti compiuti si dividono in ossidativi, condotti a circa 250°C in presenza di un catalizzatore con la formazione di gruppi funzionali acidi, e non ossidativi, che consistono nella copertura della superficie della fibra con un polimero funzionalizzato con gruppi in grado di interagire con quelli della matrice. Tali trattamenti vanno sotto il nome di “*sizing*” o apprettatura.

Differenti sono invece i processi impiegati per ottenere nanofibre di carbonio tra cui uno dei più utilizzati è la “vapor-grown carbon nanofibre”, che consiste nella decomposizione di gas contenenti carbonio come metano, etano, acetilene e CO all'interno di un reattore ad alta temperatura contenente un catalizzatore metallico [3]. Diversi studi hanno evidenziato come l'incorporazione di questi agenti rinforzanti su matrici di tipo termoplastico portino a un sensibile aumento del modulo elastico e resistenza rottura, risultato che invece si è osservato in maniera molto più modesta per applicazione in matrici

di tipo termoidurente. Oltre al tipo di matrice e al tipo di fibra impiegata, le proprietà meccaniche saranno influenzate dalla loro disposizione nello spazio. Come già detto in precedenza fibre monodirezionali conferiranno al manufatto caratteristiche anisotrope con migliori proprietà meccaniche migliori lungo l'asse della fibra, mentre l'orientazione multidirezionale conferirà al composito caratteristiche di tipo isotropo. Tra i vari intrecci che possono essere impiegati per raggiungere questo scopo nei laminati possono essere riportati il Twill, Plain e Satin (Figura 1.11).

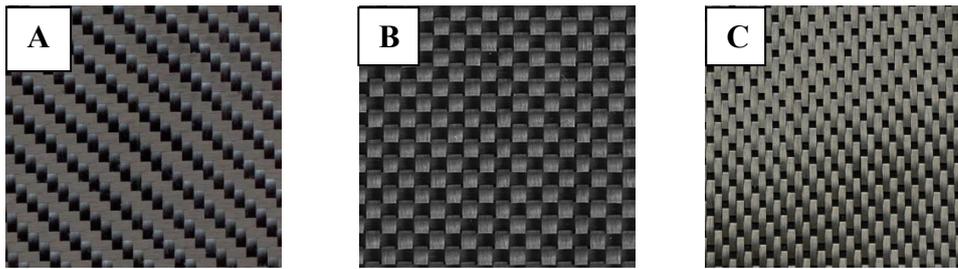


Figura 1.11-Diverse modalità di tessitura delle fibre di carbonio: Twill (A), Plain (B), Satin (C)

1.5 Incorporazione delle fibre nella matrice

I processi per incorporare le fibre in una matrice polimerica possono essere suddivise in due categorie: la prima prevede che la fibra e la matrice vengano processate direttamente per ottenere il manufatto finale come nel filament winding e nella poltrusione, la seconda invece passa per la produzione di una serie di fogli che vengono stoccati e successivamente processati per ottenere dei laminati. A questa seconda categoria appartengono i *prepregs* che sono dei sottili fogli di fibre impregnate di matrice polimerica, di solito presente in quantità comprese tra il 30 e il 45% in peso e distribuita in maniera uniforme [3]. Questi fogli, il cui spessore varia a seconda del tipo di fibra impiegata ma in genere compresa tra i 0,13-0,25 mm [3], sono posizionati all'interno di uno stampo e, a causa della loro intrinseca adesività (in termini tecnici questo parametro è definito *tack*) possono essere adattati anche a strutture piuttosto complesse. Questi strati vengono sovrapposti in uno stampo secondo le direzioni di maggiore sollecitazione e, una volta terminata la loro disposizione, si avvolge lo stampo in un sacco da vuoto e lo si pone in autoclave per completare la reticolazione. L'impregnazione delle fibre non direzionali con resina epossidica avviene facendo passare uno strato di fibre uniformemente distribuite attraverso un bagno di resina contenente una serie di indurenti e catalizzatori e dissolta in un opportuno solvente per controllarne la viscosità ("*Solution Impregnation*") [3]. A questo punto l'impregnato viene fatto passare attraverso una camera riscaldata in maniera controllata e al termine del processo il prepreg viene ricoperto con un sottile film di carta

cerata. Un'alternativa è rappresentata dall'*hot melt impregnation* usata per polimeri termoplastici semicristallini in cui l'impregnazione avviene senza l'impiego di solventi. L'unico modo per ridurre la viscosità della matrice è quello di innalzare la temperatura del fuso polimerico che non deve eccedere quella di degradazione. I prepregs ottenuti con questa tecnica tendono ad essere estremamente piatti e rigidi. Lo *shelf life* di un prepreg di resina epossidica è compreso tra i 6 e 8 giorni a 23°C, ma può raggiungere i 6 mesi a -18°C [3].

1.6 Processi di fabbricazione

Lo studio di nuovi metodi per fabbricare materiali compositi è iniziata già a partire dagli anni '70 e ha portato al consolidamento di numerosi processi quali poltrusione, reticolazione in autoclave, filament winding e resin transfer molding.

Resin Transfer Molding (RTM): è una tecnologia che ha preso sempre più piede nel settore aerospaziale e automobilistico per la sua capacità di produrre oggetti di forma estremamente complessa a maggiori velocità rispetto ai processi in autoclave, in virtù dei tempi di cura molto più brevi [3] [25] [43]–[45]. Entrando maggiormente nel dettaglio, come descritto in Figura 1.10, il processo prevede in partenza un semistampo nella cui parte inferiore vengono posizionati diversi strati di fibra. Successivamente, dopo la chiusura dello stampo, la resina liquida viene iniettata attraverso un canale a una pressione compresa tra i 70 e i 700 kPa andando a riempire lo spazio tra le fibre e allontanando l'aria da fori opportunamente posizionati nello stampo stesso [3]. Infine il manufatto, ancora dentro lo stampo, viene trattato termicamente prima di essere “sformato” (Figura 1.12). In genere durante la fase di solidificazione si assiste a un fenomeno di ritiro del materiale che può arrivare al 10% per i polimeri totalmente amorfi e al 10-20% per quelli semicristallini. Questo fenomeno avrà come conseguenze la presenza di vuoti nello stampato e una maggiore difficoltà nell'espulsione dallo stampo una volta che questo è stato curato. Per ovviare a ciò si può compiere l'iniezione ad alta pressione, in modo da introdurre nello stampo un eccesso di polimero e ovviare agli inconvenienti appena descritti, il processo prende il nome di HP-RTM (RTM ad alta pressione). I vantaggi legati all'impiego di questa tecnica sono l'elevata velocità di produzione e la possibilità di ottenere manufatti perfettamente identici l'uno con l'altro con totale assenza di difetti. Tuttavia, nel caso si vogliano ottenere oggetti dotati di grandi dimensioni, allora risultano più convenienti altri

processi di produzione come quello in autoclave in grado di contenere all'interno manufatti di diversi metri di lunghezza.

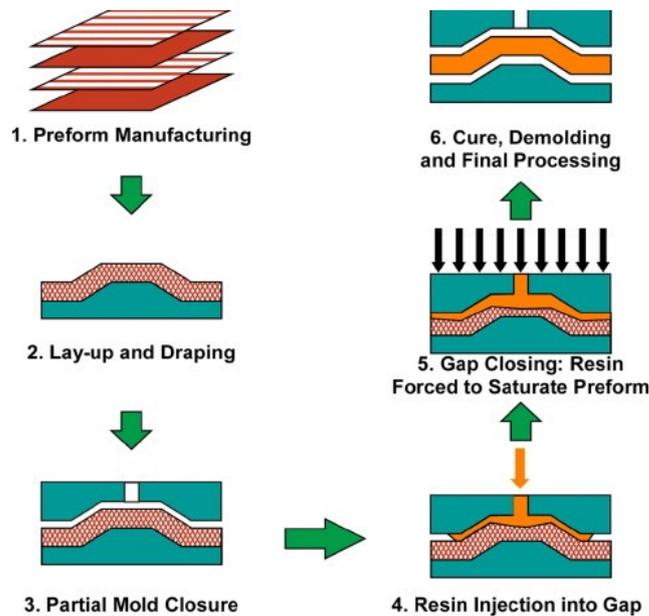


Figura 1.12- Schema del processo RTM

Filament winding: è una tecnica industriale impiegata per la produzione di oggetti di forma cilindrica come serbatoi per ossigeno, tubi, alberi di trasmissione per automobili. (Figura 1.13). Il principio alla base di questo processo risulta estremamente semplice e consiste nell'avvolgimento di un filamento continuo di fibre, che vengono impregnate di resina lungo il loro percorso, e sono quindi avvolte su un mandrino rotante prima di essere sottoposte al processo di cura [3]. Solitamente vengono avvolti diversi strati di fibra fino ad ottenere lo spessore desiderato e il processo di cura viene compiuto direttamente sul mandrino che successivamente viene estratto. Per facilitare l'estrazione vengono talvolta adoperati mandrini gonfiabili o segmentati e possono essere impiegati degli agenti distaccanti. Tuttavia gli svantaggi associati a questo processo sono legati a una bassa produttività dovuta ai più lunghi tempi di avvolgimento delle fibre, che devono anche essere impregnate, oltre alla difficoltà nell'ottenere una distribuzione omogenea della resina che comporta la formazione di manufatti non perfetti una volta terminata la cura.

Filament Winding

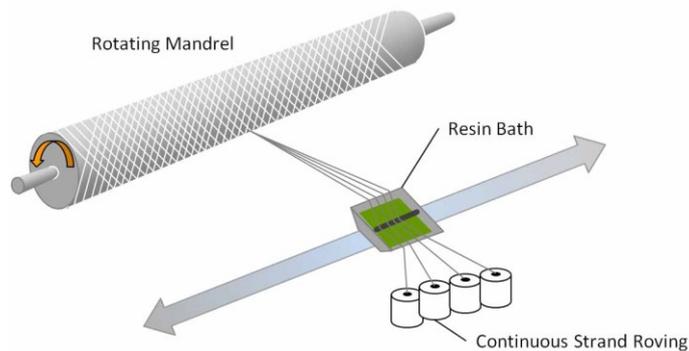


Figura 1.13- Schema del processo di filament winding

Poltrusione: se con il filament winding si riescono a produrre oggetti di forma cilindrica, la poltrusione risulta invece più adatta per la produzione di oggetti lunghi aventi sezione costante come aste solide, tubi cavi, lamiera piane e travi.

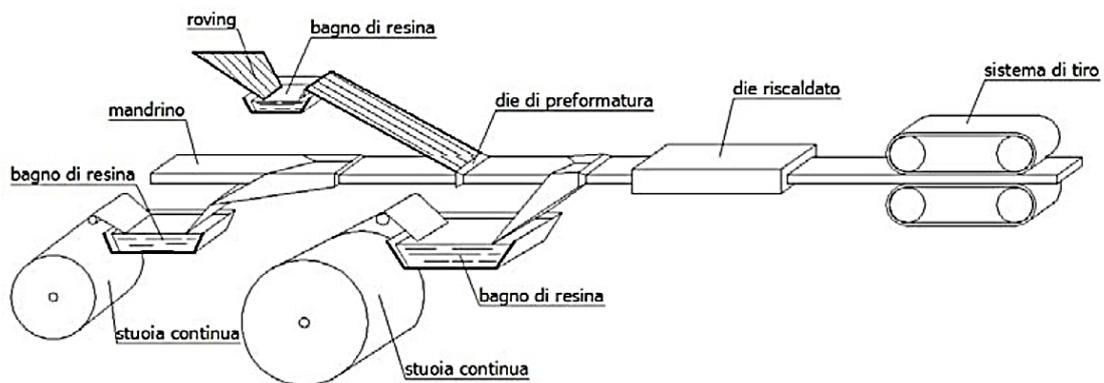


Figura 1.14 - Schema del processo di poltrusione

Come riportato in Figura 1.14 le fibre, che fungono da rinforzo nel materiale composito, dopo essere state prelevate dalla cantra vengono fatte passare attraverso un bagno di resina con all'interno agenti di cura e altri componenti quali stabilizzanti UV, coloranti e ritardanti di fiamma. La viscosità della resina liquida e il tempo di impregnazione vengono regolati in modo tale da avere una copertura completa delle fibre. Al fine di aumentare la levigatezza del prodotto finito, le fibre vengono possono essere ricoperte con dei veli superficiali di poliestere termoplastico. In seguito il sistema resina-fibra viene fatto passare attraverso una serie di preforme che hanno il ruolo di distribuire le fibre in maniera uniforme e rimuovere l'eccesso di resina. La formatura, la compattazione e il processo di cura tuttavia, avvengono solamente nello stampo finale, la cui sezione di ingresso è raffreddata con acqua onde evitare una prematura gelificazione della resina. Il riscaldamento può essere effettuato elettricamente, con dei bagni d'olio, o con radiazione

infrarossa nel caso in cui si voglia accelerare il processo di reticolazione [3]. Se il materiale di partenza è di tipo “tension-stiffen” allora si assisterà a un incremento della viscosità elongazionale all’aumentare dello sforzo applicato. In presenza di strizioni, l’aumento dello sforzo provocherà solo un parziale aumento della deformazione riducendo così la possibilità che il materiale possa andare incontro a rottura. Se invece ci si trova di fronte a un materiale di tipo “tension-thin” allora si osserverà una diminuzione della viscosità elongazionale al crescere dello sforzo, fenomeno che in presenza di strizioni può portare alla rottura del materiale.

Autoclave: il giusto compromesso tra avere oggetti di grandi dimensioni e al contempo ottenere proprietà meccaniche omogenee su tutto il pezzo lo si ottiene impiegando processi di cura in autoclave. Infatti queste sono in grado di ospitare al proprio interno numerosi manufatti di svariati metri di grandezza che successivamente dovranno essere curati. L’elevato volume di queste autoclavi rappresenta però il maggiore handicap di questo processo in quanto prima di essere avviate è necessario avere a disposizione un alto numero di pezzi senza contare l’enorme inerzia termica di queste. Da non sottovalutare infine è il problema del controllo della temperatura del manufatto che non risulterà mai uguale a quella dell’autoclave, con il rischio di degradare il materiale in caso di hot-spot termici o avere un pezzo scarsamente curato in caso di basse temperature.

1.7 Applicazioni

1.7.1 Applicazioni aeree e militari

Tra i settori trainanti per lo sviluppo dei materiali compositi occorre annoverare quello aeronautico in cui si richiede il raggiungimento di prestazioni di alto livello associate a basso peso, per limitare i consumi. Le resine epossidiche con fibre di carbonio sono divenute il componente principale in varie parti di aeroplani come ali o fusoliere; esempi sono la struttura del velivolo AV-8B e il caccia militare F22 (Figura 1.15) costituiti per un 25% in peso proprio da tali componenti. Inoltre successivi studi hanno dimostrato che l’utilizzo delle fibre di carbonio rendeva i velivoli meno visibili ai radar, e tale caratteristica ha condizionato la scelta del rivestimento esterno dell’aereo militare B-2.



Figura 1.15- Caccia militare F22

Il primo aereo commerciale facente largo impiego di materiali compositi (circa il 10% del peso totale) è stato l'A310. L'alleggerimento della struttura si evidenziava in misura significativa nello stabilizzatore verticale, alto 8,3 m e largo 7,4 m, ben 400 kg più leggero rispetto a quelli in alluminio precedentemente utilizzati [46].

Polimeri fibro-rinforzati sono anche utilizzati in vari elicotteri commerciali e militari per fare portabagagli, carene, pinne verticali e pale delle eliche. In tali velivoli un altro importante obiettivo da raggiungere è lo smorzamento delle vibrazioni, ottenibile utilizzando materiali compositi in cui si può variare il tipo di fibra e la sua orientazione. Utilizzando altri materiali come l'alluminio, tale obiettivo può essere raggiunto solamente distribuendo la massa in maniera selettiva [47].

1.7.2 Applicazioni aereospaziali

La riduzione del peso è il principale motivo che giustifica l'impiego di compositi nei veicoli aereospaziali [48]. Oltre ad essere utilizzati per componenti di grandi dimensioni, questi vengono largamente impiegati anche per oggetti di medio-piccole dimensioni come supporti per antenne, pannelli solari e piattaforme ottiche [49].

Nella scelta del tipo di materiale da impiegare, occorre tenere in considerazione la stabilità dimensionale che deve essere mantenuta in un ampio intervallo di temperatura e a tale scopo sono stati progettati dei laminati in resina epossidica con fibra di carbonio in grado di avere un coefficiente di espansione termico (CTE) vicino allo zero. Quest'ultima proprietà, affiancata a una maggiore resistenza meccanica e una minore densità, ha permesso l'impiego di questi materiali nei satelliti artificiali e nelle strutture di supporto per specchi e lenti di telescopi spaziali [50]. Dal momento che la temperatura nello spazio può variare in un intervallo tra i -100 e i 100 °C, è importante che queste strutture di supporto si mantengano stabili onde evitare lo spostamento delle lenti o degli specchi che provocherebbero problemi di messa a fuoco. Un problema dei compositi utilizzati in questi ambiti è rappresentato dai fenomeni di degassamento, vale a dire di rilascio di gas adsorbiti

dalla fase polimerica una volta che si lascia l'atmosfera terrestre, che possono avvenire nel vuoto con conseguente indebolimento delle matrici e possibile formazione di cricche [51].

1.7.3 Applicazioni settore sportivo

Polimeri fibro-rinforzati sono utilizzati in numerosi articoli sportivi come racchette da tennis o scarpe d'atletica, e vengono preferiti rispetto ai più tradizionali materiali quali metallo, legno o cuoio [52]. Questi materiali, oltre a garantire una maggiore leggerezza, offrono un migliore smorzamento delle vibrazioni e flessibilità di design. Nelle racchette da tennis e negli sci da neve si è riusciti a ridurre il peso senza compromettere la rigidità del materiale attraverso un sistema a "sandwich" costituito esternamente da una resina epossidica rinforzata con fibre di boro e all'interno una più leggera schiuma poliuretanic. Nel caso invece delle racchette da tennis, il maggiore smorzamento delle vibrazioni garantisce al tennista una migliore sensibilità nel colpire la palla. Nel ciclismo si è osservata un'evoluzione nella progettazione dei telai con il passaggio dall'alluminio ai più moderni e leggeri tubolari in resina epossidica rinforzati con fibra di carbonio e conseguente alleggerimento dell'intera struttura che è passata dai 9 kg degli anni '80 agli 1,1 kg degli anni '90 (Figura 1.16).



Figura 1.16- Bicietta da corsa con telaio in fibra di carbonio [3]

Tuttavia, per ridurre il costo del manufatto, le fibre di carbonio sono ad oggi ancora spesso combinate con le più pesanti fibre di vetro e kevlar 49.

Anche nella pesca sportiva si sta osservando un sempre più vasto impiego di questi materiali nella produzione di canne da pesca che, grazie alla minore flessione della canna durante la gettata, garantiscono un maggiore controllo del lancio.

1.7.4 Altre applicazioni

L'impiego di compositi nelle navi della marina è iniziata negli anni '50 e da allora si è osservata una crescita capillare [53] tanto che recentemente la marina americana ha ordinato la costruzione di una nave da combattimento lunga 24 m, chiamata Stiletto (Figura 1.17), in cui il principale materiale di costruzione è una resina epossidica rinforzata con fibra di carbonio.



Figura 1.17- Nave militare Stiletto

Utilizzati per fabbricare scafi, ponti, alberi, paratie, timoni, i compositi riescono a garantire al manufatto finale grande resistenza e al contempo leggerezza attraverso una particolare struttura già vista nello sviluppo delle racchette da tennis, che prevede all'esterno la presenza di laminati epossidici con fibra di carbonio e all'interno una schiuma termoplastica più leggera. Talvolta queste fibre vengono ibridizzate con altre aventi minore densità e più elevata resistenza a rottura come fibre di polietilene ad alto modulo con lo scopo di ridurre il peso dell'imbarcazione senza compromettere la resistenza all'impatto [3]. La scelta del tipo di materiale sarà dettata poi da altri fattori come il tipo di design, la manovrabilità della nave e, per le imbarcazioni militari, la necessità di avere minima visibilità ai radar.

Nelle infrastrutture civili, invece, i polimeri fibro-rinforzati hanno il potenziale per sostituire il cemento armato e l'acciaio [54] vista la loro maggiore resistenza a corrosione, garantendo in questo modo una maggiore vita d'uso al manufatto e abbattendo i costi di manutenzione, ristrutturazione e recupero in caso di catastrofi come i terremoti. Il problema della corrosione acquista una particolare rilevanza in quelle zone estremamente fredde dove si ricorre all'impiego, per numerosi giorni all'anno, di sale antighiaccio che, a lungo andare, può favorire la formazione di microcricche con possibile crollo della struttura.

