

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

Ricerca di un diluente reattivo alternativo allo stirene
in resine uretano-acrilato per la fabbricazione di
materiali compositi

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Federico Montanari

RELATRICE

Prof.ssa Tiziana Benelli

CORRELATORE

Dott. Luigi Pellacani

(Dow Chemical)

Anno Accademico 2016-2017

Indice

1. Introduzione.....	1
1.1. Materiali compositi.....	2
1.1.1. Matrice.....	2
1.1.1.1. Matrici termoplastiche.....	3
1.1.1.2. Matrici termoindurenti.....	4
1.1.2. Rinforzo.....	5
1.1.2.1. Compositi particellari.....	6
1.1.2.2. Compositi fibro-rinforzati.....	7
1.1.3. Tecnologie di formatura.....	10
1.1.3.1. Pultrusione.....	11
1.1.3.2. Filament winding.....	13
1.1.3.3. Infusione – RTM e VARTM.....	14
1.1.3.4. Laminazione in autoclave con sacco a vuoto.....	15
1.1.3.5. Spruzzatura manuale.....	16
1.1.3.6. Impregnazione manuale.....	17
1.1.4. Applicazioni dei materiali compositi.....	17
1.2. Chimica degli uretan acrilati.....	18
1.2.1. Isocianati.....	19
1.2.1.1. Toluene diisocianato (TDI).....	20
1.2.1.2. Difenilmetano diisocianato (MDI).....	21
1.2.1.3. Isocianati alifatici.....	22
1.2.1.4. Reazioni parassite degli isocianati.....	23
1.2.2. Polioli.....	24
1.2.2.1. Polioli polietere (PEP).....	25
1.2.2.2. Polioli poliesteri (PESP).....	26
1.2.3. Idrossialchil (meta)acrilati.....	27
1.2.4. Reazione di polimerizzazione.....	29
1.2.4.1. Step 1: prepolimerizzazione.....	31
1.2.4.2. Step 2: capping.....	33
1.2.4.3. Step 3: aggiunta di diluente reattivo.....	35
1.2.5. Additivi.....	36

1.2.5.1.	Tenacizzanti.....	36
1.2.5.2.	Distaccanti (IMR ed EMR).....	37
1.2.5.3.	Altri additivi.....	37
2.	Scopo.....	38
3.	Parte sperimentale.....	40
3.1.	Materiali utilizzati.....	40
3.1.1.	Resine uretan acrilato.....	40
3.1.2.	Processo di curing.....	42
3.1.3.	Fibra di vetro.....	43
3.2.	Tecniche e strumentazioni.....	44
3.2.1.	Reologia.....	44
3.2.2.	Assorbimento d'acqua.....	47
3.2.3.	Ritiro volumetrico (shrinkage)	48
3.2.4.	Flessione (3-point-bending)	49
3.2.5.	Impatto (Charpy)	50
3.2.6.	Trazione.....	51
3.2.7.	Interlaminar shear strenght (ILSS)	51
3.2.8.	Spettroscopia IR (ATR).....	53
3.3.	Procedura per l'ottenimento dei provini.....	53
3.3.1.	Formulati uretan acrilato.....	53
3.3.2.	Diluenti reattivi puri.....	55
3.3.3.	Pannelli di composito infusi.....	55
3.4.	Procedura di infusione.....	56
4.	Risultati e discussione.....	59
4.1.	Primo screening su diluenti reattivi puri e formulati UA.....	62
4.1.1.	Iniziatori perossidici impiegati.....	62
4.1.2.	Proprietà reologiche.....	63
4.1.3.	Assorbimento d'acqua.....	68
4.1.4.	Ritiro volumetrico.....	71
4.1.5.	Resistenza a flessione (3-point-bending).....	74
4.1.6.	Test d'impatto (Charpy).....	76
4.1.7.	Conclusioni: scelta dei diluenti per l'infusione.....	78
4.2.	Formulati UA per infusione di compositi.....	82
4.2.1.	Proprietà reologiche.....	84

4.2.2. Assorbimento d'acqua.....	88
4.2.3. Proprietà meccaniche (resistenza a flessione ed impatto).....	89
4.3. Compositi UA infusi.....	92
4.3.1. Assorbimento d'acqua.....	93
4.3.2. Resistenza a flessione (3-point-bending).....	94
4.3.3. Resistenza a trazione.....	96
4.3.4. Resistenza a impatto (Charpy).....	97
4.3.5. Interlaminar Shear Strenght (ILSS) (Short Beam Shear).....	99
5. Conclusioni e sviluppi futuri.....	101
Riferimenti bibliografici.....	102

Capitolo 1. Introduzione

Le resine termoindurenti come epossidiche, vinil esteri, poliesteri insaturi e poliuretani sono largamente utilizzate per la fabbricazione di materiali compositi rinforzati con fibra di vetro, fibra di carbonio o aramidica che vengono utilizzati per costruire tubi, serbatoi, scafi di barche, profilati e utensili oppure nel settore automotive.

Negli ultimi anni, le resine poliuretatiche (PU) sono entrate nel mercato tradizionalmente presidiato dai poliesteri insaturi (UP) perché permettono di ottenere materiali più performanti. Gli uretan acrilati (UA) sono prodotti che hanno la potenzialità di combinare la facilità di cura dei poliesteri insaturi con le migliori proprietà finali ottenibili dai poliuretani consentendo di creare rapidamente compositi versatili, aperti ad un mercato molto ampio [1].

Gli uretan acrilati permettono inoltre di raggiungere produttività maggiori rispetto alle altre resine perché sono caratterizzate da un profilo di reattività noto come “snap cure”, caratterizzato da una lunga “pot life” (tempo di manipolazione) a temperatura ambiente, seguita da un “curing” (reticolazione) molto rapido ad elevata temperatura.

Le tecnologie per la formazione di compositi nelle quali si sfruttano queste particolari proprietà sono generalmente Pultrusione, Filament Winding e Infusione VARTM (vacuum assisted resin transfer moulding) [2].

1.1. Materiali compositi

Un composito è un materiale multifasico creato combinando due o più componenti, o fasi, che sono distinguibili per la presenza di una netta interfaccia, in modo che il prodotto finale abbia proprietà differenti da quelle dei suoi costituenti [2].

Nel composito si possono distinguere 4 fasi distinte:

La matrice, fase continua che può essere polimerica, metallica o ceramica.

Il rinforzo (o carica), fase dispersa che può essere fibrosa (vetro, carbonio o polimerico) oppure particellare (rigido o gomme).

L'interfaccia rinforzo/matrice eventualmente modificata con agenti accoppianti che migliorano la bagnabilità del rinforzo e promuovono la formazione di legami matrice-rinforzo.

Le porosità e le imperfezioni che si possono creare tra la matrice ed il rinforzo.

1.1.1. Matrice

La matrice assolve differenti funzioni all'interno di un composito [3]:

- Collega e distanzia le fibre, immobilizzandole nella loro posizione e nella loro geometria; ciò è importante nel caso si voglia impartire una direzione preferenziale alle proprietà (anisotropia).
- Trasferisce il carico alle fibre e le protegge da eventuali danneggiamenti meccanici.
- Protegge la fibra dall'ambiente circostante nel caso di ambienti corrosivi o ossidanti.
- Ritarda la propagazione delle fratture su tutto il composito.
- È responsabile delle propagazioni delle fratture in direzione ortogonale rispetto alle fibre.

Principalmente si dividono in matrici polimeriche e matrici inorganiche (ceramiche o metalliche).

Le matrici polimeriche sono le più note e le più diffuse e si dividono in matrici termoplastiche e matrici termoindurenti.

1.1.1.1. Matrici termoplastiche (TP)

Le resine termoplastiche sono quei materiali che, dopo l'indurimento per polimerizzazione, possono passare reversibilmente da uno stato vetroso, ad uno gommoso, ed infine a quello fluido, per effetto di un aumento della temperatura [2].