2. SCOPO DELLA TESI

Negli ultimi decenni si è osservato come la qualità dei materiali possa giocare un ruolo chiave per arrivare ad ottenere prestazioni sempre più eccellenti. Esempi emblematici sono il settore aerospaziale, automobilistico e sportivo dove gran parte degli investimenti sono rivolti alla ricerca di manufatti sempre più leggeri e al contempo dotati di maggiore rigidità e resistenza a rottura. A tale merito i materiali compositi rappresentano la chiave di volta per raggiungere questo importante obiettivo e non a caso è già iniziato da anni un massiccio fenomeno di sostituzione dei materiali tradizionali, su tutti l'acciaio, con resine polimeriche rinforzate con fibre di vetro o carbonio. Esistono svariati processi di fabbricazione di compositi tra i quali i principali sono il Resin Transfer Molding (RTM), caratterizzato da un'elevata velocità di produzione ma adatto solo per oggetti di piccola taglia, la poltrusione per la produzione di profilati aventi sezione costante e il Filament Winding, utile solo per oggetti di forma cilindrica. Uno dei punti fondamentali di questi processi è il processo di cura, ovvero la cottura del manufatto condotta ad alta temperatura al fine di trasformare il precursore polimerico, dalla consistenza di liquido viscoso, in un materiale vetroso dotato di elevata rigidità e resistenza a rottura. I processi di cura possono essere condotti in diverse modalità, come l'impiego di stampi preriscaldati nel caso dell'RTM, ma su tutti ancora oggi il più impiegato è la cura in autoclave, che permette l'ottenimento di un elevato numero di manufatti aventi anche grandi dimensioni. L'autoclave è a tutt'oggi il metodo di cura più comune per i compositi prodotti utilizzando i cosiddetti materiali preimpregnati (pre-pregs), vale a dire fogli di fibre disposte secondo geometrie definite (unidirezionali, bidirezionali, o tessuti) che vengono impregnati con precursori di resine già formulate, la cui reattività è limitata grazie alla conservazione a basse temperature. I pre-pregs possono essere facilmente tagliati e collocati in stampo secondo specifiche sequenze, grazie anche alla loro adesività, e posti in autoclave per completare la reticolazione. L'accumulo di parti diverse che devono essere sottoposte a ciclo di cura è un altro limite del processo in autoclave, che non consente cicli di cura ottimizzati per ogni singolo oggetto. Inoltre il processo garantisce il massimo vantaggio quando l'autoclave viene riempita e questo non aiuta la flessibilità dei cicli produttivi soprattutto in un ambito, come quello della lavorazione dei materiali compositi, dove le produzioni possono riguardare anche numeri molto limitati e oggetti fortemente personalizzati. L'autoclave inoltre richiede un tempo elevato per poter scaldare l'apparato e presenta difficoltà nel monitoraggio della temperatura effettiva a cui si trova il singolo

manufatto, quasi sempre differente rispetto a quella riportata nel sistema di controllo dell'autoclave e potenzialmente variabile da pezzo a pezzo. Quest'ultimo punto è alla chiave del perché spesso, nei processi di fabbricazione di compositi su scala industriale, si ottengono manufatti con proprietà fisico-meccaniche differenti rispetto a quelle evidenziate su scala di laboratorio. L'utilizzo di resine caratterizzate da bassi tempi di cura, molto diffusa negli ultimi tempi per tecniche che si basano sull'infusione di resina, può non avere un impatto significativo sulla riduzione dei tempi di processo per materiali curati in autoclave, soprattutto per quelli prodotti a partire dai pre-pregs. I materiali "fast curing" tendono infatti ad avere una elevata reattività, una volta che la formulazione è stata miscelata, mentre i pre-pregs necessitano di una buona shelf life per poter essere di interesse commerciale, e quindi di una bassa reattività. Nel campo dei materiali preimpregnati non si è dunque osservata una grande tendenza a perseguire la formulazione di prodotti "fast curing". La possibilità però di ottenere pre-pregs fast curing permetterebbe non solo di migliorare i processi di cura in autoclave, ma di valutare metodi di cura alternativi all'autoclave, che beneficerebbero enormemente della capacità della resina di reticolare in tempi rapidi, garantendo una maggiore flessibilità ed efficacia di produzione. L'obiettivo principale di questo studio è stato quindi quello di valutare formulazioni a rapido tempo di cura che possano essere utilizzate per produrre pre-pregs. Questo studio è stato condotto in collaborazione con Reglass srl al fine di migliorare la produttività di un formulato già da anni in uso da parte dell'azienda, per ottenere preimpregnati che potessero essere curati in tempi più brevi. All'interno della collaborazione, è nata anche l'esigenza di valutare formulazioni che, a partire da quella già ampiamente utilizzata, potessero portare a temperature di transizione vetrosa maggiori. In letteratura scientifica sono riportati numerosi articoli in cui sono stati condotti svariati studi in DSC sulla cura di resine modificate con varie tipologie di indurenti e acceleranti e quindi una prima indagine esplorativa è stata condotta osservando il comportamento dei formulati in piccole quantità che potranno fornire indicazioni preventive circa il migliore approccio per la modifica delle formulazioni di interesse. Come riportato in letteratura inizialmente sono state eseguite analisi in modalità dinamica a con rampe di riscaldamento a 5, 10, 20°C/min per stimare il calore totale di reazione e quanto questo fosse influenzato dalla cinetica del processo. Le formulazioni che in questo modo hanno mostrato le migliori prestazioni sono state successivamente studiate tramite analisi DSC in modalità isoterma, a temperature utili per la cura industriale, allo scopo di avere informazioni sul tempo impiegato a raggiungere la massima velocità di reazione e il tempo impiegato a completare la reazione di

reticolazione. Infine per avere un reale confronto con i processi utilizzati industrialmente dall'azienda si è proceduto con simulazioni di processi di cura industriale.

3. RISULTATI E DISCUSSIONI

3.1 Studio del comportamento del formulato industriale Resina R

3.1.1 TGA E DSC del precursore epossidico (PE) del polimero

Poiché il presente lavoro di tesi si propone di modificare, migliorandole, le prestazioni di una resina attualmente impiegata industrialmente da Reglass srl per la produzione di pre-pregs per la produzione di materiali compositi, il punto di partenza di questo studio è stato rappresentato dall'analisi del comportamento del formulato industriale attualmente utilizzato. Tale comportamento rappresenterà quindi il termine di paragone con cui confrontare le successive modifiche di formulazione che verranno condotte nella seconda parte del lavoro. La formulazione a cui si fa riferimento, che di seguito per comodità verrà definita resina R, è stata selezionata fra quelle che Reglass srl produce poiché rappresenta una delle più utilizzate e delle più rapide a curare, ed è costituita da una miscela di prepolimeri a base di diglicidil etero del bisfenolo A a diversa lunghezza di catena (PE), e da un sistema indurente costituito da indurente più accelerante. A causa dell'elevata viscosità dell'indurente la miscelazione dei componenti risulta difficoltosa a temperatura ambiente, pertanto è necessario preriscaldare l'indurente a 60-70°C prima di compiere la miscelazione. Prima di procedere con la preparazione delle formulazioni costituite da PE, accelerante e indurente è stato condotto uno screening preliminare sulla frazione di PE al fine di valutare la sua stabilità termica, il possibile rilascio di composti volatili e verificare la sua capacità di reticolare anche in assenza di agenti indurenti. A tale scopo è stata quindi condotta in primo luogo un'analisi termogravimetrica (TGA) (Figura 3.1).

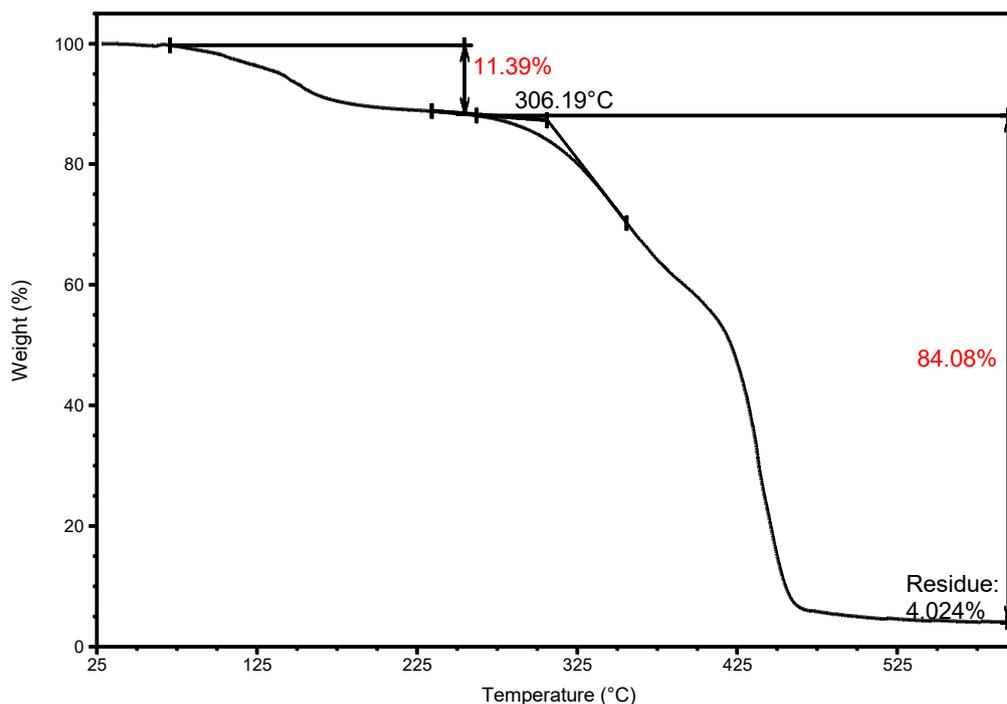


Figura 3.1- analisi TGA della frazione di PE condotta in azoto (in rosso sono indicate le perdite di peso)

Dall'analisi si evidenzia una perdita in peso di poco superiore al 10% nell'intervallo di temperatura che va dai 60 ai 250°C, attribuibile alla perdita di umidità e del solvente presente nella resina. Successivamente si osserva una perdita di peso associabile alla degradazione della resina con onset posizionato a 306°C lasciando un residuo di meno del 5% che viene completamente degradato nello step isoterma in aria (atmosfera ossidante) a 600°C. Questo andamento dimostra che il precursore del polimero è pienamente stabile fino ad almeno 260°C. In seguito ai risultati ottenuti da questa prova si è scelto di compiere le analisi in calorimetria differenziale a scansione (DSC) utilizzando come temperatura massima 260°C al fine di evitare fenomeni degradativi della resina all'interno dello strumento.

Per valutare la presenza di reticolazione in assenza di indurenti e acceleranti è stata quindi eseguita anche un'analisi DSC sulla sola frazione di oligomeri epossidici. (Figura 3.2). Si applicano quindi le stesse condizioni che saranno successivamente utilizzate per valutare le prestazioni delle varie formulazioni, proprio per osservare come la sola frazione epossidica si comporti in assenza degli altri componenti.

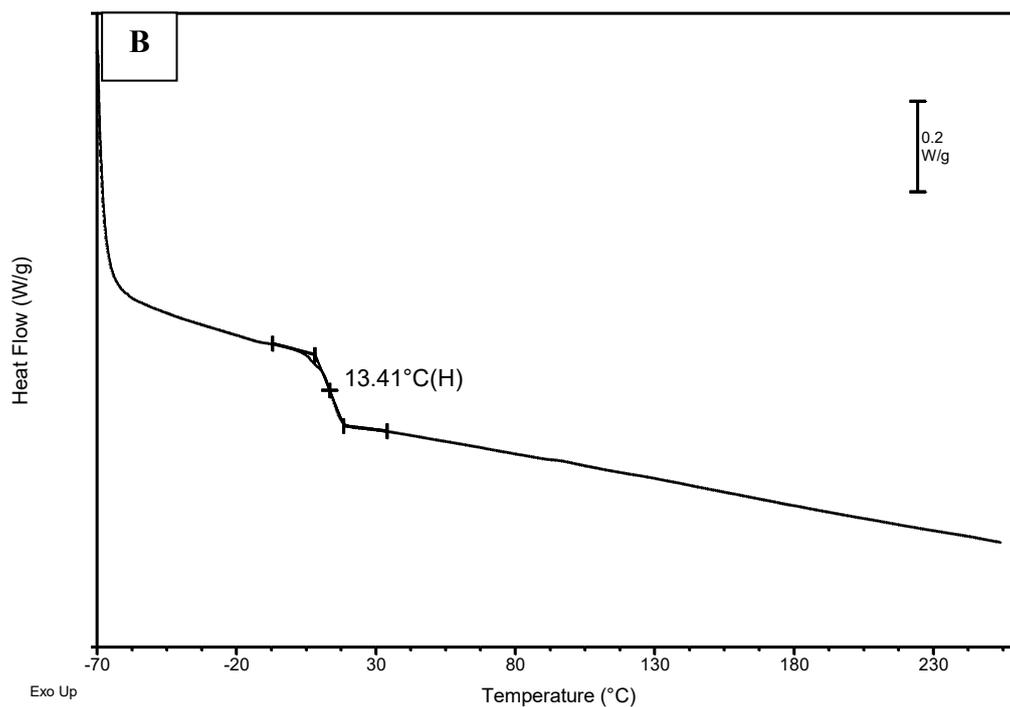
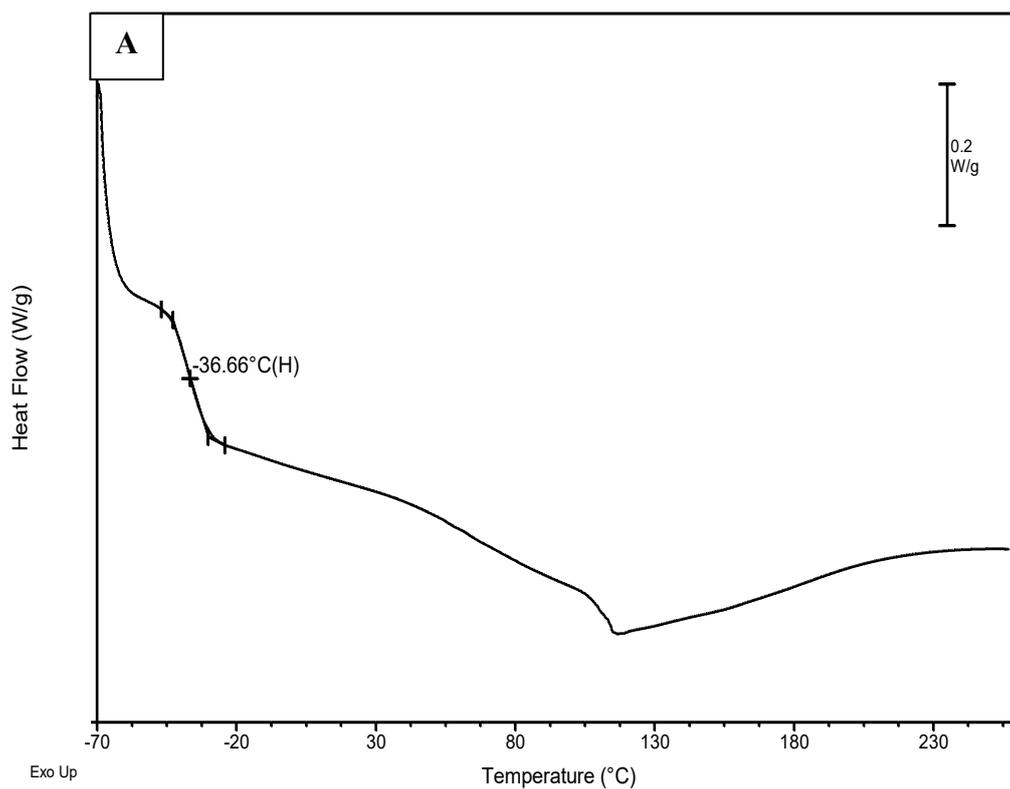


Figura 3.2-Analisi DSC dinamica 20°C/min del precursore della resina (A) in primo scan e (B) in secondo scan

Dai termogrammi riportati in Figura 3.2 appare evidente che, durante la prima scansione, la resina mostra un'evidente transizione a gradino a temperature inferiori a quelle ambiente (-37°C) relativa alla transizione vetrosa della frazione PE, compatibile con la consistenza viscosa che caratterizza gli oligomeri. Inoltre appaiono evidenze di ridotti fenomeni esotermici al di sopra dei 120°C . In seconda scansione si osserva una transizione a gradino a temperatura più elevata (13°C) rispetto a quella osservata in prima scansione senza altre transizioni esotermiche: questo comportamento suggerisce che durante la prima scansione una ridotta quantità di gruppi funzionali epossidici sia stata in grado di reagire, portando all'innalzamento della T_g osservato durante la seconda scansione ($+50^{\circ}\text{C}$). Il grado di reticolazione raggiunto porta comunque a prestazioni decisamente mediocri, raggiungendo una T_g al di sotto di temperatura ambiente, che non appare migliorabile anche a seguito di un secondo riscaldamento. Non si notano infatti ulteriori fenomeni esotermici durante la seconda scansione attribuibili a ulteriore reticolazione. Questo dato evidenzia come vi sia una dipendenza della T_g dal grado di reticolazione e come la resina necessiti di un sistema indurente per poter raggiungere prestazioni ragionevoli per la produzione di un materiale composito.

3.1.2 Analisi DSC Dinamiche sulla formulazione Resina R

Terminato lo studio della sola frazione oligomerica precursore del polimero si è proceduto all'analisi del formulato industriale resina R che è stata inizialmente analizzata tramite TGA per valutarne la stabilità termica a seguito della miscelazione con le componenti del sistema indurente.

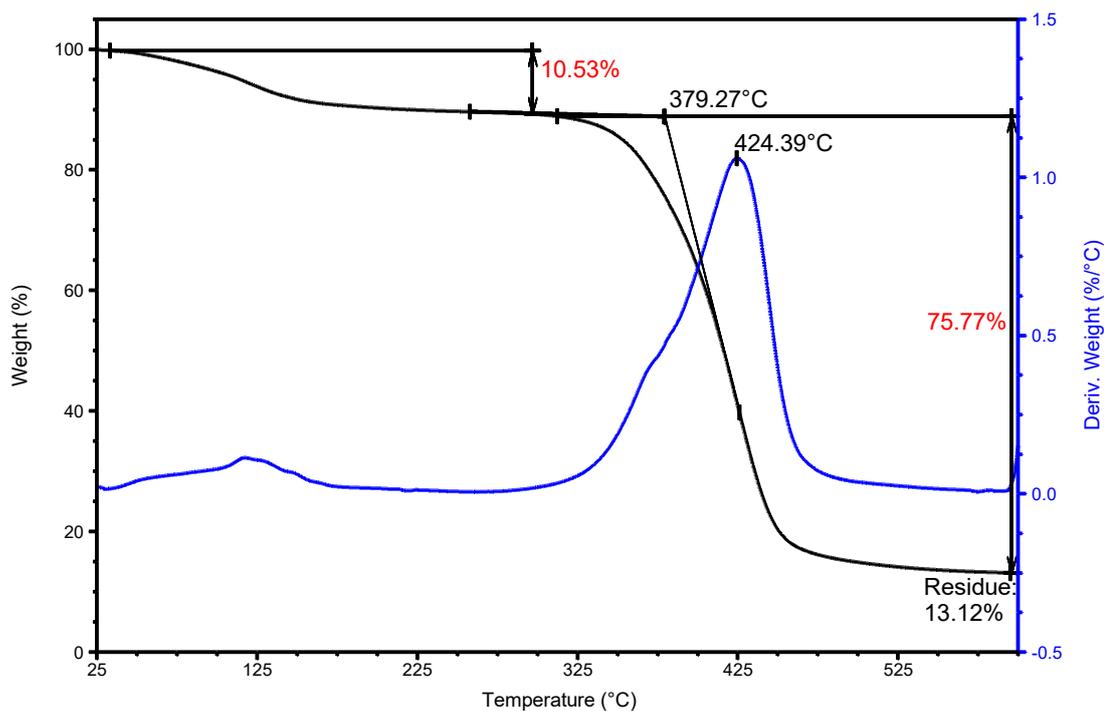


Figura 3.3-: analisi TGA della Resina R condotta in azoto (in rosso sono indicate le perdite di peso)

Dall'analisi TGA, riportata in Figura 3.3 insieme alla derivata prima della perdita di peso, si evidenzia una prima perdita di poco superiore al 10% nell'intervallo di temperatura che va dai 60 ai 300°C, attribuibile alla perdita di umidità e del solvente presente nella resina. Successivamente si osserva una perdita di peso associabile alla degradazione della resina con onset situato alla temperatura di circa 380°C e massima velocità di degradazione a 423°C, con un residuo di poco meno del 15% che viene completamente degradato nello step isoterma in aria (atmosfera ossidante) a 600°C. Questo andamento dimostra che la frazione polimerica è pienamente stabile fino ad almeno 300°C, e se confrontato con la TGA del PE (Figura 3.1), in cui si evidenziavano fenomeni di degradazione già a una temperatura di 280°C, si denota come la presenza del sistema indurente sia in grado di aumentare la stabilità del polimero.