Rispetto alle resine termoindurenti, hanno quindi il vantaggio di poter essere rimodellate anche dopo la polimerizzazione; hanno inoltre i vantaggi di avere migliore resistenza a frattura e impatto, elevato allungamento, tempo di stoccaggio a temperatura ambiente illimitato (non sono igroscopiche), breve tempo di fabbricazione, facilità di riparazione per saldatura; presentano invece gli svantaggi di un'alta viscosità del fuso polimerico e una bassa stabilità termica ma anche di un maggior costo dovuto ad attrezzature di formatura più costose e temperature di lavorazione più elevate.

Le resine termoplastiche sono meno utilizzate delle termoindurenti a causa della bassa temperatura di esercizio.

Le matrici TP più utilizzate sono:

- poliammidi (Nylon 6,6 o Nylon 6), poliesteri (PET, PBT) e policarbonati (PC) (Figura 1) usati per lo più con fibre corte e tecniche di formatura a iniezione sfruttando la fusione alle alte temperature e la lavorazione a caldo.

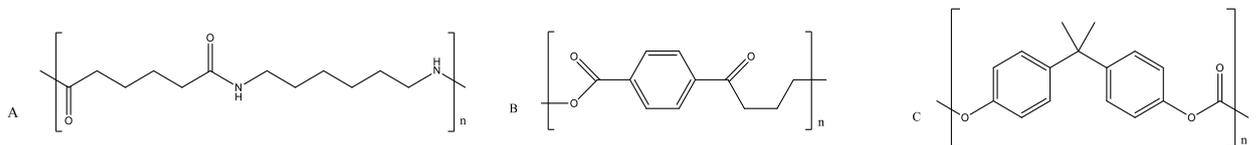


Figura 1. Matrici TP: a) nylon 6,6; B) PET; C) PC [4].

- Polietere(eteri) chetoni (PEK e PEEK), polietereisolfoni (PES) polietereimmidi (PEI) (Figura 2) usati per applicazioni speciali a temperature maggiori (anche sopra i 200°C) e con fibra continua.

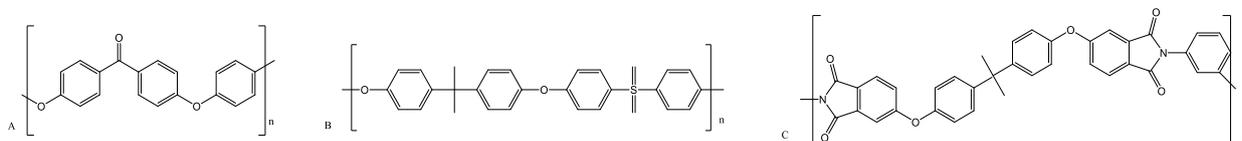


Figura 2. Matrici TP: a) PEEK, b) PES, c) PEI [4].

1.1.1.2. Matrici termoindurenti (TI)

Sono le matrici più utilizzate nel campo dei compositi e sono caratterizzate dal fatto che dopo la polimerizzazione non possono essere riportate allo stato liquido, ma l'aumento di temperatura causa prima un rammollimento parziale, poi la totale degradazione del materiale [2].

Rispetto alle resine termoplastiche presentano il vantaggio di una bassa viscosità del fuso che garantisce una miglior impregnazione della fibra, una buona stabilità alle alte temperature, una miglior resistenza agli agenti chimici ed un miglior modulo elastico; hanno invece lo svantaggio di un limitato tempo di stoccaggio (shelf life), una bassa deformazione a rottura e tempi di fabbricazione più lunghi.

Le matrici TI più utilizzate sono:

Resine epossidiche (EP) (Figura 3), utilizzate per applicazioni di coating, aeronautiche e aerospaziali. Sono molto impiegate nell'industria perché hanno ottima resistenza chimica, ottima adesione alla fibra, basso ritiro e ottima stabilità termica.

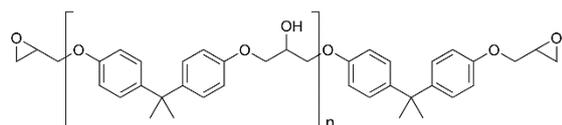


Figura 3. Resine epossidiche [4].

Resine poliestere (PE), poliesteri insaturi (UP) e vinil estere (VE) (Figura 4), utilizzate in applicazioni ferroviarie, marine e strutturali. Sono le meno costose ma anche le meno resistenti (molto utilizzate per la vetroresina).

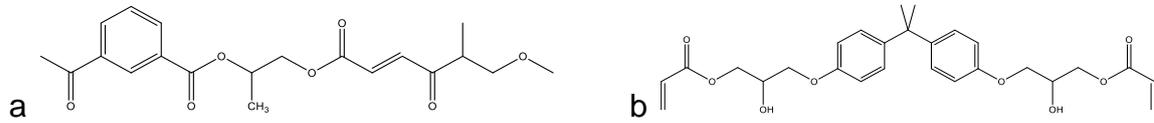


Figura 4. a) Resine poliestere insaturi (UP); b) Resine vinil estere (VE) [4].

Resine poliuretaniche (PU) (Figura 5), utilizzate in applicazioni automobilistiche, strutturali e infrastrutture e utilizzabili con qualsiasi tipo di fibra (vetro, carbonio, aramidiche).

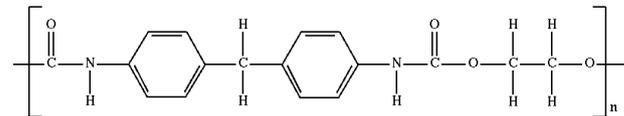


Figura 5. Resine poliuretaniche (PU) [1].

Le resine uretan acrilato (UA) (Figura 6) sono matrici ibride che hanno la potenzialità di combinare il basso costo relativo, la facilità di cura dei poliesteri insaturi con le migliori proprietà finali dei poliuretani.

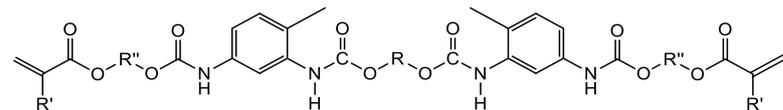


Figura 6. Resine uretan acrilato (UA) [9].

1.1.2. Rinforzo

Un metodo di classificazione dei compositi si basa sulla natura e sulla forma del rinforzo; si possono avere compositi particellari (o a fibre discontinue corte), compositi fibro-rinforzati (a fibra lunga) o compositi laminari (multimateriale accoppiato). I compositi particellari in genere hanno proprietà isotrope, mentre quelli fibro-rinforzati hanno proprietà anisotrope [2].

Per poter essere bagnati dal polimero, i rinforzanti vengono trattati con additivi accoppianti come silani o stearati che legano sia il polimero che il rinforzo con legami covalenti oppure con trattamenti meccanici come la sabbiatura, che rende il rinforzo più poroso. L'adesione rinforzo-matrice è un parametro fondamentale nel materiale composito e dipende, oltre che dall'additivo accoppiante, anche dalla dimensione delle particelle e dalla forma, cioè dal rapporto superficie-volume, che è reso massimo per rinforzi fibrosi (alta lunghezza e basso diametro) o rinforzi piatti a forma di disco (bassa lunghezza e alto diametro), mentre è minimo per particelle sferiche (lunghezza e diametri intermedi) (Figura 7).

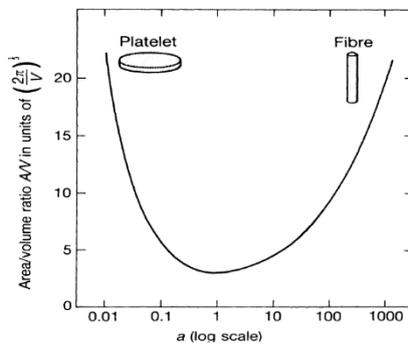


Figura 7. Rapporto area/volume delle particelle; a= lunghezza/diametro [4].

1.1.2.1. Compositi particellari

In questi materiali, il rinforzo è distribuito in modo casuale nella matrice e generalmente non porta a miglioramento sostanziale delle proprietà. A seconda dello scopo per cui le particelle vengono aggiunte si distinguono in riempitivi e rinforzanti.

Sono riempitivi (o filler, cariche) le particelle poco costose e molto abbondanti; si trovano solitamente sotto forma di polvere e vengono aggiunti in grande quantità (fino all'80% in volume).

Sono rinforzanti le particelle che migliorano le proprietà meccaniche (modulo elastico, carico a rottura, durezza superficiale e resistenza all'impatto) e termiche (resistenza al calore e stabilità dimensionale a caldo) del polimero.

Le cariche più utilizzate sono CaCO_3 , talco, mica, microsfere di vetro e carbon black (Figura 8).

I vantaggi del carbonato di calcio sono un basso costo, l'assenza di tossicità, il colore bianco, una bassa durezza (che non usura stampi e macchine) e l'ampia disponibilità sul mercato in un vasto range di granulometrie.

Il talco ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$) e la mica (silico-alluminati di cationi alcalini) sono composti argillosi le cui proprietà dipendono dal luogo di provenienza; hanno bassissimo costo e migliorano rigidità e modulo ma peggiorano la resilienza e la resistenza a frattura.

Le microsfere di vetro impartiscono al composito una maggior leggerezza rispetto agli altri composti particellari, aumentano la resistenza alla compressione e la resistenza all'abrasione, vengono utilizzate per vernici stradali, rinforzo di pneumatici e paste abrasive.

Il carbon black è uno scarto della lavorazione del petrolio e si presenta sotto forma di particelle porose capaci di legarsi covalentemente molto bene alle gomme, viene utilizzato per aumentare la resistenza all'abrasione e per assorbire la luce limitando il fotoinvecchiamento.

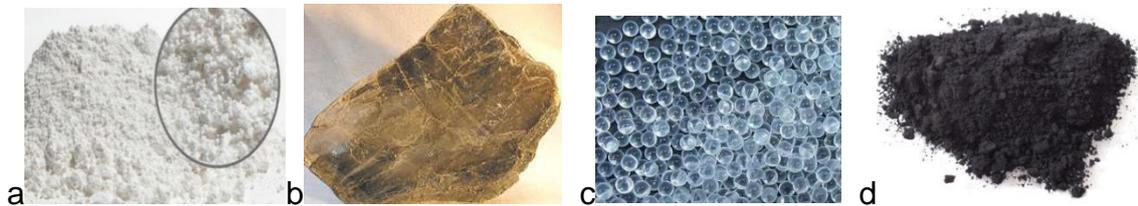


Figura 8. a) CaCO_3 , b) mica, c) microsfere di vetro, d) carbon black [4].

1.1.2.2. Compositi fibro-rinforzati

I rinforzi fibrosi si possono suddividere in base alla lunghezza (fibra corta o fibra) oppure in base alla natura chimica. Si possono distinguere:

- Fibre di vetro (Figura 9), di natura amorfa e quindi fragile, sono le più utilizzate per il rinforzo dei polimeri perché hanno ottima resistenza meccanica, termica ($>800^\circ\text{C}$) e chimica, basso costo e buona tenacità, tuttavia hanno basso modulo elastico, alta densità, elevata durezza e

problemi di abrasione durante la manipolazione. Si dividono in fibra di vetro E (con silice e ossidi di Ca, Al, B, Mg) e fibra di vetro S (a più alto contenuto di silice) che conferisce proprietà migliori ma ha un costo maggiore [3].



Figura 9. Fibre di vetro lunghe, corte e tessute [4].

- Fibre di carbonio (Fibra 10), di natura policristallina, hanno ottima resistenza meccanica, bassa tenacità, alto modulo elastico, bassa densità e inerzia chimica; tuttavia hanno un costo molto elevato, un colore nero e un'elevata anisotropia che causa debolezza lungo direzioni diverse dall'asse della fibra [4].

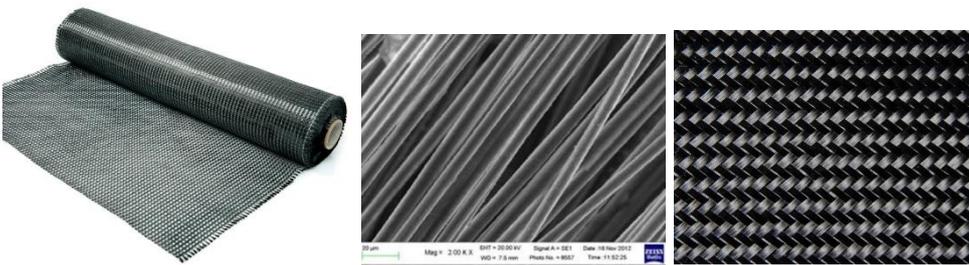


Figura 10. Fibre di carbonio tessute [4].

- Fibre aramidiche (Figura 11), quali Kevlar e Nomex, hanno ottima resistenza meccanica, alta tenacità, elevata resistenza alla fiamma e alle alte temperature, costo medio, modulo elastico medio e bassa densità; presentano gli svantaggi di elevata debolezza lungo direzioni diverse dall'asse e colore giallo [3].



Figura 11. Fibre aramidiche di kevlar e nomex[4].

- Altre fibre (Figura 12) sono: quelle di boro, che hanno alto costo ma alta resistenza alla compressione; fibre di Nylon e PET che sono poco costose ma non forniscono grandi proprietà; fibre di polietilene ad altissimo peso molecolare (Spectra UHMWPE) che hanno ottima resistenza a trazione, all'impatto e all'abrasione, ottima inerzia chimica e ai raggi UV, e bassissima densità ($>1 \text{ g/cm}^3$), ma scarsa adesione dovuta alla non polarità del PE, un costo molto elevato e una bassa temperatura di fusione.

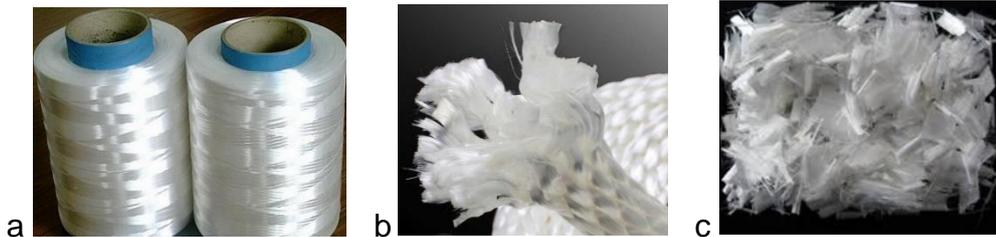


Figura 12. a) fibra di UHMWPE, b) fibra di nylon, c) fibra di PET [4].

In tabella 1 sono riportate le proprietà tipiche delle fibre più utilizzate, mentre in figura 13 vengono riportate una serie di curve sforzo-deformazione ottenute in trazione, in cui vengono comparate le principali fibre in commercio.

Tabella 1. Proprietà tipiche di alcune fibre [2].

		Vetro E	Vetro S	Carbonio (alta resistenza)	Carbonio (alto modulo)	Arammide (Kevlar 49)
Densità	kg m^{-3}	2540	2490	1790	1860	1450
Modulo trazione assiale	GPa	76	86	230	340	124
Resistenza trazione assiale	GPa	1.5	1.9	3.2	2.5	2.8

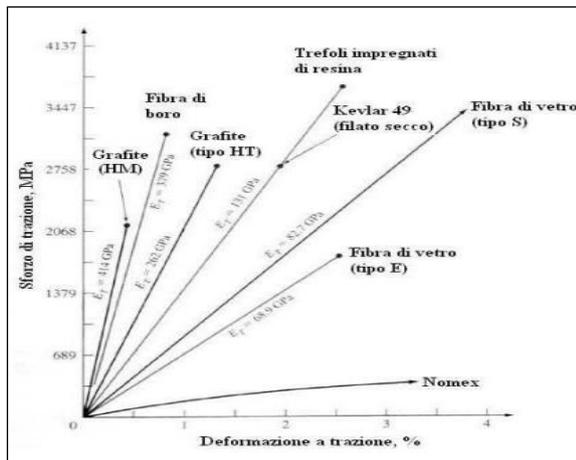


Figura 13. Curve sforzo (trazione)-deformazione % delle principali fibre in commercio [2].