La resina R è stata quindi analizzata mediante DSC, svolgendo prove a velocità di riscaldamento differenti, vale a dire 5-10-20°C/min, a cui ci si riferirà di seguito come R5, R10 e R20 rispettivamente, e i risultati di queste prove sono riportati in Figura 3.4 e in Tabella 3.1.

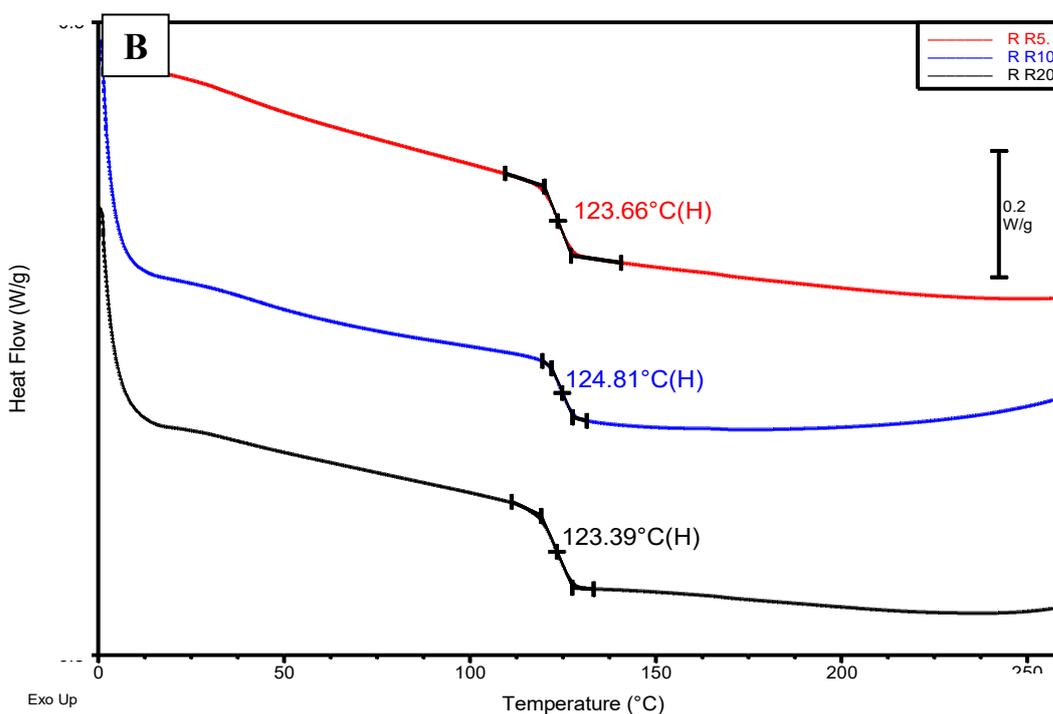
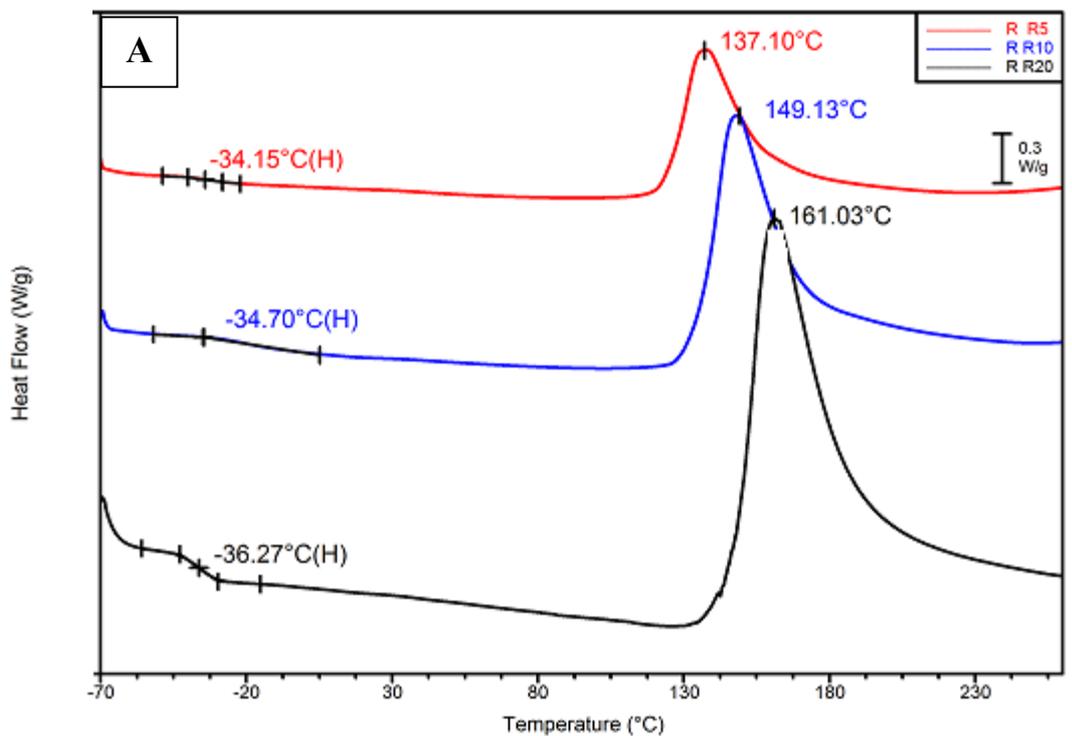


Figura 3.4- Analisi DSC dinamica con rampa di riscaldamento R5 (---), R10 (---), R20 (---) in primo scan (A) e in secondo scan con rampe di riscaldamento a 20 °C/min (B) del campione R

Analizzando i termogrammi di Figura 3.4 A si osserva la T_g della frazione oligomerica precursore del polimero posizionata intorno a -36°C: questo valore è perfettamente in

accordo con quello osservato per PE in Figura 3.2. Inoltre, in tutte le condizioni di riscaldamento, si osserva un ulteriore evento esotermico, caratterizzato da un picco singolo e ben definito (non si osservano picchi multipli o spalle), dovuto alla reazione di reticolazione dei componenti della miscela, il cui massimo di intensità varia leggermente in funzione della velocità di riscaldamento come riportato in Tabella 3.1. E' importante osservare che non ci sono fenomeni endotermici a basse temperature: questo è fondamentale volendo utilizzare tali formulazioni per la produzione di preimpregnati, poiché la tecnologia richiesta prevede l'applicazione di temperature di processo che possono anche arrivare a 80°C e la resina dunque deve essere poco, o meglio ancora per nulla, reattiva in tali condizioni. I valori relativi all'entalpia di reticolazione della resina (ΔH , Tabella 3.1) tendono a variare, diminuendo, man mano che aumenta la velocità di riscaldamento e addirittura, nel caso in cui si utilizzi una rampa di 20 °C/min, la reazione di reticolazione, non sembra arrivare a completezza entro le condizioni applicate (T_{max} 260°C), in quanto il segnale del flusso di calore non torna a raggiungere nuovamente la linea di base entro i limiti dell'analisi. È possibile notare anche come al diminuire della velocità di riscaldamento vi sia un incremento del calore di reticolazione in virtù del fatto che velocità di riscaldamento minori consentono tempi di reazione maggiori. Per i motivi precedentemente discussi, da questo punto in avanti verranno considerate, come termine di confronto dei calori di reazione per le varie formulazioni analizzate, solo le rampe di riscaldamento dinamiche condotte a 5°C/min, in cui si ha la reazione del maggior numero di gruppi epossidici possibile. (Tabella 3.1).

Tabella 3.1- ΔH e T_g della formulazione industriale resina R in modalità di riscaldamento costante a 5, 10 e 20°C/min, (R5, R10, R20).

Formulazione	Tipologia	Rampa	ΔH (J/g)	T_g post cura (°C)*
R	Dinamica	R5	323	123
R	Dinamica	R10	302	125
R	Dinamica	R20	280	124

* Determinato durante la scansione finale DSC

La seconda scansione in riscaldamento, (Figura 3.4.B), compiuta in tutti i casi alla velocità di 20°C/min, evidenzia innanzitutto un notevole aumento della T_g del formulato contenente indurente e accelerante rispetto a quella della resina non ancora reticolata e anche della miscela di prepolimero epossidico in assenza del sistema reticolante mostrata in Figura 3.2 B. Confrontando le temperature di transizione vetrosa ottenute a seguito della reticolazione del formulato R a differenti velocità di riscaldamento, si osserva che queste

sono molto simili tra loro, ad indicare che il materiale riesce a raggiungere gradi di reticolazione simili a prescindere dalle condizioni di riscaldamento applicate. La transizione vetrosa ottenuta con questa modalità di analisi è perfettamente in accordo con la scheda tecnica del materiale. Durante tutti i riscaldamenti in seconda scansione, inoltre, si nota l'assenza di reticolazione residua, indice del fatto che per questa formulazione la reticolazione raggiunta in prima scansione non può essere migliorata senza modificare le condizioni di reazione.

3.1.3 Simulazione dei processi di cura industriale

In accordo a quanto richiesto da parte di Reglass srl, le formulazioni che in rampa R5 hanno dato buoni risultati in termini di T_g e di calore di reazione dovranno essere sottoposte ad una caratterizzazione termica, tramite DSC, per valutare il comportamento della resina in condizioni analoghe a quelle di comuni processi di cura industriali svolti rispettivamente a 100 e 130°C compiuti in autoclave. Lo scopo di questa analisi è quello di valutare la T_g al termine del processo e di confrontarla con quella della Resina R registrata in analoghe condizioni per poter avere un semplice punto di confronto nella ricerca di nuove formulazioni con temperature di transizione vetrosa maggiori. Nella simulazione di un processo di cura industriale il campione viene sottoposto a un lento riscaldamento che simula quello compiuto dall'autoclave. Infatti per ragioni di dimensioni e inerzia termica risulta impossibile eseguire rampe di riscaldamento in autoclave paragonabili a quelle condotte comunemente in una cella DSC. Occorre inoltre ricordare che l'efficienza dello scambio termico e della trasmissione del calore all'interno della fornace DSC per un campione di pochi milligrammi di materiale è estremamente più elevata di quanto potrà mai avvenire in condizioni reali: queste prove sono dunque da considerarsi solo indicative del comportamento che può raggiungere il materiale quando processato in condizioni reali. Queste misure restano tuttavia un valido e rapido metodo per poter confrontare i comportamenti di diverse formulazioni di resina, fornendo un'idea della massima prestazione raggiungibile dal formulato stesso quando trattato in condizioni il più possibile simili all'idealità. In queste prove, una volta terminata la simulazione della cura industriale, il campione viene raffreddato all'interno della fornace DSC e successivamente analizzato in condizioni standard (riscaldamento a 20°C/min da 0 a 260°C) per poter determinare la T_g raggiunta. La simulazione di cura per la Resina R dimostra (curve non mostrate) indica che, per la cura a 100°C, la reticolazione inizia ad avvenire già durante la fase di

riscaldamento ma sembra concludersi durante lo step isoterma. L'analisi della scansione di riscaldamento finale (vedi curva rossa in Figura 3.5) mostra invece la presenza di una T_g della resina curata pari a 112°C , valore minore rispetto a quanto atteso sulla base delle prove dinamiche (vedi Tabella 3.1) e un ulteriore segnale esotermico ($\Delta H=3,0 \text{ J/g}$) che indica la mancata completezza della reticolazione nelle condizioni di processo simulate. Il processo di cura a 130°C invece, evidenzia durante il riscaldamento finale (curva nera in Figura 3.5) una transizione vetrosa decisamente maggiore rispetto al caso precedente (125°C), e ben in accordo sia con quanto osservato durante le scansioni dinamica precedentemente discusse (vedi Tabella 3.1) che con le specifiche della scheda tecnica della formulazione. Inoltre, diversamente da quanto osservato a seguito del processo di cura a 100°C , non si osservano reticolazioni residue nell'ultima rampa di riscaldamento. Questo dimostra che nel caso delle Resina R il processo a 130°C è in grado di reticolare in maniera adeguata il materiale, mentre il processo a 100°C porta a proprietà termiche ragionevoli per l'utilizzo, ma migliorabili.

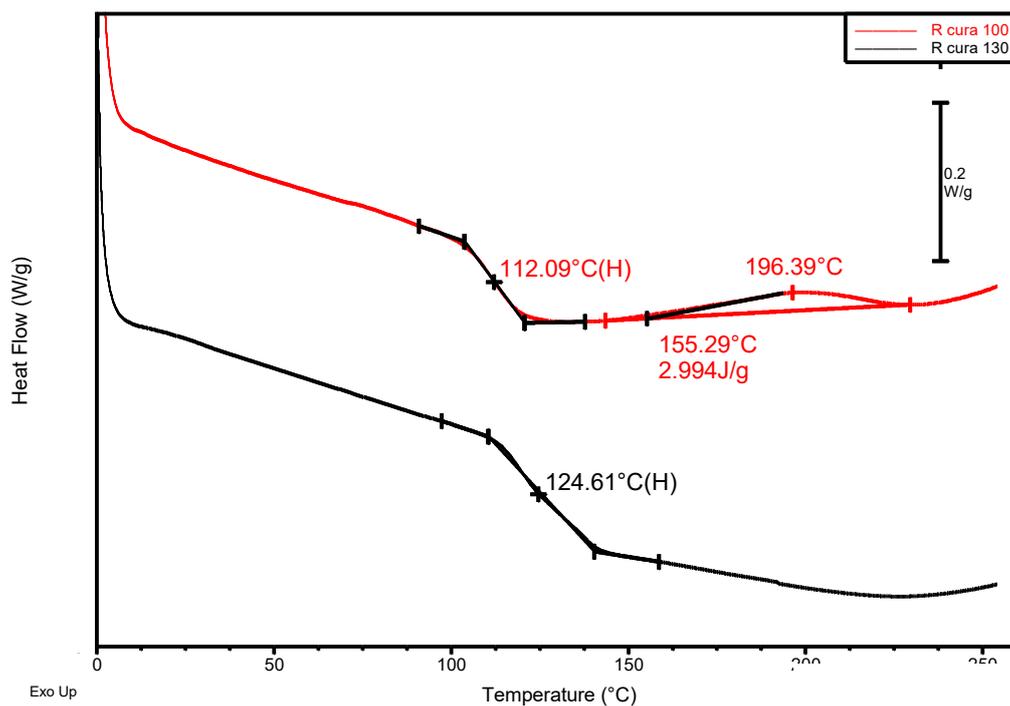


Figura 3.4- T_g della formulazione industriale R per processi di cura a 100°C (---) e 130°C (---) ottenute nella rampa di riscaldamento finale a $20^\circ\text{C}/\text{min}$

3.2 Modifica della formulazione R

3.2.1 Aggiunta di accelerante alla formulazione industriale R

La necessità di ridurre i tempi di cura e, possibilmente, al contempo ottenere un aumento della T_g ha condotto, in prima battuta, alla scelta di modificare la formulazione esistente a partire dai suoi stessi componenti. E' stato quindi deciso di procedere con un progressivo aumento della percentuale dell'accelerante U, mantenendo invariata la percentuale dell'indurente. A tale scopo sono state preparate le seguenti formulazioni (Tabella 3.2):

Tabella 3.2- Formulazioni con accelerante U variabile

Formulazione	Accelerante U aggiuntivo* (%)
R+U0,5	+50
R+U1	+100
R+U1,5	+150

* Rispetto alla quantità di accelerante U già presente nella formulazione R

Per prima cosa per ciascuna formulazione è stata compiuta un'analisi DSC dinamica R5 per studiare l'efficacia di tali modifiche sul processo di reticolazione e valutare la T_g post reticolazione. I risultati sono riassunti in Tabella 3.3.

Tabella 3.3- Proprietà termiche determinate durante prove DSC dinamiche R5 per formulazioni R+U

Formulazione	ΔH (J/g)	T_{max} (°C)*	$T_{g \text{ post cura}}$ (°C)**
R+U0,5	321,3	136	117
R+U1	321,5	132	118
R+U1,5	341,7	132	124

* Determinato come Temperatura a cui si osserva il massimo del picco esotermico di reticolazione

** Determinato durante la scansione finale DSC

Le prove DSC dinamiche R5 (Figure 3.6 A e B) mettono in evidenza un aumento del calore di reticolazione all'aumentare del quantitativo di accelerante U del 150%, con una T_g che cala leggermente, o al massimo si mantiene costante solo nel caso del maggiore aumento di accelerante U. Questo indica che l'accelerante U aggiuntivo non sembra alterare in maniera sostanziale e positiva la qualità finale della resina ottenuta, e non giustifica quindi un suo utilizzo per modificare significativamente le proprietà ottenibili dalla formulazione R.

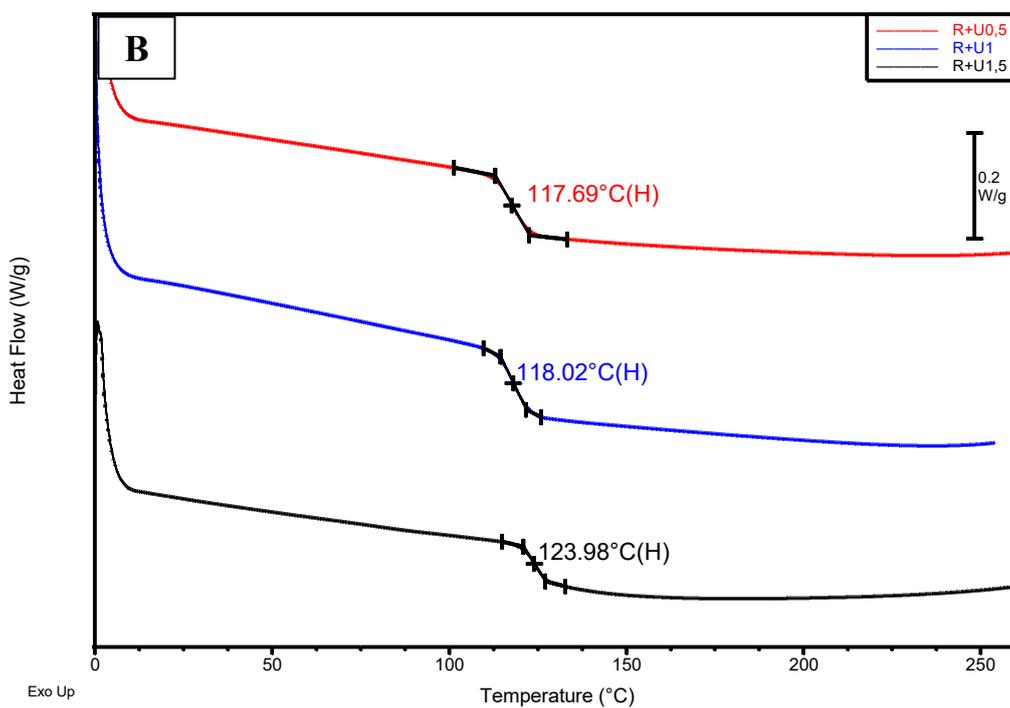
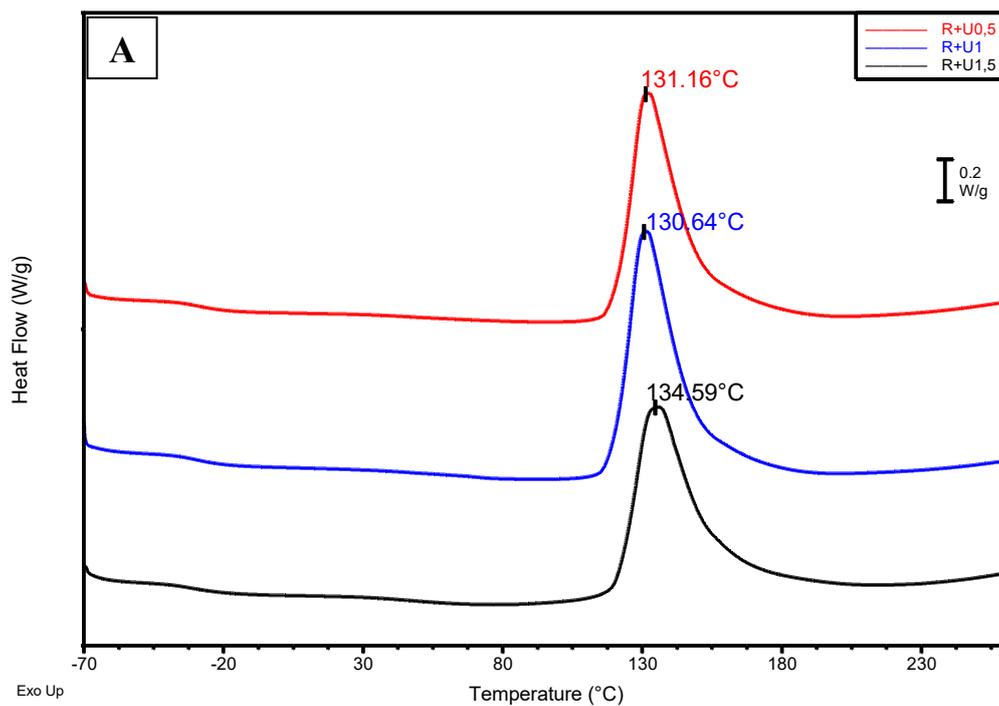


Figura 3.6- Analisi DSC dinamica con rampa di riscaldamento R5, (A) in primo scan e (B) in seconda scan con rampe di riscaldamento a 20 °C/min del campione R+U0,5 (---); R+U1 (---); R+U1,5 (---).

Visto che i risultati ottenuti con l'aumento della frazione di accelerante U non hanno condotto a cambiamenti significativi della prestazione della resina, non è stato ritenuto importante svolgere le simulazioni di cura industriale su questi formulati.

3.2.2 Aggiunta dell'accelerante A1

Uno dei problemi riscontrati con la modifica della formulazione del sistema industriale R tramite aggiunta dell'accelerante U è il valore non ottimale di T_g raggiunto dalla resina dopo la reticolazione. Per questo motivo si è proceduto alla ricerca di nuove formulazioni che potessero possibilmente fare uso di un sistema indurente ad un solo componente, in grado cioè di compiere un'azione sia di indurente che di accelerante, e che potesse oltretutto essere miscelato a freddo in modo da avere un incremento nella produttività del processo evitando la fase di preriscaldamento dell'indurente necessaria al momento per ottenere una miscela omogenea. A tale scopo sono stati presi in considerazione indurenti che fossero in grado di garantire almeno le prestazioni del sistema Resina R per quel che concerne i tempi di reticolazione, ma al contempo fossero in grado di offrire un incremento della T_g per migliorare le proprietà dell'oggetto al termine del processo di cura. A questo scopo sono stati valutati diversi indurenti commerciali, che hanno però per la maggior parte condotto a risultati non soddisfacenti. Fra i candidati con prestazioni migliori c'è l'indurente di seguito identificato come A1, che è caratterizzato da funzionalità in grado, oltre a fungere da effettivo co-monomero reattivo in quantità stechiometriche con i gruppi epossidici presenti nelle catene macromolecolari, anche di comportarsi da catalizzatore del processo di reticolazione stessa. Pertanto sono state preparate diverse formulazioni con differenti percentuali di indurente A1 che viene aggiunto alla miscela di prepolimeri epossidici (PE) come riportato in Tabella 3.4:

Tabella 3.4 – Formulazioni PE con diverse percentuali di indurente A1

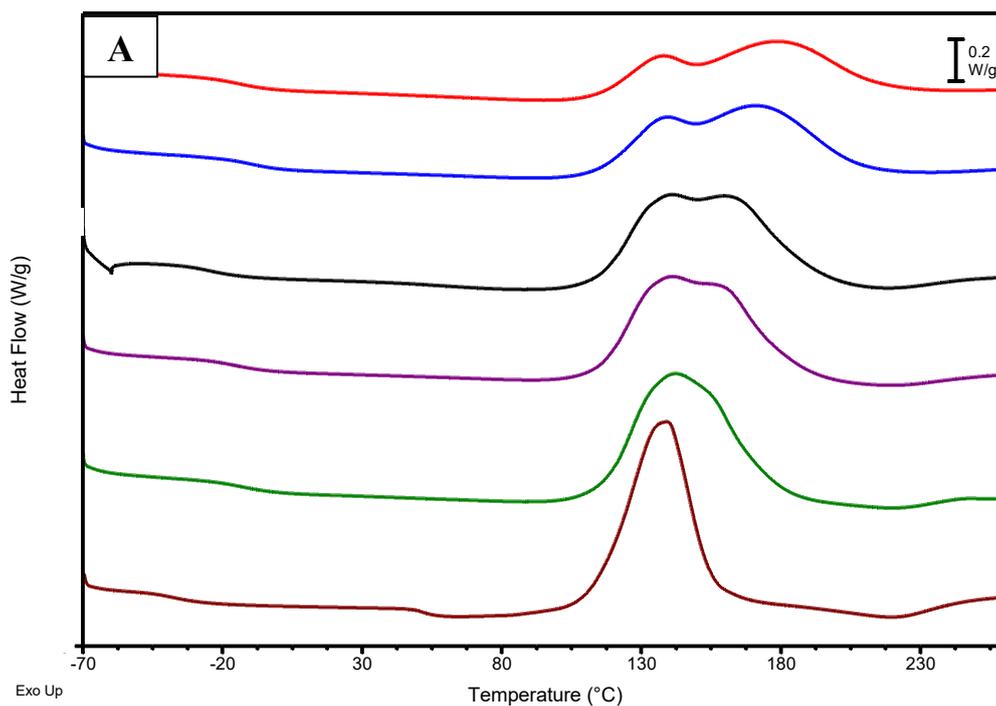
Formulato	PE (% wt/wt)	A1 (% wt/wt)
A1 3	97	3
A1 4	96	4
A1 5	95	5
A1 6	94	6
A1 7	93	7
A1 10	90	10

Come già visto con il sistema Resina R+U, anche in questo caso è stato effettuato uno screening preliminare con analisi DSC in modalità dinamica R5 (Figura 3.7 A e B e Tabella 3.5) al fine di valutare sia il calore di reazione sviluppato per la reticolazione di ciascuna formulazione, sia la T_g al termine della cura. Al termine di questo screening sono state isolate le formulazioni in grado di generare un calore di reticolazione soddisfacente e al contempo delle T_g paragonabili a quelle misurate nel precedente studio sottoponendole a simulazioni di processi di cura industriale.

Tabella 3.5- Proprietà termiche determinate durante prove DSC dinamiche R5 per formulazioni A1

Formulazione	Tipologia	Rampa	ΔH (J/g)	T_g post cura (°C)*
A1 3	Dinamica	R5	211,5	113
A1 4	Dinamica	R5	261,5	132
A1 5	Dinamica	R5	324,5	129
A1 6	Dinamica	R5	328,5	122
A1 7	Dinamica	R5	339,5	122
A1 10	Dinamica	R5	387,5	112

* Determinato durante la scansione finale DSC



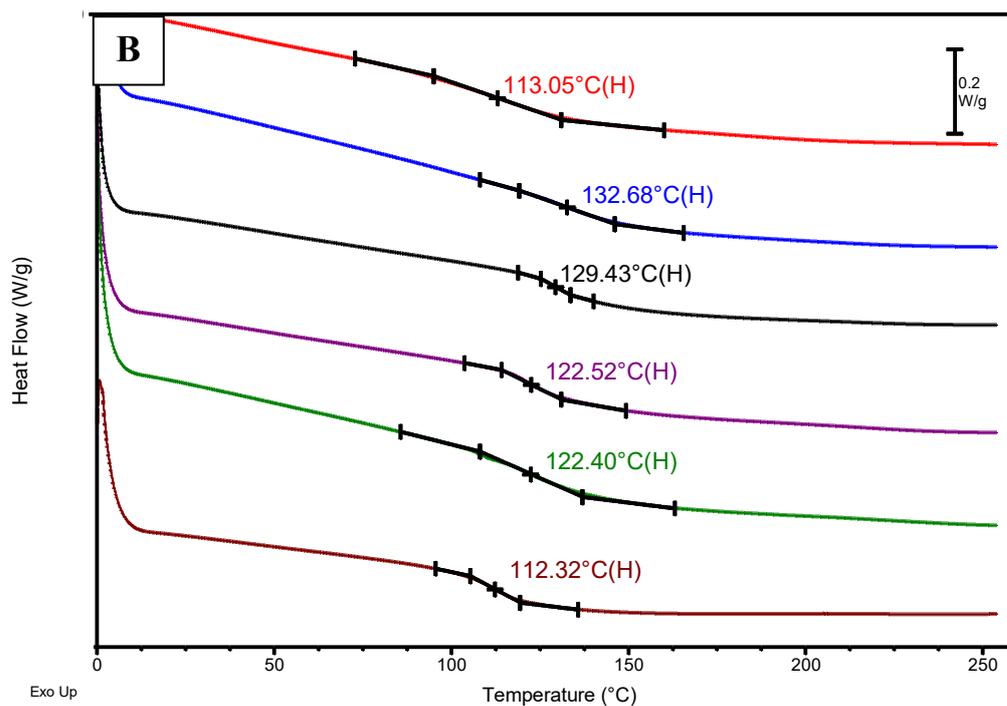
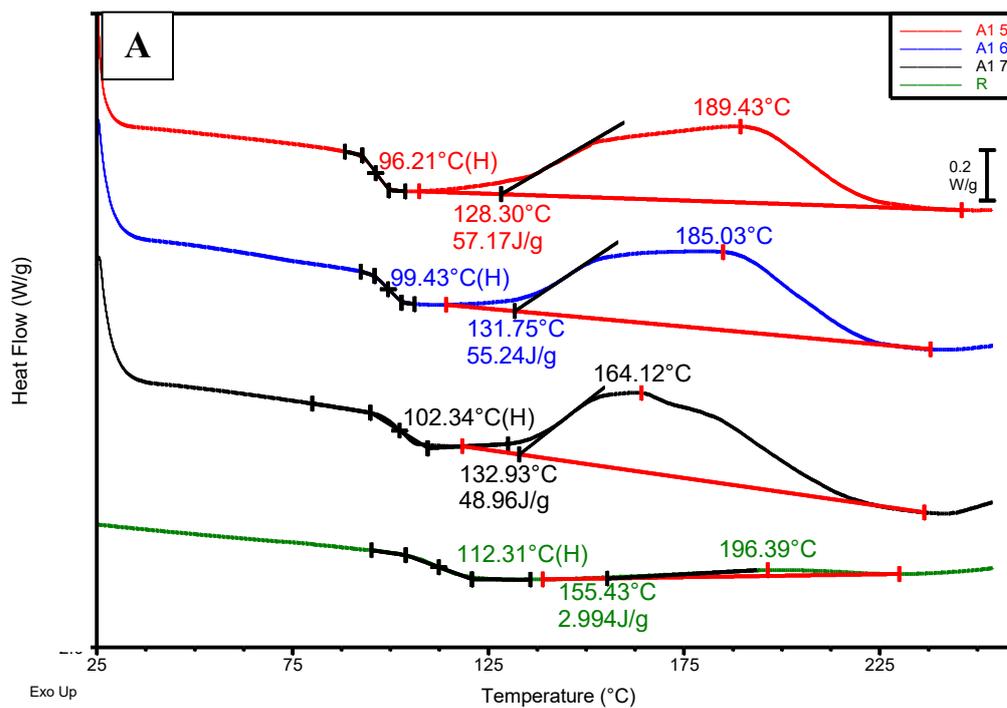


Figura 3.7- Analisi DSC dinamica con rampa di riscaldamento R5, (A) in primo scan e (B) in secondo scan con rampe di riscaldamento a 20 °C/min del campione A1 3 (---); A1 4 (---); A1 5 (---); A1 6 (---); A1 7 (---); A1 10 (---).

Le DSC dinamiche R5 mettono in evidenza dapprima la T_g del precursore del polimero a valori compresi tra i -30 e -40°C, come atteso, seguita da un picco esotermico con una netta spalla a percentuali di indurente inferiori al 7%. È importante osservare anche in questo caso che non ci sono fenomeni endotermici a basse temperature: questo è fondamentale volendo utilizzare tali formulazioni per la produzione di preimpregnati, poiché la tecnologia richiesta prevede l'applicazione di temperature di processo che possono anche arrivare a 80°C e la resina dunque deve essere poco, o meglio ancora per nulla, reattiva in tali condizioni. In seconda scansione si evidenzia la T_g della resina reticolata che assume, nella maggior parte dei casi, un valore decisamente soddisfacente, e in alcuni casi anche più elevato rispetto alla resina R. Dai dati riportati nella Tabella 3.5 si osserva una buona correlazione tra calore di reazione generato e la percentuale di indurente contenuta nel formulato, con la T_g , invece, che mostra un andamento differente. Quest'ultima, infatti, cresce fino ad arrivare al massimo valore di 133°C con una percentuale di indurente pari al 4%, salvo poi diminuire man mano che aumenta la percentuale di A1. Se da un lato il calore di reazione induce un aumento della T_g , dall'altro a percentuali di indurente superiori del 4% compare un effetto plastificante con conseguente diminuzione della T_g . Inoltre osservando con maggiore attenzione la Figura

3.7. A si nota la presenza di due picchi esotermici di reticolazione che via via si avvicinano l'uno con l'altro all'aumentare del contenuto di indurente A1 fino a risolversi in un'unica transizione per percentuali superiori del 5%. Per comprendere il motivo di tale fenomeno bisogna prendere in considerazione la doppia natura dell'indurente A1, che potendo agire sia in qualità di co-monomero stechiometrico, che di accelerante può dare origine a diversi processi di cross-linking della matrice. Osservando l'andamento dei fenomeni esotermici di Figura 3.7A si potrebbe attribuire il segnale a più bassa temperatura alla reazione dei gruppi epossidici con A1. Questo picco infatti aumenta di intensità all'aumentare del quantitativo di A1, che evidentemente non è presente in quantità stechiometricamente sufficiente per reagire con tutte le funzionalità epossidiche del PE. Qualora gruppi epossidici non reagiti rimangano all'interno della resina, e compatibilmente con la sua vetrificazione, questi possono reagire ulteriormente attivati per via termica e potenzialmente catalizzati dalla presenza del co-monomero A1. Questo fenomeno potrebbe essere alla base del segnale esotermico che si osserva a temperature maggiori e che tende a scomparire quando si aumenta la quantità di A1 fino a raggiungere l'equivalenza stechiometrica dei gruppi epossidici, come nel caso di **A1 10**. E' da notare che a questi fenomeni, di natura termodinamica, durante la reticolazione sono da sommare anche limitazioni di tipo diffusivo, che possono limitare la reattività di gruppi epossidici non reagiti, qualora la matrice polimerica reagisca troppo rapidamente, limitando così la possibilità di aumentare significativamente al transizione vetrosa. L'incremento della viscosità rende infatti più difficoltosa la diffusione dei gruppi funzionali legati alle macromolecole, rallentando nel corso del tempo la velocità di reazione fino ad arrivare a un blocco totale del processo. Da questi risultati le formulazioni contenenti rispettivamente 5, 6 e 7% di indurente A1 sono state ritenute idonee per simulazioni dei processi di cura a 100 e 130°C per via dell'elevato calore di reticolazione, fondamentale per assicurare al manufatto finale una reticolazione omogenea in ogni sua parte quando sottoposto a cura in autoclave, e del valore di T_g migliore rispetto ai sistemi R+U. In Figura 3.8 (A e B) e in Tabella 3.6 sono riportate le seconde scansioni a velocità di riscaldamento di 20°C/min dei processi di cura a 100 e 130°C rispettivamente per i formulati selezionati A1-5, A1-6 e A1-7 e della resina R mostrata come termine di paragone da qui in avanti. I risultati della cura a 100°C denotano (curve non mostrate) la presenza di transizioni esotermiche minime durante la fase di riscaldamento che indicano come la reticolazione della resina sia minima in questo stadio. Nel tratto isoterma a 100°C, invece, sono presenti più marcate transizioni esotermiche, sempre associabili alla reticolazione della resina, che mostra un'entalpia di

reazione di bassa entità. In seconda scansione (Figura 3.8A) è possibile osservare la T_g della resina (96, 99, 102°C rispettivamente) e subito a seguire una transizione esotermica decisamente intensa associabile alla reticolazione residua della resina (vedi Tabella 3.6). Si nota che all'aumentare della quantità di A1 la T_g aumenta leggermente e, parallelamente, l'entalpia residua cala. Si nota inoltre che la forma del picco della transizione esotermica viene modificata al variare della quantità di accelerante, dove per quantitativi di A1 crescenti la frazione di calore sviluppata ad alte temperature viene via via diminuita, coerentemente con quanto discusso per le prove DSC dinamiche. La T_g misurata decisamente inferiore alle attese (vedi Tabella 3.5) e l'entalpia di reazione residua sviluppata in seconda scansione, sono entrambi fenomeni che indicano che la resina va incontro a fenomeni di vetrificazione durante la cura a 100°C che limitano il progredire della cura. La stabilità termica dei compositi così ottenuti sarebbe quindi estremamente limitata e il materiale suscettibile a modifiche anche a fronte di riscaldamenti non eccessivi.



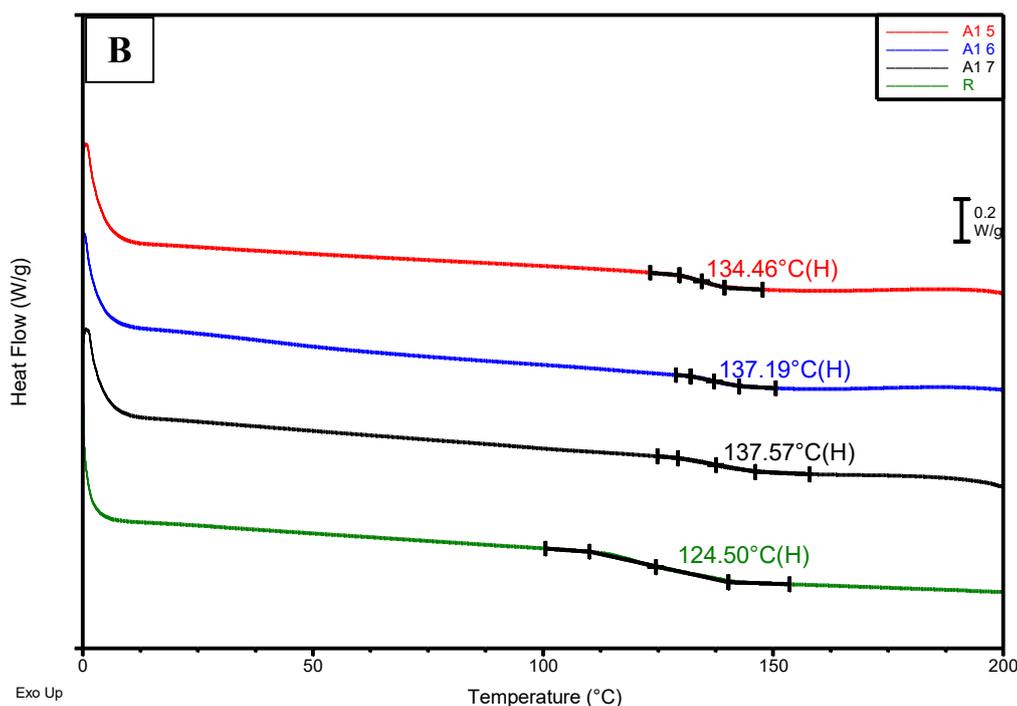


Figura 3.7-Seconda scansione a 20°C/min per le formulazioni A1 5 (---); A1 6 (---); A1 7 (---); R (---) per i processi di cura a (A) 100°C e (B) 130°C

I risultati ottenuti a seguito della simulazione di cura condotta a 130°C dimostrano (Figura 3.8B) che è possibile ottenere in queste condizioni una T_g costante attorno ai 135°C, valore più elevato di quello ottenuto per la formulazione industriale e, per ultimo, non si osserva alcuna transizione esotermica significativa, attribuibile a reazioni residue. In queste condizioni, infatti, il fenomeno della vetrificazione dovrebbe essere trascurabile.

Tabella 3.6 : Risultati delle simulazioni di cura relativi alle formulazioni A1 5, A1 6, A1 7.