1.1.3. Tecnologie di formatura

La tecnica di formatura di un materiale composito dipende esclusivamente dall'applicazione finale del prodotto, quindi dalla forma del manufatto, dal tipo di rinforzo e dal suo posizionamento all'interno del composito, oltre che dal numero di pezzi richiesti. Si possono creare materiali con proprietà isotrope o con proprietà anisotrope a seconda del tipo di rinforzo e da come esso è disperso all'interno della matrice [2].

Le tecnologie utilizzate per la formatura di compositi particellari consistono essenzialmente in estrusione o stampaggio dopo una fase di miscelazione fra matrice e rinforzo mentre le tecnologie di formazione dei compositi a fibra continua sono le più consolidate e sviluppate in ambito industriale. Si possono creare compositi fibro-rinforzati a rinforzo uniassiale, a strati incrociati, a strati angolati, con disposizione casuale nel piano o nelle tre dimensioni (figura 14). Per esempio, la resistenza di un composito rinforzato con fibra uniassiale sarà massimo nella direzione della fibra (0°) mentre sarà minimo nella direzione perpendicolare ad essa (90°); per un rinforzo a fibra corta disposta in modo casuale nel piano, si avrà invece una resistenza uguale in tutte le dimensioni in cui lo sforzo viene applicato, che sarà inferiore alla resistenza di un materiale composito uniassiale formato dalla stessa matrice e dallo stesso rinforzo.

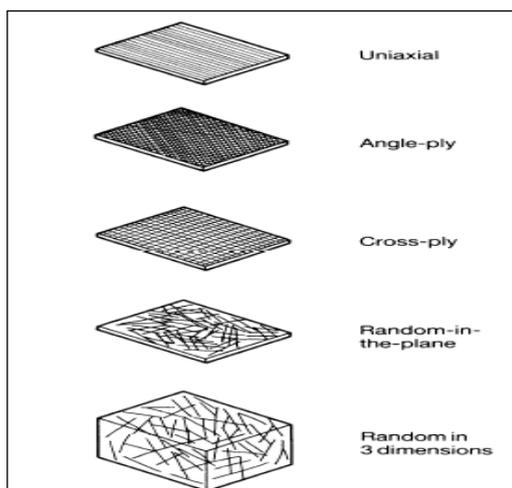


Figura 14. Direzione e fissaggio del rinforzo [4].

Le tecnologie principali utilizzate per compositi a fibro-rinforzati sono pultrusione, filament winding, impregnazione manuale, spruzzatura manuale, laminazione con sacco a vuoto e infusione per resin transfer moulding (RTM) e vacuum assisted resin transfer moulding (VARTM). In tabella 2 vengono riassunte le possibili orientazioni delle fibre all'interno dei compositi per le principali tecniche utilizzate industrialmente.

Tabella 2. Possibili orientazioni delle fibre ottenibili per le principali tecnologie produttive per fibro-rinforzati [4].

Metodo di formatura	Uniassiale	Strati angolati	Strati incrociati	Casuale nel piano	Casuale in 3 dimensioni
Poltrusione	*				
Avvolgimento di fili	*	*	*		
Impregnazione manuale	*	*	*	*	
Spruzzatura manuale				*	
RTM e VARTM	*	*	*	*	*

1.1.3.1. Pultrusione

La Pultrusione [2] è un processo in continuo altamente automatizzato ed è la tecnologia produttiva che permette di ottenere compositi con modulo e resistenza alla flessione più elevati rispetto alle altre tecnologie, in quanto porta all'ottenimento di materiali con fibra continua lungo tutta la lunghezza del profilato, senza discontinuità.

In Figura 15 viene mostrato un comune processo di pultrusione, durante il quale, le fibre inizialmente disposte in bobine o in tessuto intrecciato vengono fatte passare attraverso un bagno di impregnazione dove entrano in contatto con la matrice polimerica liquida; questa fase può avvenire sia in stampo aperto che in stampo chiuso, a seconda della composizione della resina. Successivamente, le fibre impregnate vengono tirate e fatte passare attraverso una guida che le incanala verso una stazione di preformatura, una filiera non riscaldata che conferisce al profilato la forma desiderata compattando le fibre. Dopo di che il profilato viene fatto passare in uno stampo riscaldato chiamato “die” in cui avviene il “curing” ad alta temperatura permettendo la reticolazione della resina e la solidificazione del materiale. Lo stampo riscaldato, in genere, ha zone riscaldate a diversa temperatura per favorire la corretta velocità di reticolazione del polimero, ad esempio una zona iniziale di preriscaldamento, una zona di gelificazione e una zona ad alta temperatura per un “post-curing” del materiale, seguita dal raffreddamento. All’uscita dello stampo il manufatto viene tirato fino alla sezione di taglio del materiale. Per pultrusione è possibile ottenere solo compositi ad orientamento uniassiale.

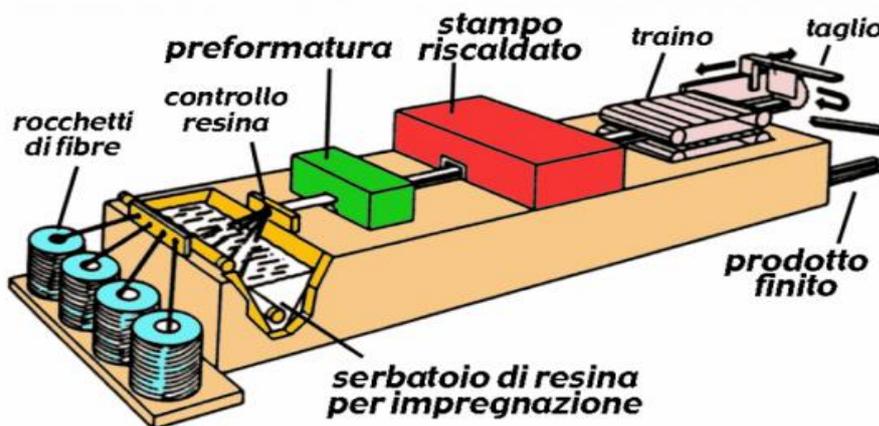


Figura 15. Schema di un comune processo di pultrusione per resine termoindurenti (PU, UA, UP, VE, EPOXY) [4].

Nel processo di pultrusione è molto importante il profilo di reattività del sistema catalitico utilizzato per la resina: se la catalisi avviene troppo velocemente, il materiale solidifica all’interno del bagno di impregnazione o all’interno della zona

di preformatura, bloccando così il sistema di trazione. Al contrario, se la catalisi è troppo lenta il materiale uscirà dallo stampo riscaldato in forma gelificata e non completamente solida e la forza di trazione alla quale viene sottoposto causa la deformazione del profilo in uscita. Da qui la necessità di avere catalizzatori che hanno una reattività praticamente nulla nella fase di impregnazione a bassa temperatura, cioè un elevato “pot life” (tempo di lavorabilità nel quale la resina mantiene una viscosità adeguatamente bassa per il processo), mentre una reattività rapida nella fase di curing nel die, in modo da avere brevi “gel time” ed “curing time”.

1.1.3.2. Filament winding

L'avvolgimento di fili [2] è una delle tecnologie più importanti per la produzione di compositi in termini di utenti e di quantità di materiale fabbricato. È un processo semi-continuo che permette di creare compositi generalmente di forma cilindrica come tubi e serbatoi.