Formulazione	Tipologia	T_{cura} (°C)	T_g post cura (°C)*	Reticolazione residua (J/g)
A1 5	Cura	100	96	57
	Cura	130	135	/
A1 6	Cura	100	99	55
	Cura	130	137	/
A1 7	Cura	100	102	48
	Cura	130	137	/

* Determinato durante la scansione finale DSC

Le elevate T_g ottenute dopo la reticolazione nella fase isoterma rendono questi formulati ottimali per processi di cura a 130°C in quanto porterebbero alla formazione di un manufatto altamente reticolato e stabile rispetto ad ulteriori eventuali surriscaldamenti durante l'utilizzo.

Nel complesso, esaminando i dati riportati in Tabella 3.6, è possibile concludere che le formulazioni A1 non siano particolarmente indicate per i processi di cura a 100°C dove si evidenzia un abbassamento della T_g di circa 10°C, dovuta a vetrificazione.

3.2.3 Prove con indurente A1+accelerante U

Al fine di ridurre i tempi di reticolazione si è valutata l'aggiunta dell'accelerante U, precedentemente utilizzato nella formulazione della resina R, alle formulazioni contenenti il solo indurente A1 al fine di riuscire ad associare ai tempi di reticolazione più bassi derivanti dall'impiego di U più elevate T_g , derivanti invece dall'utilizzo del solo indurente A1. Si è scelto in prima analisi di mantenere costante la percentuale di indurente A1 ed aumentare progressivamente la percentuale di U. A tale merito è stata selezionata in partenza la formulazione contenenti il 5% da A1, che è stata modificata ottenendo le miscele A1U 5-2, A1U 5-3, A1U 5-5 la cui composizione è riportata nella Tabella 3.7.

Tabella 3.7- Composizione formulazioni A1U selezionate dopo dinamiche R5

Formulazione	PE (% wt/wt)	Accelerante U (% wt/wt)	A1 (% wt/wt)
A1U 5-2	93	2	5
A1U 5-3	92	3	5
A1U 5-5	90	5	5

In analogia con quanto effettuato anche nei precedenti studi, sono state dapprima compiute analisi in dinamica R5, e poi le simulazioni dei processi di cura industriale a 100 e 130°C.

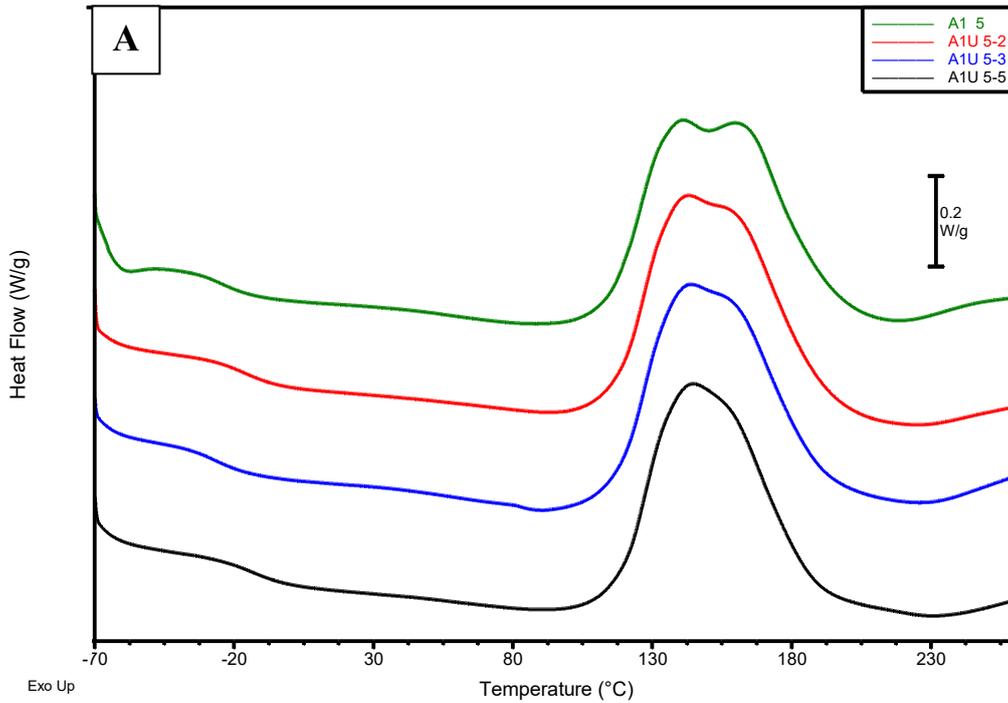
Tabella 3.8- Proprietà termiche determinate durante prove DSC dinamiche R5 per formulazioni A1U

Formulazione	Tipologia	Rampa	ΔH (J/g)	T_g post cura (°C)*
A1 5	Dinamica	R5	324,5	129
A1U 5-2	Dinamica	R5	331,5	128
A1U 5-3	Dinamica	R5	331	127
A1U 5-5	Dinamica	R5	320	128

* Determinato durante la scansione finale DSC

I risultati riportati in Tabella 3.8 e Figura 3.8 mettono in evidenza dapprima la T_g del PE a valori di circa -35°C seguita da un unico picco esotermico che mostra come la spalla, chiaramente osservabile ad elevate temperature nella formulazione A1 5, tenda a collapsare sempre più sul picco principale all'aumentare del quantitativo di accelerante U (Figura 3.8.A) con calore di reazione che diminuisce leggermente all'aumentare del quantitativo di accelerante. È importante osservare anche in questo caso che non ci sono fenomeni endotermici a basse temperature: questo è fondamentale volendo utilizzare tali formulazioni per la produzione di preimpregnati, poiché la tecnologia richiesta prevede

l'applicazione di temperature di processo che possono anche arrivare a 80°C e la resina dunque deve essere poco, o meglio ancora per nulla, reattiva in tali condizioni. In seconda scansione (Figura 3.8.B) si osserva una T_g leggermente maggiore di quella misurata per la DSC dinamica R5 della formulazione industriale e che non varia all'aumentare della percentuale di U.



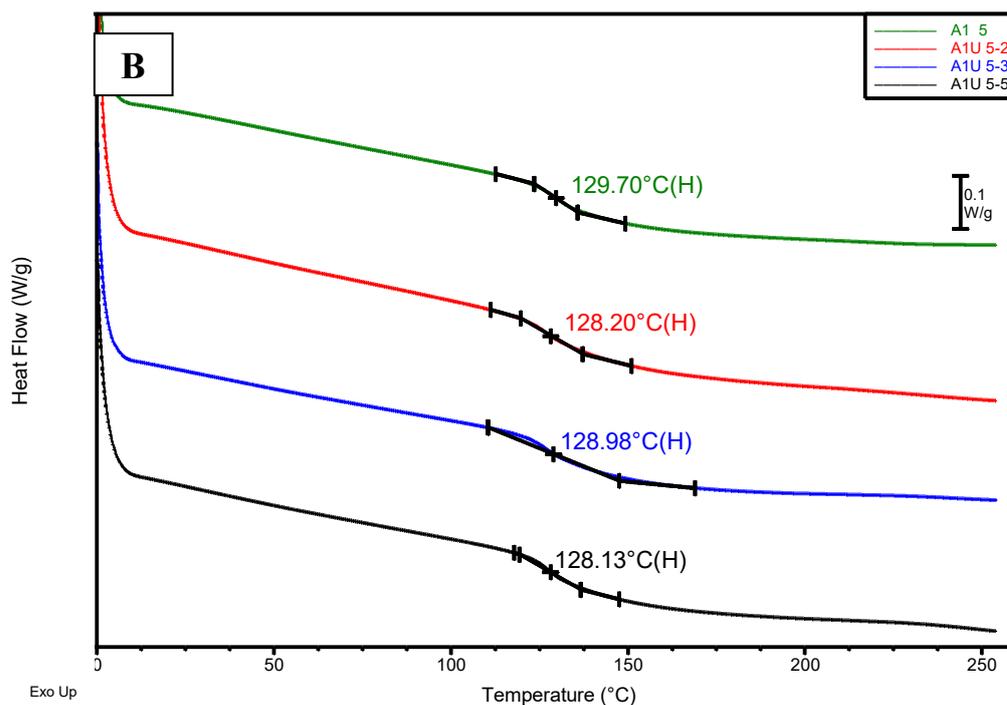


Figura 3.8- Analisi Dinamiche R5 per le formulazioni A1U 5-2 (---); A1U 5-3 (---); A1U 5-5 (---); A1 5 (- -); (A) primo scan a velocità 5°C/min; (B) secondo scan a velocità 20°C/min

Visti i buoni risultati ottenuti in rampa R5 sia in termini di calore di reticolazione che di T_g in seconda scansione sulle formulazioni A1U sono stati compiuti i processi di cura industriale a 100 e 130°C i cui risultati sono riportati nella Tabella 3.9 e nelle Figure 3.9 A e B. La parte dinamica della cura a 100°C denota la presenza di transizioni esotermiche molto limitate dalle quali si può dedurre come la reticolazione della resina sia minima durante la fase di riscaldamento e quindi avvenga prevalentemente durante l'isoterma. In secondo scan (Figura 3.9 A) è possibile osservare la T_g della resina (96, 97 e 121°C rispettivamente) e subito dopo una transizione esoterma decisamente intensa associabile alla reticolazione residua della resina. Vale la pena osservare come l'azione dell'accelerante U presente al 5% cambi drasticamente la prestazione di questa formulazione rispetto alle analoghe a contenuto minore A1U 5-2 e A1U 5-3: in questo caso infatti la T_g raggiunta è decisamente maggiore e il calore di reazione residue è decisamente più limitato, segno che il fenomeno della vetrificazione si è innescato quando la formulazione aveva già raggiunto gradi di reticolazione maggiori. In Figura 3.9 B e sono riportati gli andamenti in secondo scan del processo di cura a 130°C, i cui dati sono raccolti in Tabella 3.9, dove è possibile osservare che la T_g della resina raggiunge valori decisamente ragguardevoli (142, 143 e 137°C rispettivamente) benchè sia possibile osservare un leggero fenomeno esotermico nel caso della formulazione A1U 5-5. Questo

può essere dovuto al fatto che la reazione particolarmente rapida di questo sistema, velocizzata rispetto a quanto osservato per la simulazione a 100°C, porta questa volta ad una precoce vetrificazione del sistema causando una limitazione della T_g. In questo senso sono più adatti a questa temperatura di cura i sistemi a minore contenuto di accelerante.

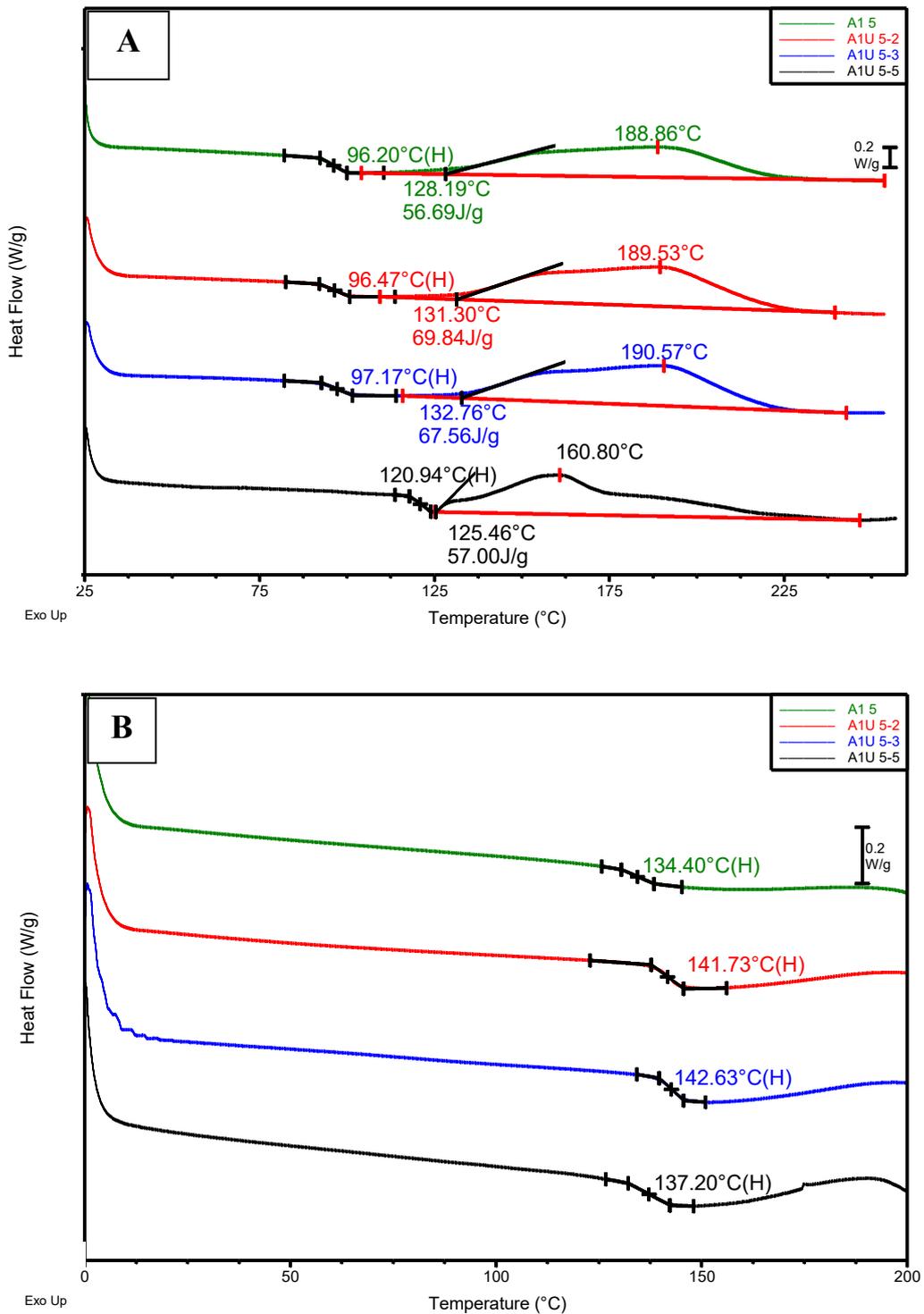


Figura 3.9- Rampa di riscaldamento finale a 20°C/min per processi di cura per le formulazioni A1U 5-2 (---); A1U 5-3 (---); A1U 5-5 (---) A1 5 (---) a (A) 100°C (B) 130°C

Tabella 3.9-Risultati delle simulazioni di cura relativi alle formulazioni A1 5, A1U 5-2, A1U 5-3, A1U 5-5

Formulazione	Tipologia	T_{cura} (°C)	T_{g post cura} (°C)*	Reticolazione residua (J/g)
A1 5	Cura	100	96	57
	Cura	130	135	/
A1U 5-2	Cura	100	96	70
	Cura	130	142	/
A1U 5-3	Cura	100	97	68
	Cura	130	143	/
A1U 5-5	Cura	100	121	57
	Cura	130	137	21

*Determinato durante la scansione finale DSC

Alla luce di questi ultimi risultati è possibile affermare che l'accelerante U sia altamente compatibile con l'indurente A1 per processi di cura a 130°C in quanto è in grado di portare a un innalzamento della T_g fino a valori superiori a 140°C con un sensibile miglioramento rispetto alla formulazione industriale. L'aggiunta di U è in grado di portare grossi miglioramenti anche nella T_g per processi di cura a 100°C ma solo per percentuali del 5%. E' comunque da notare che questo sistema offre la possibilità di formulazioni che possono reticolare efficacemente anche a 100°C, con un buon risparmio energetico dal punto di vista della gestione dell'autoclave. Inoltre i componenti utilizzati A1 e U hanno l'ulteriore vantaggio di poter essere addizionati alla resina già a temperatura ambiente a differenza di quello utilizzato nei sistemi R e R+U che, per via della elevata viscosità di alcuni componenti, necessitano di un preriscaldamento.

3.2.4 Prove con indurente A2

Al fine di migliorare i risultati per i processi di cura a 100°C, con l'obiettivo di ottenere T_g simili a quelle osservate nei processi a 130°C con l'indurente A1 è stato studiato un terzo indurente, denominato A2, con il quale state preparati diversi batch le cui composizioni sono riportati in Tabella 3.10.

Tabella 3.10- Formulazioni contenenti l'indurente A2

Formulato	PE (% wt/wt)	A2 (% wt/wt)
A2 1	99	1
A2 2	98	2
A2 2,5	97,5	2,5
A2 3	97	3
A2 3,5	96,5	3,5
A2 4	96	4
A2 4,5	95,5	4,5
A2 5	95	5
A2 5,5	94,5	5,5
A2 6	94	6
A2 7	93	7
A2 10	90	10

Anche in questo caso si è proceduto a compiere l'analisi in modalità dinamica con velocità di riscaldamento R5 e i risultati, in termini di calori di reazione e T_g , sono riportati in Tabella 3.11.

Tabella 3.11- Proprietà termiche determinate durante prove DSC dinamiche R5 per formulazioni A2

Formulazione	Tipologia	Rampa	ΔH (J/g)	T_g post cura (°C)*
A2 1	Dinamica	R5	74,3	78
A2 2	Dinamica	R5	172,2	123
A2 2,5	Dinamica	R5	207,2	128
A2 3	Dinamica	R5	227,5	129
A2 3,5	Dinamica	R5	250,7	126
A2 4	Dinamica	R5	260,4	124
A2 4,5	Dinamica	R5	262,5	122
A2 5	Dinamica	R5	280	119
A2 5,5	Dinamica	R5	277,2	117
A2 6	Dinamica	R5	276,8	114
A2 7	Dinamica	R5	277	109
A2 10	Dinamica	R5	278	99

*Determinata durante l'ultima scansione DSC

Visto l'ingente numero di prove considerato si è ritenuto che l'andamento dei parametri termici determinati durante le prove DSC dinamiche R5 fosse più chiaramente illustrato riportando i valori di entalpia di reazione e di temperatura di transizione vetrosa ottenuta in seconda scansione in forma di istogramma, come riportato in Figura 3.10. Esaminando i dati visualizzati in Figura 3.10 si osserva che il calore di reazione della resina aumenta al crescere della percentuale di indurente A2 fino a raggiungere un massimo per

una percentuale del 5%. Oltre il 5% l'unico effetto riscontrato in seguito all'aumento di accelerante utilizzato, è solo una plastificazione senza una apparente variazione significativa del calore di reazione. E' importante osservare ancora una volta che non ci sono fenomeni endotermici a basse temperature: questo è fondamentale volendo utilizzare tali formulazioni per la produzione di preimpregnati, poiché la tecnologia richiesta prevede l'applicazione di temperature di processo che possono anche arrivare a 80°C e la resina dunque deve essere poco, o meglio ancora per nulla, reattiva in tali condizioni. (Figura 3.10).

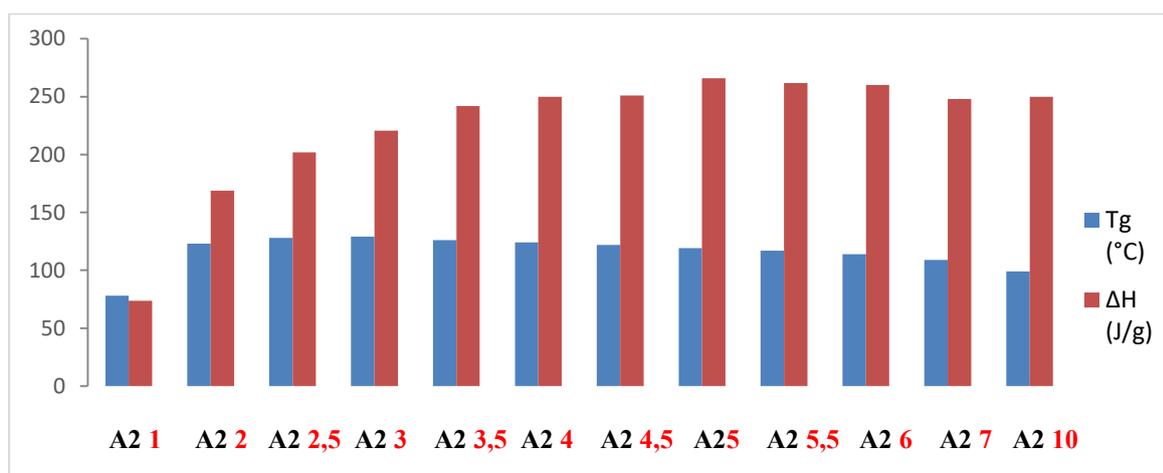


Figura 3.10- T_g e entalpia di reazione in funzione della percentuale di accelerante A2

Le formulazioni che sono state selezionate per le simulazioni dei processi di cura a 100 e 130°C sono state quelle contenenti rispettivamente 3, 4, 5, 6% di A2, vale a dire i casi che garantiscono il miglior compromesso. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.12, da notare che anche in questo caso le T_g sono state prese in terza scansione a causa dei ben noti fenomeni di rilassamento entalpico.