Come mostrato in figura 16, le fibre di vetro o di carbonio sono disposte in bobine che vengono srotolate e convogliate in una guida; la banda di fibre viene tirata attraverso un bagno d'impregnazione in cui è contenuta la resina liquida già miscelata con l'indurente. Le fibre impregnate passano attraverso un rullo che elimina la resina in eccesso ed infine attraverso una guida che esegue un movimento orizzontale laterale che determina l'angolo di avvolgimento intorno ad un mandrino rotante sul quale viene raccolta la fibra impregnata di resina e che impartisce la forma ed il diametro al prodotto cilindrico. Quando la fibra avvolta raggiunge un determinato spessore, il mandrino viene rimosso e riposto in un forno riscaldato ad alta temperatura nel quale la resina reticola. Una volta terminato il curing, il composito viene destampato dal mandrino e tagliato come si desidera.

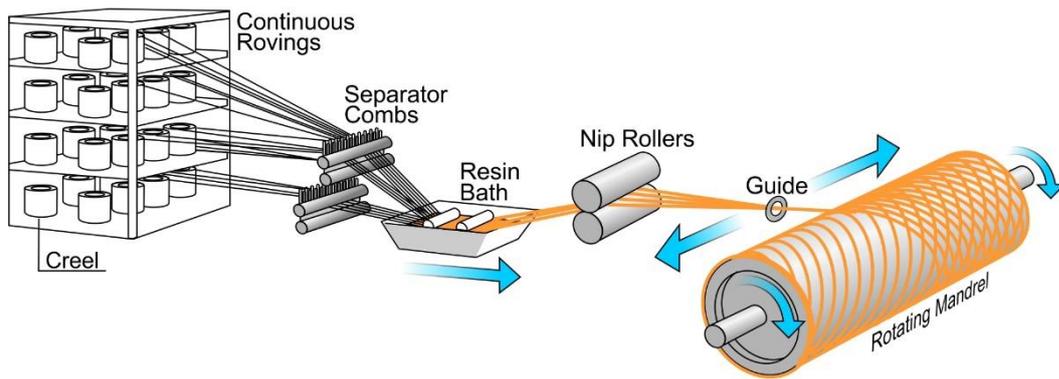


Figura 16. Schema di un processo comune di filament winding per resine termoidurenti (PU, UA, UP, VE, EPOXY) [5].

Come per la pultrusione, occorre un materiale con pot life elevato per garantire la corretta impregnazione della fibra a bassa temperatura senza avere gelificazione della resina, ed un curing time breve per contenere i costi di produzione legati al riscaldamento in forno.

Le possibili orientazioni delle fibre sono uniassiale, a strati angolati oppure a strati incrociati a seconda del movimento della guida installata prima del mandrino e della velocità di rotazione del mandrino; l'angolo di avvolgimento, illustrato in figura 17, può variare da 0° a 90° come nel caso di formazione di serbatoi.

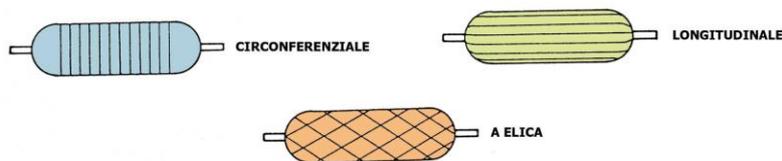


Figura 17. Possibili avvolgimenti per un serbatoio cilindrico [2].

1.1.3.3. Infusione – RTM e VARTM

L'infusione [2] è una tecnologia molto versatile in quanto le fibre possono essere orientate in ogni direzione: uniassiale, a strati angolati, a strati incrociati, random nel piano o random nelle tre dimensioni. L'infusione viene eseguita in stampo chiuso evitando così emissioni nocive e consiste nel far passare la resina liquida attraverso una cavità posta ad un lato o al centro di uno stampo, dentro il quale

si trova il rinforzo disposto manualmente (Figura 18). Nell'infusione assistita dal vuoto si applica una depressione ad un estremo dello stampo in modo che la resina venga risucchiata passando prima attraverso il rinforzo. Dopo aver terminato il trasferimento della resina attraverso lo stampo, si procede alla reticolazione della resina ad alta temperatura; dopo di che si ha il destampaggio del composito dallo stampo.

I vantaggi della RTM sono la possibilità di disporre le fibre in ogni direzione, l'elevata percentuale di rinforzo nel composito, la possibilità di realizzare superfici lisce e senza difetti senza l'utilizzo di un distaccante e produrre pezzi con dettagli accurati.

I processi di RTM sono applicabili per compositi a base di PE, VE, UP, PU, UA rinforzati con fibre di vetro o di carbonio, anche se quest'ultime sono meno utilizzate. Le applicazioni sono numerose nel settore automotive, aerospaziale, aeronautico, marina, energia rinnovabile (pale per energia eolica).

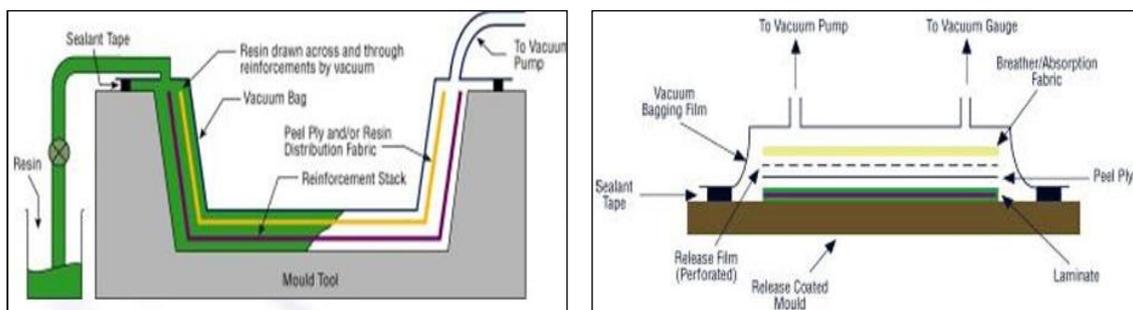


Figura 18. Tecniche di infusione VARTM [4].

1.1.3.4. Laminazione in autoclave con sacco a vuoto

La tecnologia di laminazione [2] richiede l'utilizzo di "prepregs" che sono tessuti composti da fibre (unidirezionali o incrociate) pre-impregnati di resina, stoccati a bassa temperatura in modo tale che non raggiungano il gel time. La tecnica consiste in una laminazione, ovvero la sovrapposizione manuale di strati successivi di prepreg secondo orientazioni prestabilite in fase di progetto sopra uno stampo della forma del laminato finale. Il laminato viene poi inserito in un sacco sotto vuoto (Figura 19) per eliminare l'aria fra gli strati di prepregs e posto all'interno di un'autoclave in cui avviene la reticolazione del polimero ad alta pressione e temperatura.

È una tecnica che richiede un alto costo di mano d'opera e viene utilizzata per compositi ad alta prestazione costituiti da resine epossidiche e fibre di carbonio.

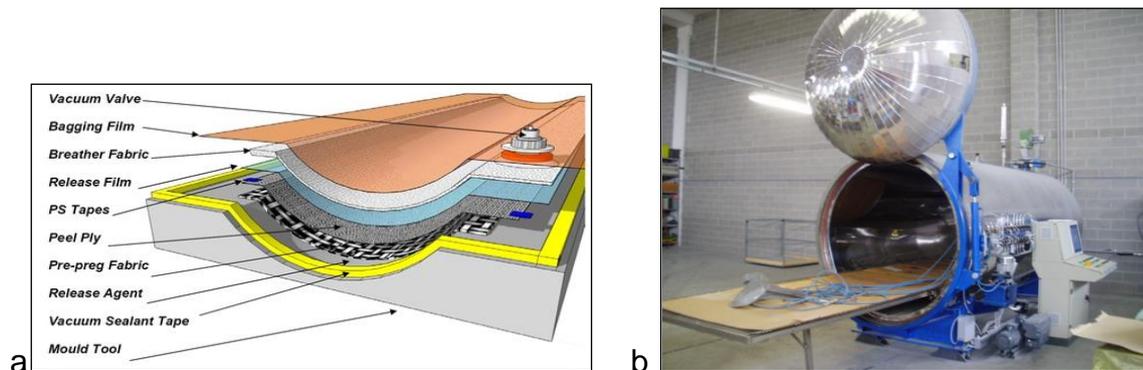


Figura 19. A) tipica composizione del sacco a vuoto per laminazione [6], B) autoclave di reticolazione per il sacco a vuoto [7].

1.1.3.5. Spruzzatura manuale

La spruzzatura manuale (hand spray-up) [2] è una tecnica di formatura manuale eseguita in stampo aperto per rinforzi a fibre corte che consiste nell'utilizzo di una pistola in cui viene alimentata la resina e la fibra lunga, la quale viene tagliata al suo interno (Figura 20); la pistola spruzza il materiale miscelato direttamente sullo stampo della forma desiderata; lo stampo viene poi reticolato in stufa ad alta temperatura. L'orientazione delle fibre ottenuta per spruzzatura è casuale nel piano. È una delle tecnologie più utilizzate per la formatura di piccoli scafi di imbarcazioni.

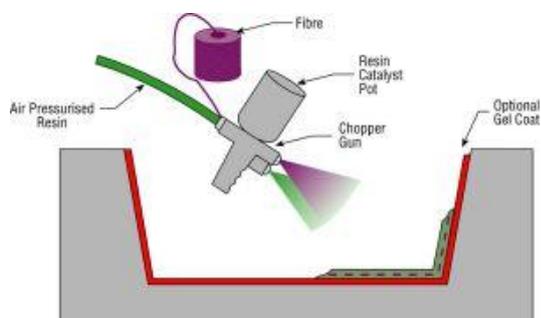


Figura 20. Tecnologia Hand spray-up [4].

1.1.3.6. Impregnazione manuale

L'impregnazione manuale (manual lay-up) [2] è una tecnica di formatura manuale eseguita in stampo aperto che ha alti costi di mano d'opera e consiste nel posizionare la fibra in fili o in tessuto all'interno dello stampo e applicare la resina per colata o per pennellatura, utilizzando un rullo manuale (Figura 21). L'oggetto viene poi curato e reticolato in stufa. L'orientazione delle fibre per questi compositi può essere unidirezionale, a strati angolati, a strati incrociati o casuale nel piano. Lo stampo, prima di essere ricoperto, deve essere coperto con uno strato di distaccante che consente di rimuovere il composito una volta solidificato.

Per impregnazione manuale vengono formati oggetti di piccole dimensioni e per alte prestazioni come piccoli scafi di imbarcazioni o volanti per automobili.

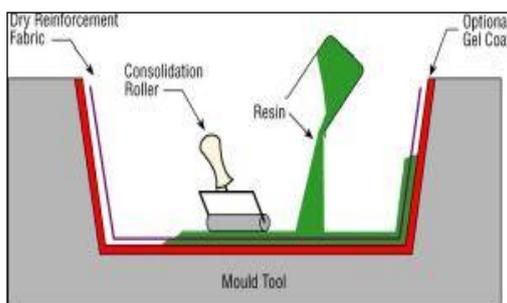


Figura 21. Tecnologia manual lay-up [4].

1.1.4. Applicazioni dei materiali compositi

Generalmente, i materiali compositi sono utilizzati in settori che richiedono oggetti di basso peso ed elevate prestazioni meccaniche. La grande versatilità e l'ampia gamma di materie prime e tecniche di formatura consentono l'utilizzo di questi materiali in moltissimi settori industriali (figura 22). Ne fanno largo uso le industrie di aeronautica, quelle navali ed automobilistiche per la costruzione di strutture alari, fusoliere, carrelli di aerei, barche, canoe, pannelli di carrozzeria, telai di automobili performanti, parti di motore, balestre ed accessori vari [2].

Anche nell'industria aerospaziale si fa largo utilizzo di compositi per costruire parti strutturali di satelliti o stazioni di lancio. Caschi e giubbotti antiproiettile sono

utilizzati nell'industria bellica. Nel settore ferroviario si costruiscono pannelli isolanti e fonoassorbenti, sospensioni, barre e organi di trasmissione [2].

Compositi a base di fibra di carbonio vengono utilizzati anche per il settore sportivo per costruire telai di auto e biciclette, sci, bob, racchette da tennis, canne da pesca.

In medicina possono essere costruite protesi dentali, di ginocchio o anca.

Nel settore di impiantistica e strutturale si costruiscono tubazioni, serbatoi o profilati di vario tipo. Vengono realizzati in composito anche piatti di docce, vasche da bagno, lavandini e piani da cucina [2].

Recentemente, sono in via di sviluppo nanocompositi per uso biomedicale, ingegneria tissutale o farmaci a rilascio controllato.

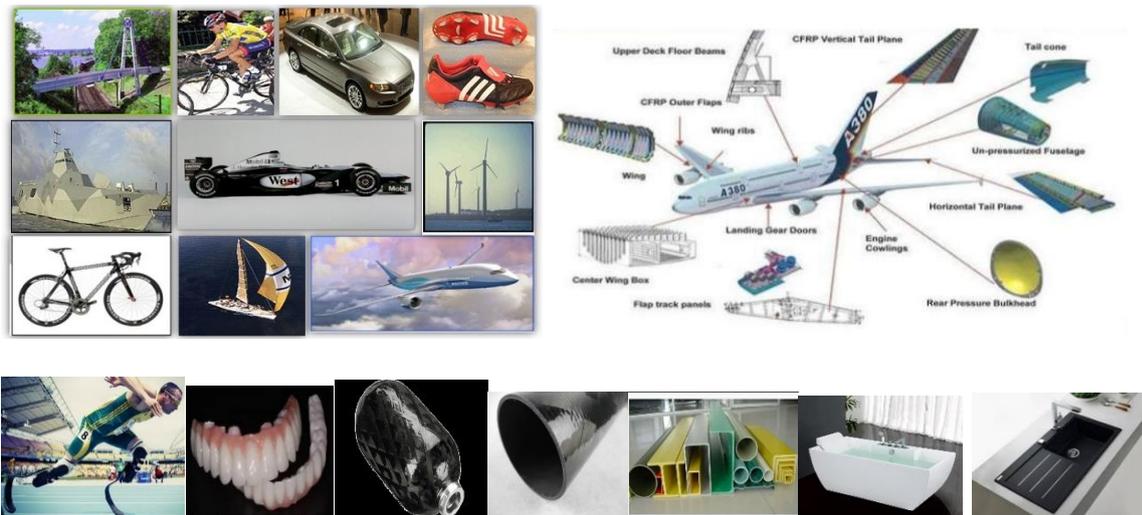


Figura 22. Varie applicazioni di materiali compositi [4] [8].

1.2. Chimica degli uretan acrilati

La formazione di un polimero uretan acrilato consiste nella reazione tra una molecola di poliolo ed un eccesso di diisocianato, seguita dalla reazione denominata "capping" in cui all'uretano viene aggiunto un idrossialchil (meta)acrilato (figura 23).