Tabella 3.12: -Risultati delle simulazioni di cura relativi alle formulazioni A2 3, A2 4, A2 5, A2 6

Formulazione	Tipologia	T _{cura} (°C)	T _{g post cura} (°C)*
A2 3	Cura	100	116
	Cura	130	122
A2 4	Cura	100	118
	Cura	130	126
A2 5	Cura	100	118
	Cura	130	116
A2 6	Cura	100	122
	Cura	130	112

*Determinata durante l'ultima scansione DSC

Analizzando il comportamento dei quattro formulati durante la simulazione del processo di cura a 100°C, si osserva che la reticolazione della resina, in tutti e quattro i casi non è completa durante lo step di riscaldamento, ma appare comunque terminata durante lo stadio isoterma del ciclo di cura e ciò viene confermato dalla mancanza di transizioni esotermiche associabili a reticolazione residue nel secondo riscaldamento.

Confrontando il comportamento dei formulati in seconda scansione (Figura 3.11) si osservano le T_g della resina reticolata, conformi alle specifiche richieste (T_g approssimativa di almeno 110°C) e delle transizioni esotermiche di piccola entità, associabili alla reticolazione residua della resina. Appare comunque evidente che questi sistemi appaiono decisamente più stabili a seguito di cura a bassa temperatura rispetto a tutti quelli precedentemente discussi.

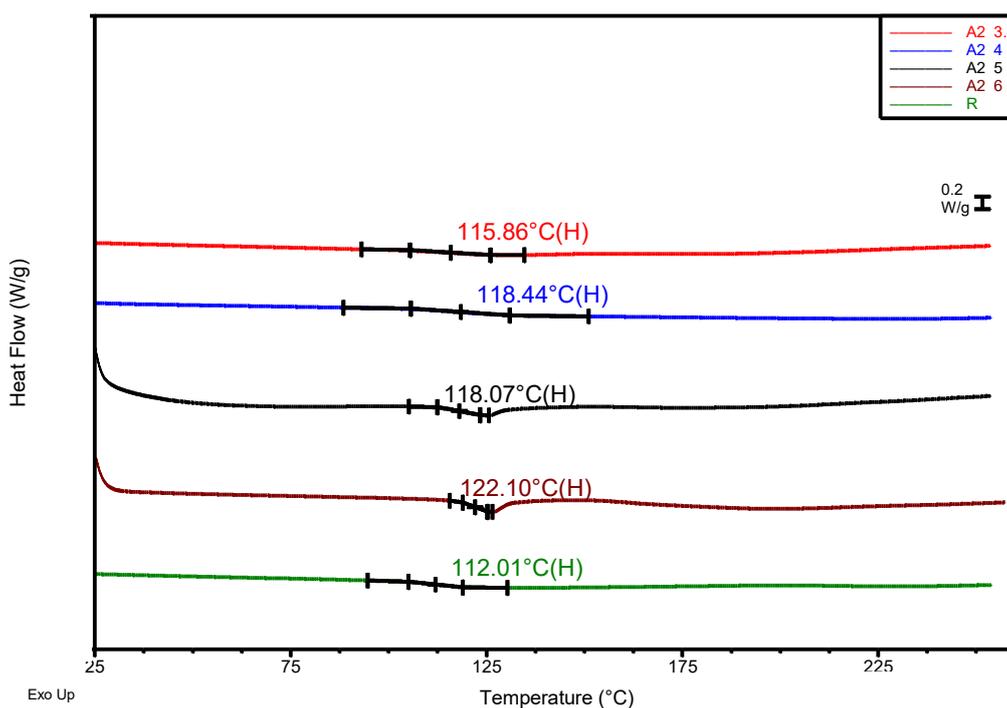


Figura 3.11-Seconda scansione per il processo di cura a 100°C per le formulazioni A2 3 (---); A2 4 (---); A2 5 (---); A2 6 (---); R (---)

Analizzando il comportamento dei quattro formulati durante il processo di cura a 130°C si osserva che il campione non sembra mostrare fenomeni esotermici significativi durante lo stadio isoterma della cura: questo suggerisce che la reticolazione della resina simile possa

essere pressochè completa già durante la fase di riscaldamento. Questo comportamento è ragionevole se si pensa alla prestazione raggiunta dalla formulazione già durante la simulazione di cura a 100°C. La prestazione raggiunta a seguito della cura simulata a 130°C è però leggermente inferiore rispetto a quanto determinato per la resina R di riferimento, come si osserva confrontando il comportamento dei formulati in secondo scan (Figura 3.12).

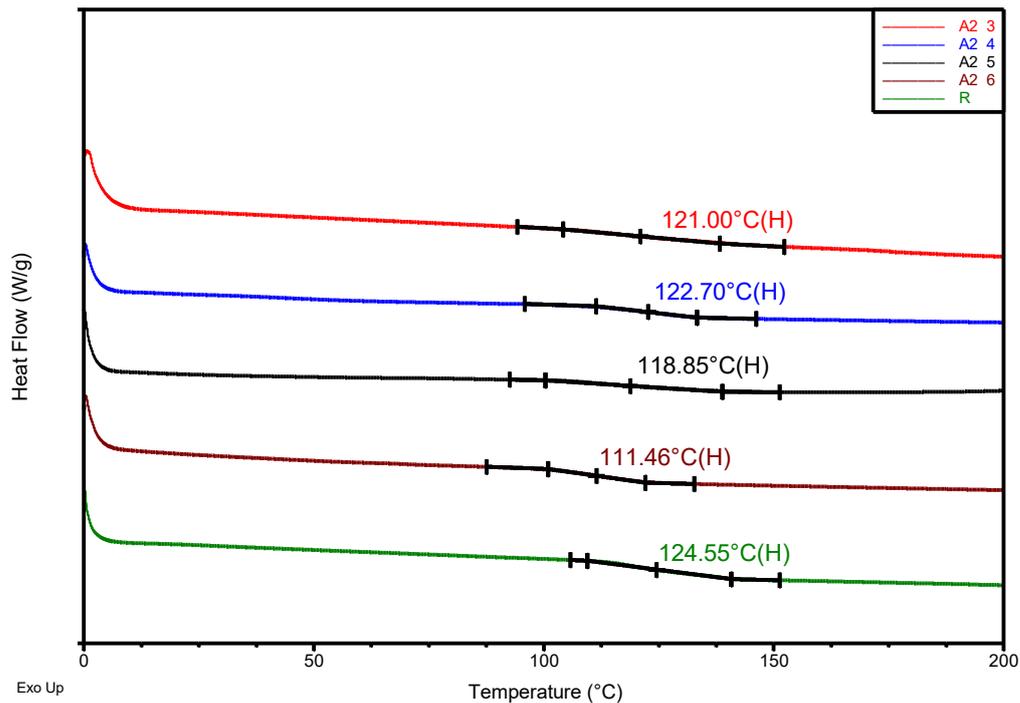


Figura 3.12-Seconda scansione per il processo di cura a 130°C per le formulazioni A1 3 (---); A1 4 (---); A1 5 (---); A1 6 (---); R (---)

Appare dunque chiaro che l'indurente A2 risulta decisamente più idoneo per quanto riguarda le cure a minore temperatura, mentre il sistema A1U è sicuramente il candidato ideale per poter soddisfare le richieste dell'azienda per resine da curare a 130°C.

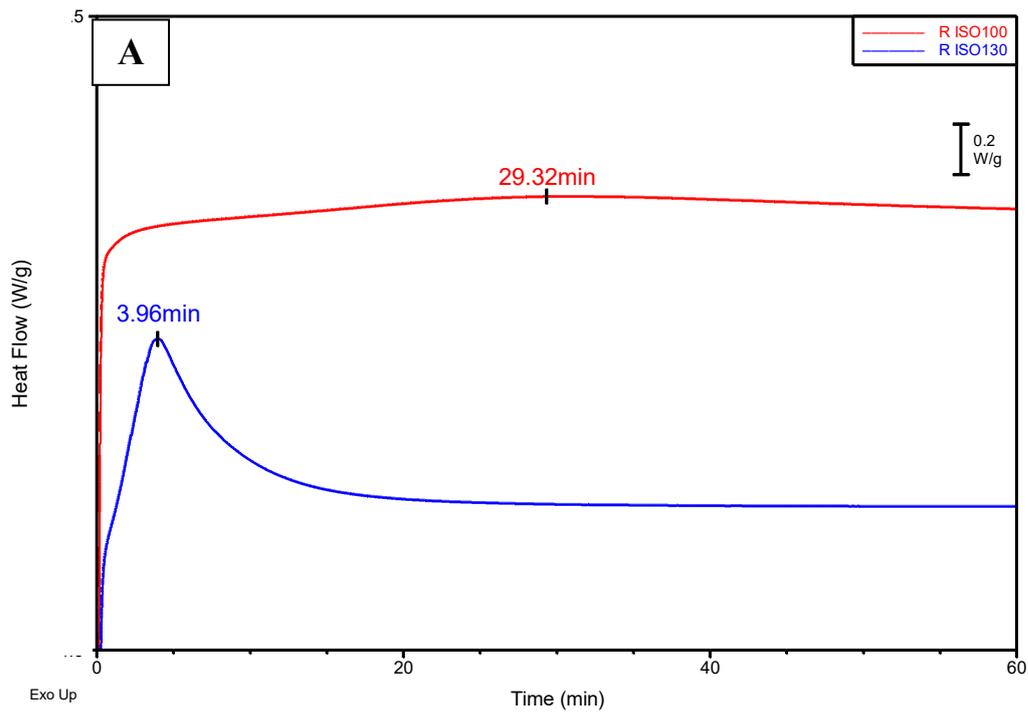
3.3 Studio della CINETICA di reticolazione delle formulazioni di resina prodotte

La possibilità di ottenere i parametri cinetici relativi alla reticolazione di una resina epossidica sta assumendo un valore sempre maggiore qualora si voglia affrontare la simulazione del processo industriale di cura di un composito tramite software dedicato.

Questi software, sempre più diffusi, permettono di stimare con buona approssimazione il comportamento reale di sistemi complessi come, ad esempio, un composito che venga curato all'interno di uno stampo dentro un'autoclave. Infatti il tipo ed il numero delle reazioni che avvengono in contemporanea e in competizione tra loro, il calore evoluto al loro avanzare, la conducibilità termica di tutti i componenti presenti (resina, rinforzo, stampo), ecc. producono durante un ciclo di cura variazioni locali di temperatura e viscosità che influenzano direttamente l'evolversi della reazione stessa e di conseguenza la qualità del composito finale. La validità di queste simulazioni sarà tanto maggiore quanto più accurati saranno i dati di partenza utilizzati. Mentre le caratteristiche termiche del rinforzo o dello stampo possono essere facilmente reperite in letteratura, è invece molto importante in caso di resine da reticolare poter avere accesso ai dati sperimentalmente ottenuti a partire dai sistemi reali. Esistono vari tipi di approcci per studiare la cinetica di reazione di una resina epossidica, ma poiché la cura della resina termoindurente è un processo esotermico, quindi libera calore, ne consegue che la tecnica DSC è uno strumento eccellente per queste prove e le condizioni isoterme rappresentano la situazione più semplice in cui condurre tali esperimenti. Benché durante le simulazioni di cura si sia lavorato in condizioni isoterme, alla luce del fatto che frequentemente le miscele iniziano a reticolare durante il lento stadio di riscaldamento richiesto dalla simulazione del lento riscaldamento dell'autoclave, è stato ritenuto opportuno procedere a prove isoterme in cui questo stadio fosse rimosso. Sono state quindi condotte prove DSC in condizione isoterma utilizzando inizialmente la temperatura di 100 e 130 °C (Figura 3.13 A e B), condizioni analoghe a quelle utilizzate industrialmente per compiere i processi di cura in autoclave. Le analisi sono state effettuate inserendo i pan contenenti i campioni nella fornace preriscaldata alla temperatura desiderata per evitare la reticolazione della resina qualora il campione fosse stato scaldato dentro la cella con conseguente sottostima del calore di reazione. Dopo essere stati mantenuti a temperatura costante per tempi differenti, da 85 minuti per le prove effettuate a 130°C fino a 720 minuti per quelle a 100°C, i campioni vengono raffreddati velocemente e sottoposti ad una scansione successiva per valutarne la T_g dopo reticolazione. Questo approccio rappresenta il primo stadio nel processo che potrà portare alla definizione dei parametri cinetici apparenti del processo di cura di ogni singola formulazione, come richiesto dall'azienda per le formulazioni più promettenti.

3.3.1 Analisi isoterme sulla formulazione industriale Resina R

Benché il fine ultimo sia quello di arrivare a definire i parametri cinetici delle diverse formulazioni, questo studio preliminare si propone più semplicemente di poter determinare i tempi di reazione delle formulazioni proposte. Questo perché una delle richieste dell'azienda è quella di poter arrivare ad ottenere prodotti cosiddetti fast-curing che possano essere utilizzati nella produzione di preimpregnati a partire delle varie formulazioni che hanno mostrato i risultati più promettenti.



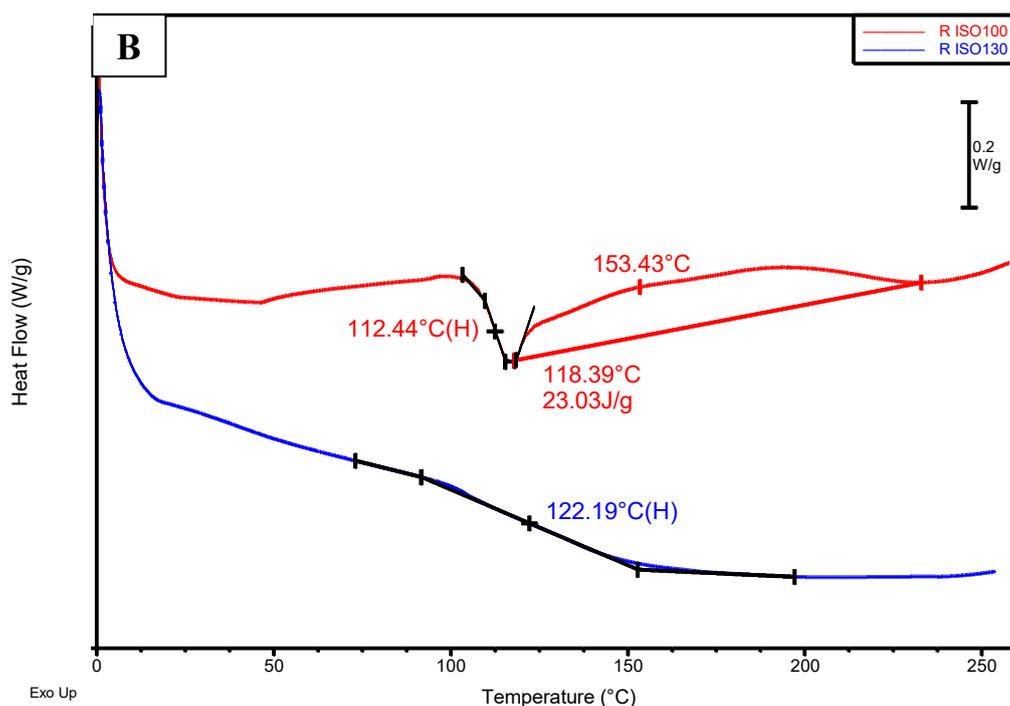


Figura 3.13-Analisi isoterma a 100 (---) e 130°C (---) per la formulazione Resina R (A) primo scan in isoterma; (B) secondo scan di riscaldamento a seguito dell'isoterma condotto alla velocità di 20°C/min

Si è quindi proceduto inizialmente allo studio del comportamento della resina R, i cui risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 3.13 e raffigurati in Figura 3.13. Come si evidenzia nelle Figure 3.13A all'aumentare della temperatura di isoterma si ha uno spostamento verso tempi più brevi sia del picco associabile alla reticolazione sia del ritorno del segnale verso la linea di base, fenomeno questo utile a identificare la conclusione del processo di reticolazione (Tabella 3.15). Da notare che il massimo del picco esotermico indica il tempo necessario a raggiungere la massima evoluzione di calore ed è quindi indicativo del tempo necessario per la massima velocità di reazione, sotto l'assunzione che il calore liberato dalla reazione del singolo gruppo epossidico che reagisce durante la reticolazione non dipenda in alcun modo dal tipo di reazione specifica che sta avvenendo ma solo dalla quantità di gruppi reagiti. Inoltre il ΔH di reazione cala al diminuire della temperatura di isoterma utilizzata (Vedi Tabella 3.15), indice del fatto che la reazione non riesce ad avanzare a causa di problemi di vetrificazione della resina.

Tabella 3.13- Risultati analisi isoterme a 100 e 130°C del campione R

Formulazione	Tipologia	T _{iso} (°C)	ΔH (J/g)	t _{picco} (min)	t _{isoterma} (min)	T _g (°C)	Reticolazione residua (J/g)
R	Isoterma	100	190	30	720	112	23
R	Isoterma	130	259	4	85	122	0

3.3.2 Analisi isoterme sulle formulazioni ottenute per modifica di R

In seguito ai poco promettenti risultati ottenuti nelle prestazioni a partire dalla formulazione industriale contenente un eccesso di accelerante, queste formulazioni non sono state studiate tramite DSC isoterma.

Formulazioni A1

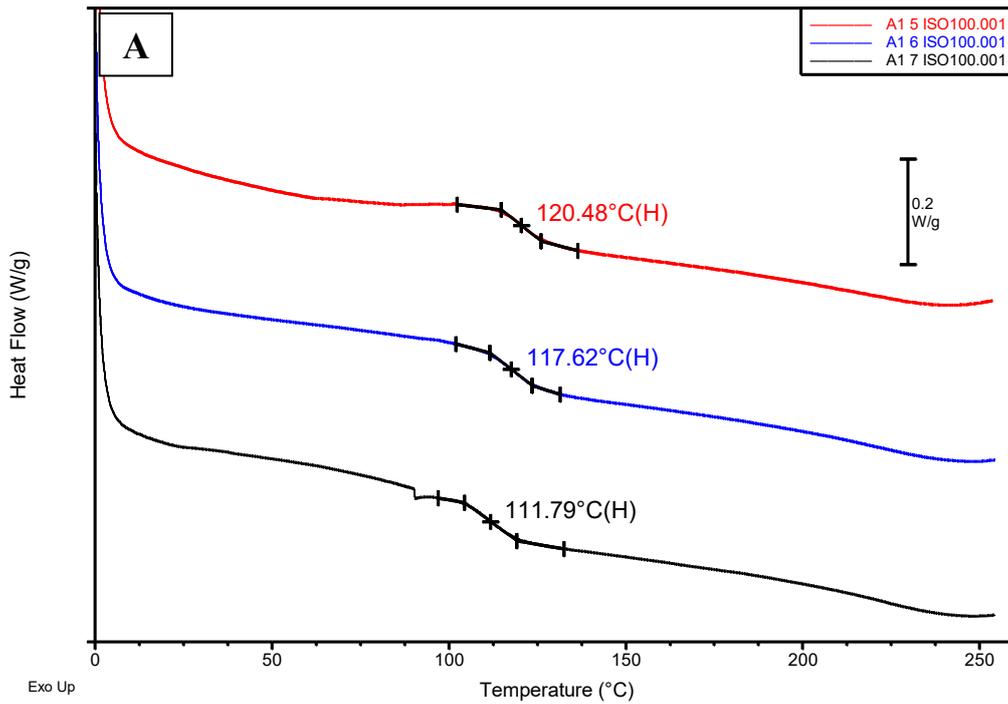
Per quanto riguarda invece le formulazioni a base di indurente A1, in analogia alle prove di simulazione di cura industriale, anche le prove di cura in condizioni isoterme sono state effettuate solo su candidati selezionati, vale a dire A1 4, A1 5, A1 6 applicando le stesse condizioni precedentemente descritte (campione inserito in fornace preriscaldata a 100°C o 130°C). A causa dei fenomeni di rilassamento entalpico molto pronunciati, soprattutto nel caso delle prove a 100°C, una accurata misura della T_g è stata difficoltosa. L'applicazione di una ulteriore scansione di riscaldamento volta a eliminare il fenomeno, provoca comunque un effetto di post-cura alterando il valore della transizione.