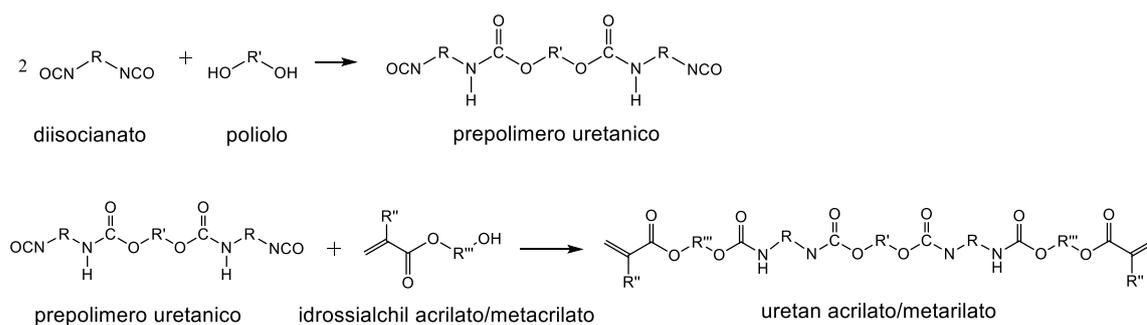


Figura 23. Schema generale della sintesi di uretan acrilati [9].

Per avere determinate caratteristiche legate al processo produttivo e all'aspetto del prodotto finito, sono necessari altri componenti che vengono aggiunti alla miscela di reazione quali catalizzatori, inibitori di polimerizzazione, additivi e diluenti reattivo. Variando le caratteristiche di ogni componente aggiunto durante la sintesi, è possibile modulare le proprietà del polimero finale ed ottenere prodotti particolarmente versatili [9]. La scelta dei componenti della resina viene approfondita nei capitoli successivi.

1.2.1. Isocianati

La formazione di un polimero uretanico, avviene facendo reagire una molecola di poliolo con una molecola di isocianato.

Gli isocianati sono molecole contenenti il gruppo funzionale -N=C=O . La reazione chimica utilizzata per la produzione industriale degli isocianati è stata scoperta da Hentschel nel 1884 e consiste nella fosgenazione delle ammine, reazione in cui si sostituisce il gruppo amminico con quello isocianato (Figura 24).



Figura 24. Reazione di formazione di un isocianato [1].

A causa della presenza di fosgene, gas molto tossico, si stanno sviluppando vie di sintesi alternative più ecosostenibili per la produzione di isocianati.

La maggior parte degli isocianati prodotti è destinato al mercato dei poliuretani e possono essere sia alifatici che aromatici. Gli isocianati aromatici sono quelli che hanno maggior impiego industriale perché possiedono maggior reattività nei confronti di composti contenenti idrogeni attivi, come i polioli. In particolare, gli isocianati maggiormente utilizzati sono il toluene diisocianato (TDI) ed il 4-4'-difenilmetano diisocianato (MDI) che ricoprono circa il 90% del mercato globale di isocianati [1].

1.2.1.1. Toluene diisocianato (TDI)

Il TDI viene generalmente prodotto in miscela di due isomeri: 2,4-TDI e il 2,6-TDI in rapporto 80:20. Questa miscela viene solitamente utilizzata per la produzione di schiume a bassa densità, ad esempio cuscini; l'isomero puro 2,4-TDI invece viene utilizzato in alcuni prodotti elastomerici.

La sintesi classica consiste in una di-nitrazione del toluene con acido nitrico, seguita da idrogenazione catalitica per formare la diammina ed infine fosgenazione in presenza di calore che produce diisocianato e acido cloridrico (Figura 25). In seguito il prodotto passa attraverso diversi step di purificazione e separazione di isomeri (generalmente distillazione).

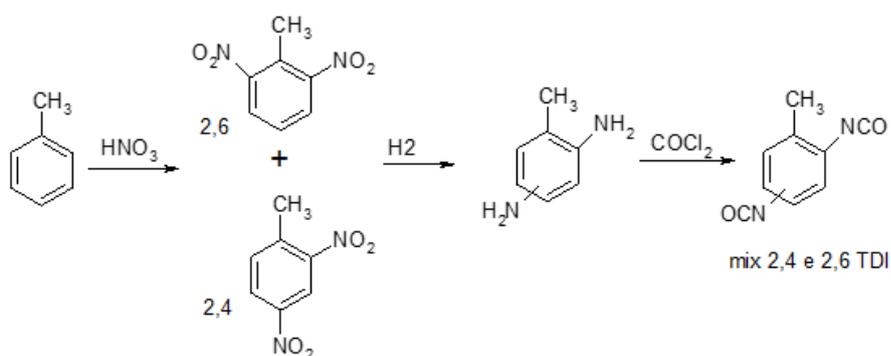


Figura 25. Sintesi classica del TDI [1].

L'attuale tendenza è quella di sostituire la via di sintesi classica che utilizza fosgene con nuovi approcci sintetici più ecosostenibili e meno pericolosi. Un esempio è la reazione del di-nitrotoluene con CO catalizzata da Pd che genera

isocianato (Figura 26); questa via porta a buone rese ma ha il problema del recupero del catalizzatore dal residuo di distillazione [1].

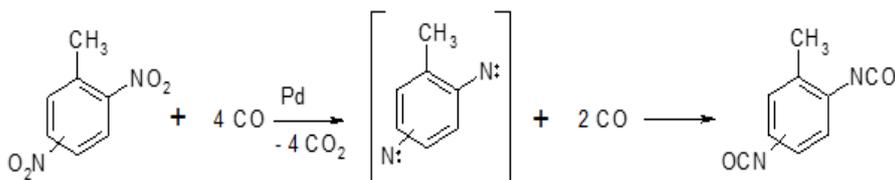


Figura 26. Sintesi alternativa del TDI [1].

1.2.1.2. Difenilmetano diisocianato (MDI)

Il MDI rappresenta un monomero importante nel mercato degli isocianati. La produzione di MDI si rese necessaria per sopperire all'elevata volatilità del TDI, responsabile di alcuni problemi di produzione di alcuni manufatti. La produzione di MDI è notevolmente più complessa rispetto a quella del TDI; tuttavia, questa complessità consente al produttore un ampio grado di libertà nella modifica del prodotto, in modo da soddisfare le esigenze del consumatore. In particolare, l'MDI viene modificato facendolo reagire con prodotti che contengono gruppi -OH, oppure aggiungendo additivi come TDI, plasticizzanti, ritardanti di fiamma, surfattanti, coloranti o schiumanti a seconda dell'applicazione richiesta. Può essere anche utilizzato nella sua forma polimerica (PMDI), formata da una catena di MDI di massa molare che va da 250 g/mol a 800 g/mol [10].

Il MDI e la sua forma polimerica modificata (PMDI) vengono sintetizzati a partire da benzene. La sintesi consiste in una nitratura del benzene con la quale si ottiene nitrobenzene, che viene idrogenato ad anilina (alternativamente prodotta da fenolo e ammoniaca); successivamente, l'anilina viene fatta reagire con formaldeide in presenza di HCl (Figura 27) dando luogo alla formazione di ammine oligomeriche e diammine, che vengono poi convertite rispettivamente in PMDI e MDI reagendo con fosgene. Il rapporto fra anilina e formaldeide determina il rapporto fra i prodotti: un eccesso di anilina favorisce la diammina mentre un eccesso di formaldeide favorisce l'oligomero; anche temperatura e concentrazione dell'acido dell'ambiente di reazione influenzano la distribuzione

dei prodotti. Al termine della reazione, PMDI e MDI vengono poi separati tramite distillazione.

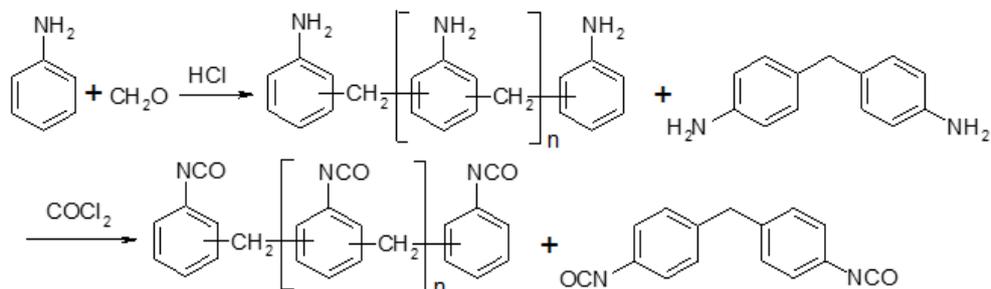


Figura 27. Sintesi classica di MDI e PMDI [1].