Tabella 3.14 – Risultati analisi isoterme a 100 °C per formulazioni A1 5, A1 6, A1 7

Formulazioni	Tipologia	ΔH (J/g)	t_{isoterma} (min)	t_{picco} (min)	T_g (°C)	Reticolazione residua (J/g)
A1 5	ISO100	267	720	122,5	120	29
	ISO130	251	85	1	129	/
A1 6	ISO100	269	720	109	118	34
	ISO130	259	85	1	137	/
A1 7	ISO100	270	720	89,5	112	45
	ISO130	277	85	1	135	/

I risultati riportati in Tabella 3.14 mettono in evidenza come per le isoterme condotte a 100°C vi sia una stretta dipendenza tra tempo di reticolazione e percentuale di indurente presente. Benchè non ci sia una forte differenza nell'entalpia di reazione in queste circostanze, grazie anche all'elevato tempo di reazione applicato (720 minuti), il calore di reticolazione residuo osservato nel riscaldamento successivo aumenta comunque all'aumentare della rapidità della reazione e conseguentemente il valore della T_g della resina reticolata cala (Figura 3.14A). Questa prova dimostra che la resina a 100°C potrebbe raggiungere buone prestazioni, ma i tempi richiesti perché questo avvenga quando reticolata a basse temperature non sono compatibili con processi industriali e la richiesta di prodotti "fast-curing" che è uno dei requisiti richiesti. Tuttavia, esaminando invece i dati in Tabella 3.14 per l'analogo processo a 130°C, i dati appaiono invece estremamente

promettenti: il tempo richiesto per raggiungere il massimo del calore evoluto è nell'ordine di 1 minuto, minore di quanto osservato per la resina R, e il formulato reticolato presenta in seconda scansione (Figura 3.14B) un sensibile incremento della T_g senza questa volta la presenza di calore residuo in rampa. Questo risultato garantirebbe l'ottenimento di manufatti con proprietà migliori specialmente se paragonati a quelli della resina R attualmente utilizzata.



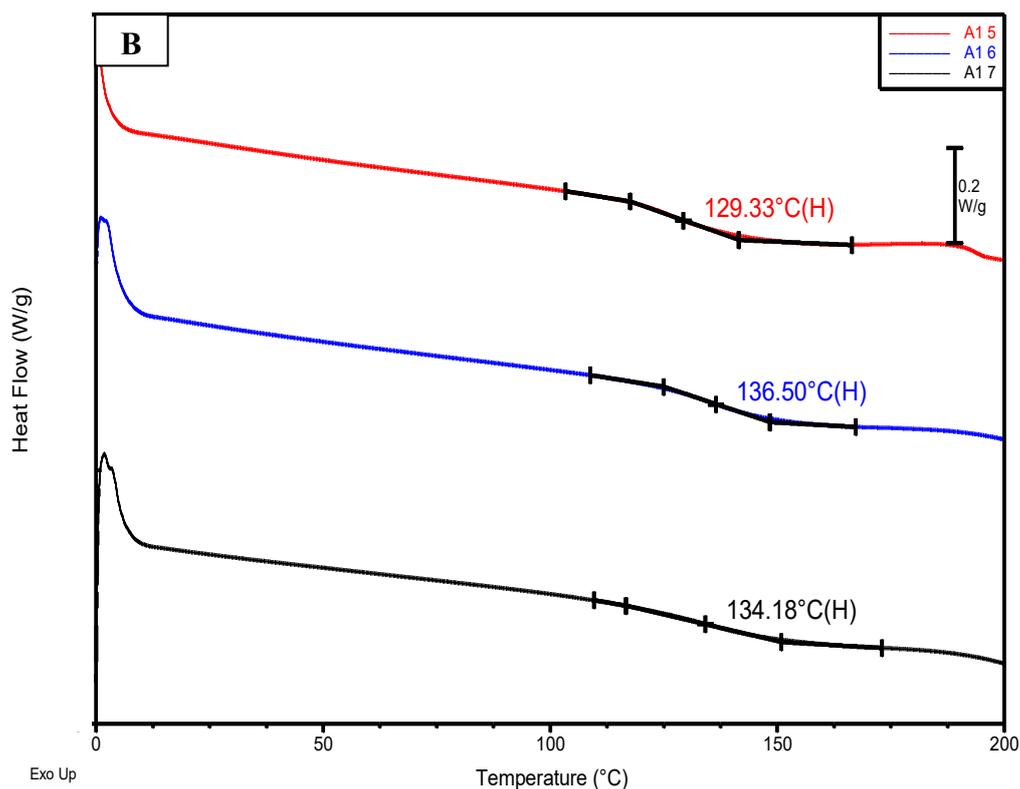


Figura 3.14- Termogramma DSC relativo al riscaldamento successivo alla isoterma a 100 °C (A) e 130°C (B) per le formulazioni A1 5 (---); A1 6 (---); A1 7 (---)

Formulazioni A1U

L'aggiunta dell'accelerante U potrebbe quindi avere un effetto significativo sui tempi di reazione dei formulati A1, anche per temperature di cura minori di 130. L'analisi delle reticolazioni isoterme in queste condizioni è quindi riassunta in Tabella 3.15.

Tabella 3.15 – Risultati analisi ISO100 e ISO130 per formulazioni A1U

Formulazione	Tipologia	T _{iso} (°C)	ΔH (J/g)	t _{isoterma} (min)	t _{picco} (min)	T _g (°C)	Reticolazione residua (J/g)
A1U 5-2	Isoterma	100	188	720	53	95	74
	Isoterma	130	227	85	1	132	9
A1U 5-3	Isoterma	100	205	720	44	108	69
	Isoterma	130	243	85	1	135	11
A1U 5-5	Isoterma	100	245	720	48	109	60
	Isoterma	130	266	85	1	136	20

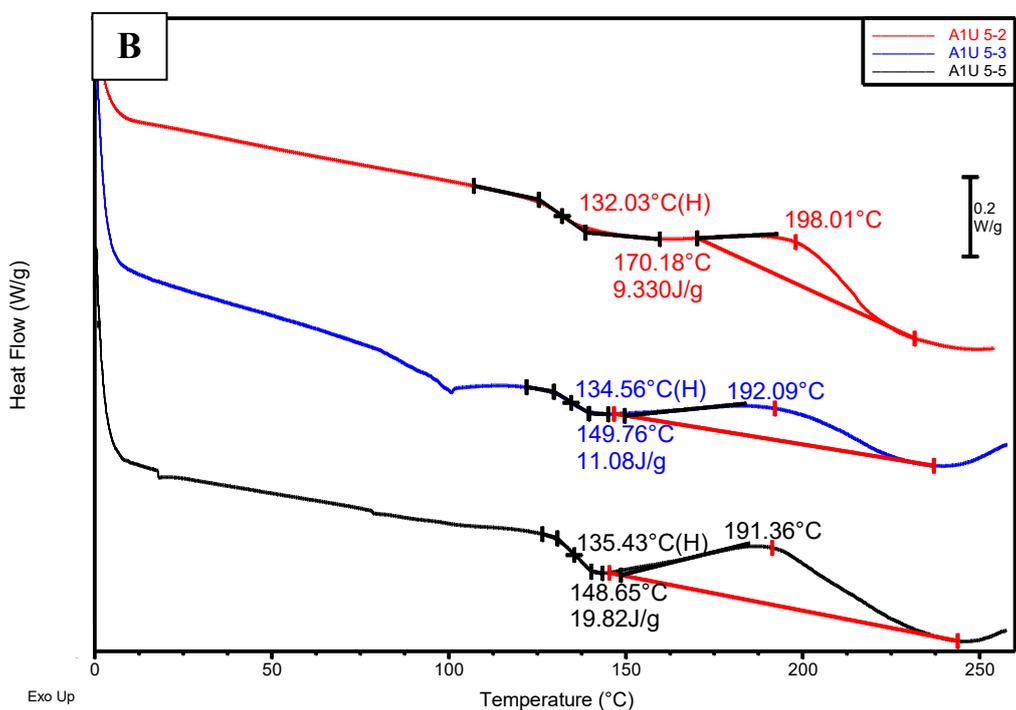
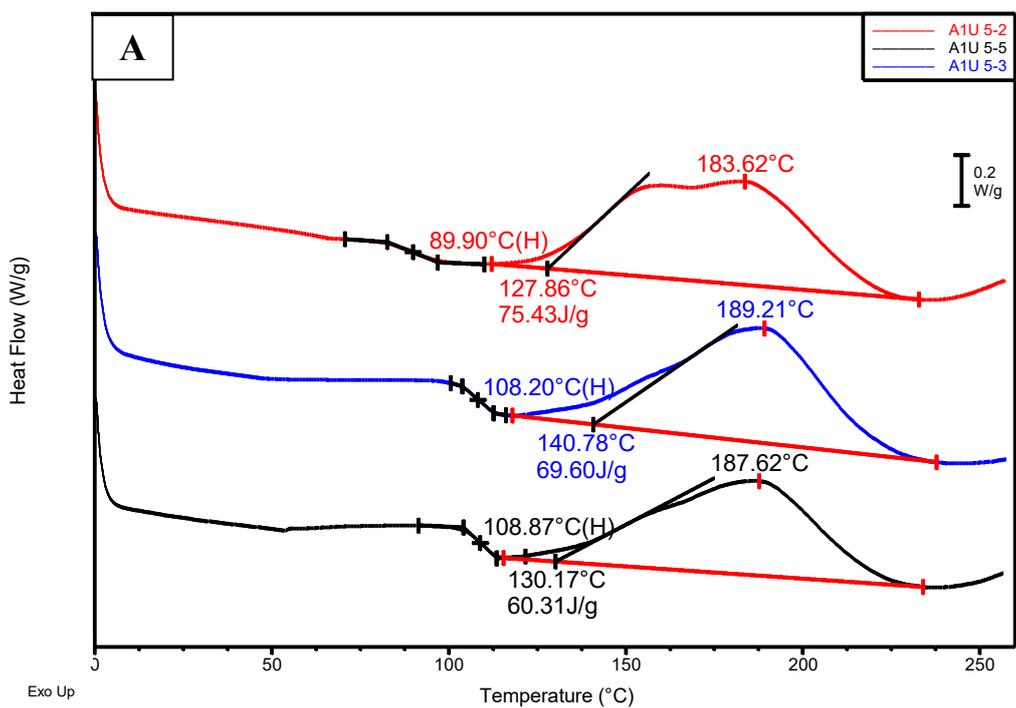
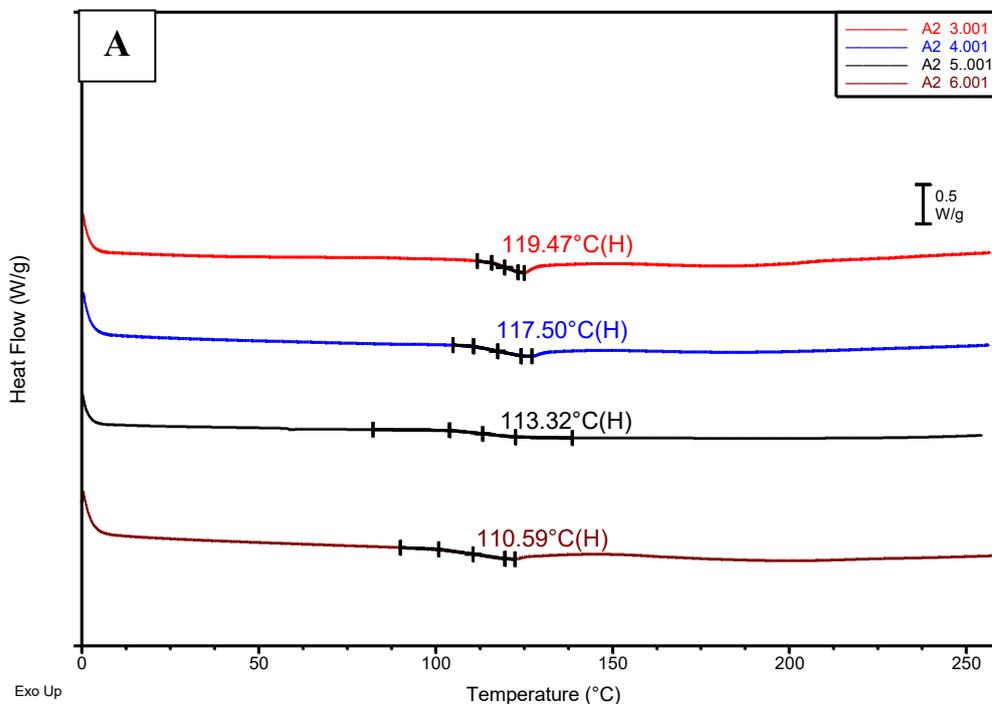


Figura 3.15- Termogramma DSC relativo al riscaldamento successivo alla isoterma a 100 °C (A) e 130°C per le formulazioni A1U 5-2 (---); A1U 5-3 (---); A1U 5-5 (---)

Benchè l'aggiunta dell'accelerante U porti ad una notevole riduzione del tempo richiesto a raggiungere il massimo del picco di esotermia, i tempi misurati que i sistemi AIU restano comunque maggiori rispetto a quanto osservato per la formulazione industriale R e di conseguenza queste formulazioni non hanno risolto il problema della rapidità della cura a 100°C, pur portando, per i contenuti più alti di U, a T_g simili a quelle osservate per la resina R in analoghe condizioni (Figura 3.15 A). Questo ultimo dato conferma ancora di più come l'indurente A1 non sia adatto per processi di cura condotti a questa temperatura, ma sia invece ottimale per processi a 130°C visti sia gli alti valori di T_g , che i bassi tempi di reticolazione. In questo caso si può osservare addirittura una accelerazione tale della reazione che porta alla vetrificazione del sistema anche a 130°C (Figura 3.15B).

Formulazioni A2

Le formulazioni che sono state selezionate per le analisi in isoterma a 100 e 130°C sono state quelle contenenti rispettivamente 3, 4, 5, 6% di A2. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.16.



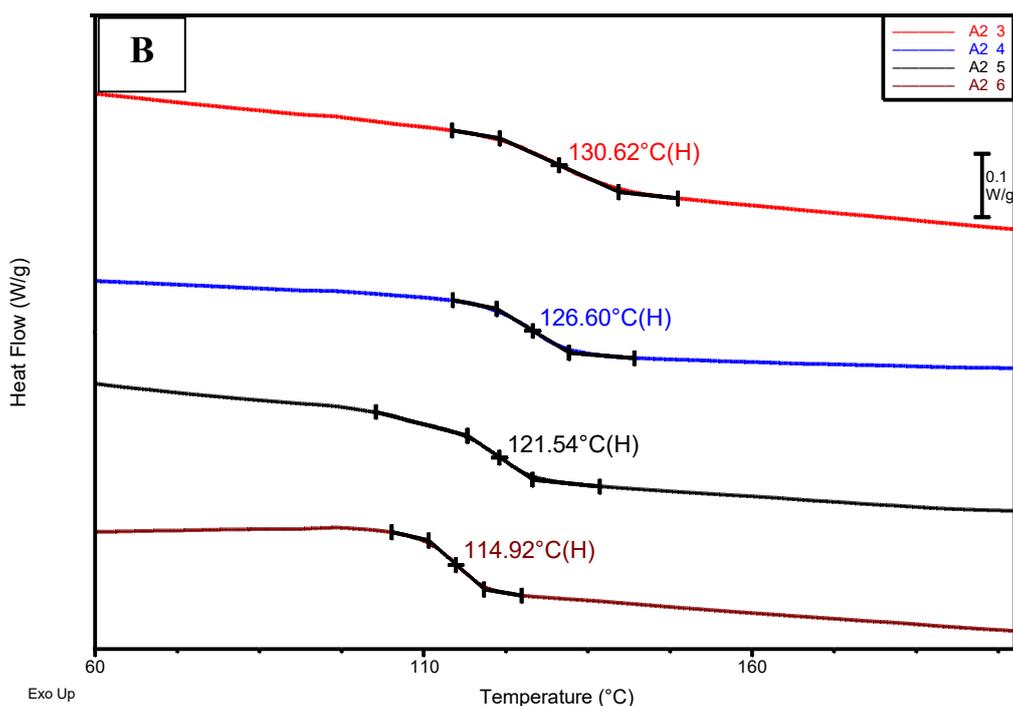


Figura 3.216- Termogramma DSC relativo al riscaldamento successivo alla isoterma a 100 °C (A) e 130°C A2 3 (---); A2 4 (---); A2 5 (---); A2 6 (---)

Tabella 3.16- Risultati analisi in isoterma a 100 e 130°C per le formulazioni A2

Formulazione	Tipologia	T _{iso} (°C)	ΔH (J/g)	t _{isoterma} (min)	t _{picco} (min)	T _g (°C)	Calore residuo (J/g)
A2 3	Isoterma	100	195	720	13	119	17
		130	235	85	2	131	/
A2 4	Isoterma	100	214	720	12	118	18
		130	238	85	2	127	/
A2 5	Isoterma	100	219	720	12	113	24
		130	251	85	2	122	/
A2 6	Isoterma	100	232	720	10	111	26
		130	270	85	2	115	/

La Tabella 3.21 mette in evidenza come per l'isoterma condotta a 100°C il tempo per raggiungere il massimo del picco di esoterma, sia decisamente ridotto rispetto a tutte le formulazioni precedentemente analizzate, compresa la formulazione di attuale uso industriale R. Tale diminuzione è tendenzialmente più consistente per quantitativi di A2 crescenti. Un'altra osservazione di notevole rilevanza è il fatto che tutte le T_g misurate siano in linea, se non addirittura maggiori, rispetto a quella rilevata per la resina R curata in analoghe circostanze. Si osserva anche un'una leggera influenza dalla percentuale di A2 sulla posizione della transizione vetrosa (Figura 3.16A), che cala all'aumentare

dell'indurente/accelerante. Probabilmente l'eccessiva aggiunta dell'accelerante porta alla vetrificazione del sistema in tempi più brevi, non consentendo un aumento della reticolazione con conseguente innalzamento della T_g . Questo è confermato anche dalla piccola esoterma residua che aumenta all'aumentare di A2.

Nelle analisi isoterme condotte a 130°C , riportate in Figura 3.24 A-B, è possibile osservare che, anche in questo caso, i tempi di reticolazione sono decisamente bassi e inferiori alla formulazione R, benché leggermente maggiori rispetto alle serie A1 e A1U, mentre le T_g ottenute, benché perfettamente in linea con quelle della resina industriale R, non migliorano ciò che si ottiene con le formulazioni contenenti A1.

4 CONCLUSIONI

In questo lavoro di Tesi sono state preparate diverse formulazioni di resine epossidiche da utilizzare in preimpregnati (*pre-pregs*) per la produzione di compositi rinforzati in fibra di carbonio. Le modifiche della formulazione prese in esame durante il presente lavoro si sono incentrate sulla variazione del sistema indurente utilizzato, modificando l'indurente o aggiungendo accelerante al formulato. Al fine di valutare il comportamento dei formulati sono state test di reticolazione delle miscele in DSC, sia in condizioni di riscaldamento controllato, che in isoterma. Si sono anche applicate condizioni che possano rappresentare le temperature applicate in un ciclo di cura industriale.

In primo luogo è stata caratterizzata la formulazione attualmente in uso industrialmente che è stata poi utilizzata come termine di comparazione delle prestazioni delle formulazioni modificate.

Alla luce dei risultati ottenuti è stato possibile osservare che l'aggiunta di quantitativi maggiori dell'accelerante U, già parte della formulazione industriale R, non porta a miglioramenti significativi della formulazione sia in termini di T_g raggiunta che di velocità di reazione.

Un secondo tentativo condotto sostituendo completamente il sistema indurente della resina R, composto da un indurente A e da un accelerante U, con il componente A1, in grado di esplicare la funzione sia di indurente che di accelerante ha portato ad un primo vantaggio di rendere più semplice la miscelazione delle componenti senza che fosse necessario preriscaldarle a 70°C. La formulazione contenete A1 porta ad innalzare notevolmente il valore di T_g nei processi di cura a 130°C, rallentando però il processo di reticolazione e non rendendo di fatto utilizzabili tali materiali per sistemi pre-preg "fast curing". Nemmeno l'aggiunta dell'accelerante U usato per la resina R riesce migliorare la rapidità di reazione di tale sistema, benché permetta di raggiungere i più elevati valori di T_g osservati. In conclusione il sistema A1U mostra ottimi risultati in termini di reticolazioni ad elevate temperature al fine di ottenere l'innalzamento della transizione vetrosa.

Visti gli insoddisfacenti risultati per i processi di cura a 100°C, si è testato l'indurente A2, anch'esso in grado di compiere un'azione di indurente ed accelerante, che ha portato in assoluto ai migliori risultati in termini di velocità di reazione a bassa temperatura, con prestazioni superiori rispetto a tutti i sistemi analizzati precedentemente e con T_g uguali, se non migliori, rispetto alla resina di riferimento.

Questo lavoro, che si propone come punto di partenza in una più ampia prospettiva di sviluppo di prodotto innovativi, ho dunque portato a identificare due sistemi, A1U e A2, che offrono buone prospettive per ottenere preimpregnati *fast-curing* sia a bassa che ad alta temperatura con T_g uguali, se non migliori, rispetto alla resina attualmente utilizzata. Tali formulazioni saranno ulteriormente investigate in futuro per valutarne le proprietà meccaniche e la stabilità nel tempo. I migliori candidati dovranno essere poi utilizzati per produrre campionature di prova di preimpregnato di cui sarà valutata l'effettiva *shelf life* e le caratteristiche finali a seguito di cura in autoclave.

5 PARTE SPERIMENTALE

5.1 Reagenti e materiali

La miscela di prepolimeri epossidici (PE), gli indurenti A1, A2 e l'accelerante U sono stati conservati a temperatura ambiente.

L'indurente A è stato conservato in frigorifero a una temperatura tra i 4-6 °C. Prima di ogni utilizzo è stata lasciata in stufa per circa due ore a 70°C.

Tutti i materiali utilizzati nel presente lavoro di Tesi sono stati gentilmente forniti da Reglass srl e, per ragioni di segretezza, non sono riportati i loro nomi commerciali.

5.2 Strumenti e metodi

- *Le analisi termogravimetriche* (TGA) sono state eseguite con uno strumento TA Instruments modello SDT-Q600. Le misure sono state effettuate tutte in crogioli di platino con una quantità di campione di circa 30 mg. La rampa di riscaldamento utilizzata è stata di 10 °C/min da temperatura ambiente fino a 600°C sotto flusso di azoto (100ml/min) seguita da uno stadio in isoterma di 15 minuti in aria (100ml/min).

- *Le analisi calorimetriche* sono state condotte con un calorimetro differenziale a scansione (DSC) modulato TA Instruments Q2000 collegato a un sistema di raffreddamento RCS. Lo strumento è calibrato periodicamente con standard di Indio purissimo. Tutte le misure sono state effettuate utilizzando crogioli di alluminio con chiusura ermetica contenenti circa 2,50-5,00 mg di campione.

Sono state eseguite analisi in condizioni dinamiche, isoterme ed è anche stato simulato il processo di cura utilizzato industrialmente.

Le analisi dinamiche consistono in un primo ciclo di riscaldamento, eseguito a velocità differenti 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min partendo da -70°C e arrivando a una temperatura massima di 260°C, un raffreddamento veloce da 260 a 0°C (*quench cooling*) e infine un riscaldamento con velocità di 20°C/min fino a 260°C.

Sono stati simulati dei processi di cura industriale a 100°C e 130°C. Per il primo si è compiuto inizialmente un riscaldamento controllato a 0,67°C/min da 40°C fino a 100°C e in seguito si è mantenuto il campione a temperatura costante per 330 minuti. Successivamente è stato eseguito un raffreddamento controllato a 0,83°C/min fino a 25°C e si è proceduto con un riscaldamento alla velocità di 20°C/min fino a 260°C. Una volta raggiunta tale temperatura il campione è stato sottoposto all'ultimo ciclo termico con raffreddamento rapido fino a 0°C e riscaldamento finale a 20°C/min fino a 260°C.

Il processo di cura a 130°C è stato invece compiuto riscaldando il campione da 40°C a 130°C ad una velocità di 0,75°C/min. È stata in seguito compiuta un'isoterma a tale temperatura per 180 minuti prima di compiere un raffreddamento veloce fino a 0°C e un ulteriore riscaldamento finale fino a 260°C con una velocità questa volta di 20°C/min. Infine è stato eseguito un ulteriore rapido raffreddamento fino a 0°C prima del riscaldamento finale fino a 260°C con velocità di 20°C/min.

Le analisi isoterme sono state effettuate inserendo i pan contenenti i campioni nella fornace preriscaldata alla temperatura desiderata Tiso (Tiso= 100 e 130°C) e mantenuti a temperatura costante per tempi differenti, da 30 minuti per le temperature più alte fino a 80 minuti per quelle più basse. Successivamente il campione è stato raffreddato velocemente a 0°C e riscaldato ad una velocità di 20°C/min fino a 260°C, nuovamente raffreddato velocemente a 0°C e infine riscaldato 20°C/min fino a 260°C.

5.3 Preparazione campioni

5.3.1 Preparazione formulati R e R+U

Le formulazioni “R” e “R+U” contenenti indurente A e accelerante U sono state preparate pesando i componenti in vials da 20 ml dotati di tappo a vite in quantità variabile tra i 5-10 g mantenendo costante la percentuale di A e variando invece la quantità di U in un intervallo compreso tra il 50% e il 150% in più rispetto al peso iniziale della formulazione R come riportato nella tabella 5.1. L'indurente A, prima di essere pesato, è stato lasciato in stufa a una temperatura di circa 70°C per circa due ore al fine di permetterne una più agevole manipolazione. Ogni formulato di resina è stato mescolato manualmente mediante l'uso di bacchette di vetro per almeno 10 minuti in modo da creare una miscela quanto più omogenea. Prima di essere posti in frigorifero a una temperatura compresa tra i 4-6 °C in tutti i vials è stato insufflato azoto.

Tabella 5.1 - Formulati di resina R+U

Formulazione	Accelerante U addizionale* (%)
R+U0,5	+50
R+U1	+100
R+U1,5	+150

5.3.2 Preparazione formulati A1

Le formulazioni “A1” contenenti l’accelerante A1 sono state preparate pesando i componenti in vials da 20 ml dotati di tappo a vite in quantità variabile tra i 5-10 g variando la quantità di A1 in un intervallo compreso tra il 3-10% wt/wt come riportato nella tabella 5.2. Ogni formulato di resina è stato mescolato manualmente mediante l’uso di bacchette di vetro per almeno 10 minuti in modo da creare una miscela quanto più omogenea. Prima di essere posti in frigorifero a una temperatura compresa tra i 4-6 °C in tutti i vials è stato insufflato azoto.

Tabella 5.2- Formulati di resina R con A1

Formulato	Resina (% wt/wt)	A1 (% wt/wt)
A1 3	97	3
A1 4	96	4
A1 5,4	94,6	5,4
A1 6	94	6
A1 7	93	7
A1 10	90	10

5.3.3 Preparazione formulati A1U con A1 e U

Le formulazioni “A1U” contenenti l’indurente A1 e l’accelerante U sono state preparate pesando i componenti in vials da 20 ml dotati di tappo a vite in quantità variabile tra i 5-10 g mantenendo costante la percentuale di A1 (5% wt/wt) e variando la percentuale di U in un intervallo compreso tra il 2 e il 5% wt/wt come riportato nella tabella 5.3. Ogni formulato di resina è stato mescolato manualmente mediante l’uso di bacchette di vetro per almeno 10 minuti in modo da creare una miscela quanto più omogenea. Prima di essere posti in frigorifero a una temperatura compresa tra i 4-6 °C in tutti i vials è stato insufflato azoto.

Tabella 5.3- Formulati di resina R con A1 e U

Formulato	Resina (% wt/wt)	U (% wt/wt)	A1 (% wt/wt)
A1U 5-2	93	2	5
A1U 5-3	92	3	5
A1U 5-5	90	5	5

5.3.4 Preparazione formulati A2

Le formulazioni “A2” contenenti l’accelerante A2 sono state preparate pesando i componenti in vials da 20 ml dotati di tappo a vite in quantità variabile tra i 5-10 g variando la quantità di A2 in un intervallo compreso tra l’1-10% wt/wt come riportato nella tabella 5.4. Ogni formulato di resina è stato mescolato manualmente mediante l’uso di bacchette di vetro per almeno 10 minuti in modo da creare una miscela quanto più omogenea. Prima di essere posti in frigorifero a una temperatura compresa tra i 4-6 °C in tutti i vials è stato insufflato azoto.

Tabella 5.4- Formulati di resina R con A2

Formulato	Resina (% wt/wt)	A2 (% wt/wt)
A2 1	99	1
A2 2	98	2
A2 2,5	97,5	2,5
A2 3	97	3
A2 3,5	96,5	3,5
A2 4	96	4
A2 4,5	95,5	4,5
A2 5	95	5
A2 5,5	94,5	5,5
A2 6	94	6
A2 7	93	7
A2 10	90	10

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Clarke, “Normal Bone Anatomy and Physiology,” *Clin. J. Am. Soc. Nephrol.*, vol. 3, pp. 131–139, 2008.
- [2] D. W. Chalmers, “The Potential for the Use of Composite Materials in Marine Structures,” *Mar. Struct.*, vol. 7, pp. 441–456, 1994.
- [3] P.K. Mallick, *Fiber-Reinforced composites*, 3rd ed. 2007.
- [4] S. L. Agius, K. J. C. Magniez, and B. L. Fox, “Cure behaviour and void development within rapidly cured out-of-autoclave composites,” *Compos. Part B*, vol. 47, pp. 230–237, 2013.
- [5] S. Gorsse and D. B. Miracle, “Mechanical properties of Ti-6Al-4V / TiB composites with randomly oriented and aligned TiB reinforcements,” vol. 51, pp. 2427–2442, 2003.
- [6] S. Li and C. Chao, “Effects of Carbon Fiber / Al Interface on Mechanical Properties of Carbon-Fiber-Reinforced Aluminum-Matrix Composites,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 35, no. July, pp. 2153–2160, 2004.
- [7] L. C. Hollaway, “The evolution of and the way forward for advanced polymer composites in the civil infrastructure,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 17, pp. 365–378, 2003.
- [8] D. W. J. Ban, S. Lu, Y. Chunche, “Properties of Epoxy Resins Modified with Liquid Crystalline Polyurethane,” *Iran. Polym. J.*, vol. 19, pp. 669–678, 2010.
- [9] N. A. Galledari, M. H. Beheshty, and M. Barmar, “Effect of NBR on Epoxy / Glass Prepregs Properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 123, pp. 1597–1603, 2012.
- [10] P. Gupta and M. Bajpai, “Development of Siliconized Epoxy Resins and Their Application as Anticorrosive Coatings,” *Adv. Chem. Eng. Sci.*, vol. 1, pp. 133–139, 2011.
- [11] V. G. Laslo, “United States Patent,” 1973.
- [12] K. Liu, S. Lu, and S. Li, “Mechanical and thermal properties of POSS-g-GO reinforced epoxy composites,” *Iran. Polym. J.*, vol. 21, pp. 497–503, 2012.
- [13] G. Wisanrakkit, J. K. Gillham, and P. M. Program, “The Glass Transition Temperature (T_g) as an Index of Chemical Conversion for a High-T_g, Amine/Epoxy System : Chemical and Diffusion-Controlled Reaction Kinetics,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 41, pp. 2885–2929, 1990.
- [14] P. V Reddy, S. Samuelson, N. M. N. Gowda, and D. N. Sathyanarayana,

- “Benzimidazole Derivatives and their Complexes as Accelerators for Curing of Epoxy Resin,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, pp. 2101–2106, 2008.
- [15] P. V Reddy, R. Thiagarajan, M. C. Ratra, and N. M. N. Gowda, “Transition Metal Chelates as Accelerators for Epoxy Resin Systems-Studies with Cobalt (III) Acetylacetonate,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 41, pp. 319–328, 1990.
- [16] N. M. N. G. P. V. REDDY, “Acetylacetonates of Nickel(II) and Copper(II) as Accelerators for the Epoxy Resin System,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 53, pp. 1307–1314, 1994.
- [17] S. S. Alvarado and J. Ram, “Cure Behavior and Kinetic Study of Diglycidyl Ether of Bisphenol A With a Tertiary Amine Salt by Differential Scanning Calorimetry,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 1, pp. 1–9, 2017.
- [18] J. Galy, A. Sabra, J. Pascault, and M. Macromoleculaires, “Characterization of Epoxy Thermosetting Systems by Differential Scanning Calorimetry,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 26, pp. 1513–1520, 1986.
- [19] S. G. Hong, T. C. Wang, and C. M. Hong, “Investigation of primers reducing the pink-ring formation in multilayer printed circuit boards,” *Die Angew. Makromol. Chemie*, vol. 231, pp. 91–108, 1995.
- [20] C. Lianxi, T. Hua, and L. I. U. Quanwen, “Curing Reaction Kinetics of Epoxy Resin Using Dicyandiamide Modified by Aromatic Amines,” *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.*, vol. 12, pp. 1105–1108, 2007.
- [21] J. K. G. N.S. Schneider, “TBA Studies of Prepreg Curing Behavior,” *Polym. Compos.*, vol. 1, pp. 97–102, 1980.
- [22] T. F. Saunders, M. F. Levy, and J. F. Serino, “Mechanism of the Tertiary Amine-Catalyzed Dicyandiamide Cure of Epoxy Resins,” *J. Polym. Sci. Part A-1*, vol. 5, pp. 1609–1617, 1967.
- [23] G. Ellson, M. Di Prima, and T. Ware, “Curing kinetics and thermomechanical properties of latent epoxy / carbon fiber composites,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 139, pp. 1–12, 2015.
- [24] N. Poisson, A. Maazouz, H. Sautereau, M. Taha, and X. Gambert, “Curing of Dicyandiamide Epoxy Resins Accelerated with Substituted Ureas,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, pp. 2487–2497, 1998.
- [25] M. Hayaty and H. Honarkar, “Curing behavior of dicyandiamide / epoxy resin system using different accelerators,” *Iran. Polym. J.*, vol. 22, pp. 591–598, 2013.
- [26] T. Cuthner and B. Hammer, “Curing of Epoxy Resins with Dicyandiamide and

- Urones,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 50, pp. 1453–1469, 1993.
- [27] S. Hong and C. Wu, “DSC And FTIR Analyses of the Curing Behaviour of Epoxy / Dicy / Solvent Systems on Hermetic Specimens,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 59, pp. 711–719, 2000.
- [28] A. Pfitzmann, K. Schlothauel, M. Fedtke, T. H. Merseburg, and C. Physik, “Epoxy resin curing by dicyandiamide using model compounds,” *Polym. Bull.*, vol. 27, pp. 59–66, 1991.
- [29] T. Characterization and T. Analysis, “Thermal Characterization of Polymeric Materials,” *Thermochim. Acta*, vol. 60, pp. 119–120, 1983.
- [30] S. Corezzi, D. Fioretto, G. Santucci, and J. M. Kenny, “Modeling diffusion-control in the cure kinetics of epoxy-amine thermoset resins : An approach based on configurational entropy,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, pp. 5833–5845, 2010.
- [31] S. M. J. Malek, “A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin,” *Thermochim. Acta*, vol. 228, pp. 47–60, 1993.
- [32] J. M. Barton, *The Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) to the Study of Epoxy Resin Curing Reactions*. 1985.
- [33] M. Ghaemy, M. Barghamadi, and H. Behmadi, “Cure Kinetics of Epoxy Resin and Aromatic Diamines,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, no. May, pp. 1049–1056, 2004.
- [34] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, and H. Kambe, “Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. Curing Reaction of Epoxides with Amines,” *J. Appl. Polym. Sci. Part A-1*, vol. 8, pp. 1357–1372, 1970.
- [35] L. F. Yang, K. D. Yao, and W. Koh, “Kinetics Analysis of the Curing Reaction of Fast Cure Epoxy Prepregs,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 73, pp. 1501–1508, 1999.
- [36] C. Jubsilp, K. Punson, T. Takeichi, and S. Rimdusit, “Curing kinetics of Benzoxazine- epoxy copolymer investigated by non – isothermal differential scanning calorimetry,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, pp. 918–924, 2010.
- [37] I. F. M. Kracalik, L. Pospisil, M. Slouf, J. Mikesova, A. Sikora, J. Simonik, “Effect of Glass Fibers on Rheology, Thermal and Mechanical Properties of Recycled PET,” *Polym. Compos.*, vol. 1, pp. 915–922, 2008.
- [38] M. M. Rueda, R. Fulchiron, G. Martin, and P. Cassagnau, “Short-Glass Fibers dispersed in Polypropylene: from Particle Characterization to Linear and non-linear Viscoelasticity of Highly Filled Composites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 1, 2017.
- [39] P. R. Smith and F. H. Froes, “Developments in Titanium Metal Matrix Composites,” *J. Met.*, vol. 1, pp. 19–26, 1984.

- [40] P. Hidnert, “Thermal expansion of artificial graphite and carbon,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*, vol. 1, pp. 37–55, 1934.
- [41] R. C. Houtz, “‘Orlon’ Acrylic Fiber : Chemistry and Properties,” *Text. Res. J.*, vol. 1, pp. 786–801, 2015.
- [42] R. J. Diefendorf and Tokarsky, “High-Performance Carbon Fibers,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 15, pp. 150–159, 1975.
- [43] E. G. L.W. Daves, R.J. Day, D. Bond, A. Nesbitt, J. Ellis, “Effect of cure cycle heat transfer rates on the physical and mechanical properties of an epoxy matrix composite,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, pp. 1892–1899, 2007.
- [44] L. K. Grunenfelder and S. R. Nutt, “Void formation in composite prepregs – Effect of dissolved moisture,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, pp. 2304–2309, 2010.
- [45] C. Nightingale and R. J. Day, “Flexural and interlaminar shear strength properties of carbon fibre/epoxy composites cured thermally and with microwave radiation,” *Compos. Part A*, vol. 33, pp. 1021–1030, 2002.
- [46] T. L. V. Taneli, D. Oisik, “A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites,” *J. Clean. Prod.*, vol. 149, pp. 582–596, 2017.
- [47] J.V. Noyes, “Composites in the construction of the Lear Fan 2100 aircraft,” *Composites*, vol. 14, pp. 129–139, 1983.
- [48] N. Anh, J. Woo, T. Phuong, and N. Le, “A fully automated framework for helicopter rotor blades design and analysis including aerodynamics , structure , and manufacturing,” *Chinese J. Aeronaut.*, vol. 29, no. 6, pp. 1602–1617, 2016.
- [49] C. González, J. J. Vilatela, J. M. Molina-aldareguía, C. S. Lopes, and J. Llorca, “Structural composites for multifunctional applications : Current challenges and future trends,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 89, pp. 194–251, 2017.
- [50] H. Bansemir and O. Haider, “Fibre composite structures for space applications- recent and future developments,” *Cryogenics (Guildf)*, vol. 38, pp. 51–59, 1998.
- [51] P. W. A. Abusafieh, D. Federico, S. Connell, J. Cohen, *Dimension stability of CFRP for Space Based Reflectors*, vol. 1. 1979.
- [52] D. Zhengchun, Z. Mengrui, W. Zhiguo, and Y. Jianguo, “Design and application of composite platform with extreme low thermal deformation for satellite,” *Compos. Struct.*, vol. 152, pp. 693–703, 2016.
- [53] C. S. Smith, “Design of Submersible Pressure Hulls in Composite Materials,” *Mar. Struct.*, vol. 4, pp. 141–182, 1991.

- [54] A. P. Mouritz, E. Gellert, P. Burchill, and K. Challis, “Review of advanced composite structures for naval ships and submarines,” *Compos. Struct.*, vol. 53, pp. 21–41, 2001.

7. RINGRAZIAMENTI

Arrivati al termine di questo lungo percorso è giunto il momento di fare i dovuti e meritati ringraziamenti. In primo luogo ringrazio la ditta Reglass srl che mi ha fornito tutto il materiale per poter compiere il mio lavoro di tesi. Poi un doveroso ringraziamento vanno ai docenti Laura Mazzocchetti, Loris Giorgini e Tiziana Benelli che mi hanno dato la possibilità di passare questi dieci mesi nel dipartimento di polimeri. Un grandissimo, ma grandissimo, ma grandissimo GRAZIE va al Dott. Stefano Merighi che mi ha seguito in questo lungo lavoro insegnandomi tantissime cose e facendomi crescere sia come persona che come professionista. Ringrazio tutti i ragazzi del gruppo polimeri con il quale ho passato mesi veramente belli che porterò sempre con me e auguro a ciascuno di loro tutto il bene per il futuro. Infine ringrazio i miei genitori, i miei parenti, i miei amici e tutte le persone che mi vogliono bene, perché hanno creduto in me dandomi la forza di compiere questa fantastica avventura durata 5 anni.