Anche per MDI e PMDI sono in via di sviluppo processi alternativi che non richiedono l'utilizzo di fosgene; il più sviluppato è quello che passa attraverso la formazione di metil-fenilcarbammato in cui il nitrobenzene viene fatto reagire con CO e CH₃OH con catalizzatore al Se per produrre metil-fenilcarbammato in buona resa (Figura 28). Questo reagisce in ambiente acido con formaldeide per dare carbammati oligomerici che decompongono termicamente in MDI e metanolo [1].

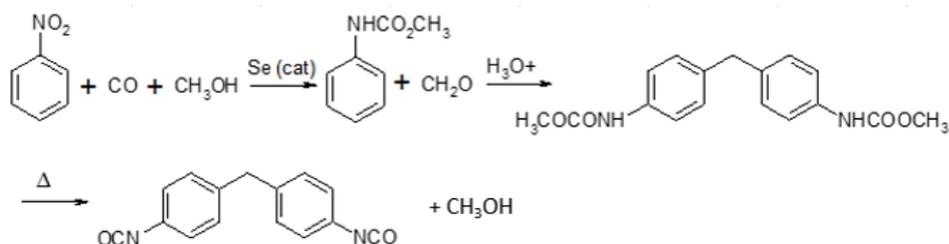


Figura 28. Sintesi alternativa di MDI [1].

1.2.1.3. Isocianati alifatici

I poliuretani derivati da isocianati aromatici vanno incontro a processi ossidativi in presenza di luce ed ossigeno, causando una variazione di colore del manufatto, che per alcune applicazioni è inaccettabile; per questo motivo, sono stati studiati poliuretani a base di isocianati alifatici, che non presentano questo problema. Tuttavia, la produzione di isocianati alifatici risulta particolarmente

costosa a causa dell'alto costo dei precursori amminici alifatici rispetto a quelli aromatici.

Un isocianato alifatico a basso costo deriva dalla fosgenazione dell'esametilendiammina (precursore del nylon 6,6) per dare esametilene diisocianato (HDI). Questo isocianato ha però un basso punto di ebollizione rispetto agli altri, per questo si preferisce l'utilizzo dei suoi derivati dimeri e trimeri.

L'isocianato alifatico più utilizzato, dopo HDI, è l'isoforon diisocianato (IPDI) che viene utilizzato in applicazioni di nicchia come coating flessibili e vernici (figura 29) [1].

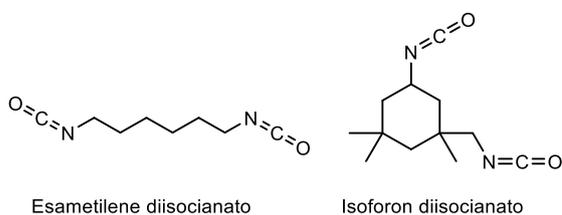


Figura 29. Isocianati alifatici più utilizzati [1].

1.2.1.4. Reazioni parassite degli isocianati

Gli isocianati presentano la caratteristica di reagire esotermicamente formando dimeri e trimeri; tali reazioni sono solitamente indesiderate in quanto portano ad una diminuzione della reattività dell'isocianato; tuttavia, possono essere sfruttate per impartire al polimero finale determinate proprietà. Le reazioni principali sono la dimerizzazione a formare uretione o carbodiimmide (e CO₂) oppure la trimerizzazione a formare isocianurato (Figura 30) [11].

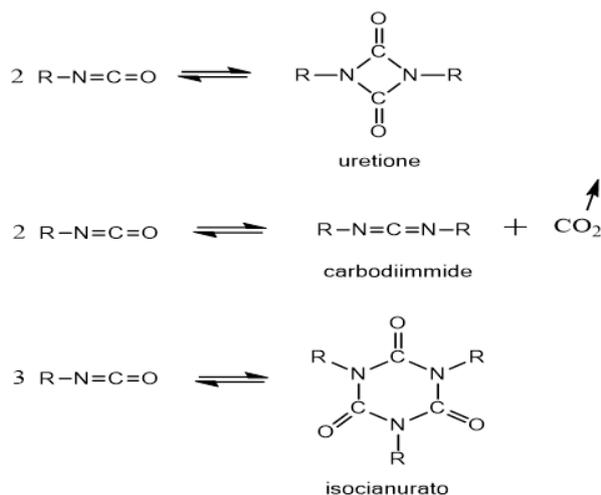


Figura 30. Reazioni parassite dei gruppi isocianati [11].

1.2.2. Polioli

I polioli costituiscono l'altro ingrediente principale nella sintesi di un uretano.

Essi sono composti alchilici contenenti gruppi ossidrilici e contribuiscono alla modulazione delle proprietà finali del prodotto di PU. La scelta del poliolo, in particolare il peso molecolare la flessibilità della sua struttura molecolare e la funzionalità (numero di gruppi –OH per molecola di poliolo reattivi nei confronti dell'isocianato), controlla la viscosità e il grado di reticolazione che influisce sulla rigidità del polimero. In genere, polioli corti e polifunzionali portano a polimeri rigidi e altamente reticolati, mentre polioli lunghi e monofunzionali portano a polimeri più flessibili.

Circa il 90% dei polioli impiegati per la realizzazione di poliuretani sono polieteri con gruppi idrossilici terminali. Alternativamente, si possono produrre PU con proprietà speciali utilizzando poliesteri con gruppi idrossilici terminali che però presentano lo svantaggio del maggior costo rispetto ai polieteri; sono comunque stati sviluppati poliesteri a basso costo utilizzati generalmente per la formazione di schiume rigide [11].

1.2.2.1. Polioli polietere (PEP)

I polioli polieterei hanno una particolare versatilità nella struttura molecolare, nel costo, nelle performance e sono facilmente manipolabili. Si possono dividere a seconda della struttura molecolare in: etilenossidi (EO), propilenossidi (PO), poli propilenossidi (PPO) o copolimeri EO/PO.

Una seconda classificazione si basa sul peso molecolare e sulla ramificazione:

- Polioli polietere ad alto peso molecolare (1000-8000 g/mol) lineari o leggermente ramificati con funzionalità di 2-3 gruppi ossidrilici, vengono utilizzati per schiume flessibili, elastomeri o coatings.
- Polioli polietere a basso peso molecolare (250-1000 g/mol) altamente ramificati con funzionalità di 3-7 gruppi ossidrilici, vengono utilizzati per applicazioni di materiali rigidi ad alto modulo.

La sintesi prevede l'aggiunta di alchilenossidi, solitamente ossido di propilene, ad iniziatori di tipo alcol o ammina. La poliaddizione all'ossido di propilene può avvenire sia in catalisi acida che in catalisi basica, nonostante a livello industriale si preferisca quest'ultima perché più selettiva per la formazione di un ossidrile secondario (Figura 31) [11].

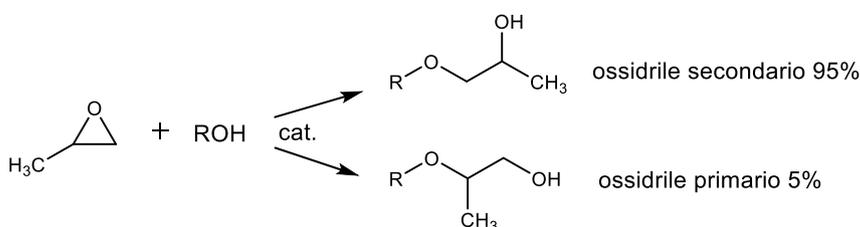


Figura 31. Apertura dell'anello dell'ossido di propilene.

Gli ossidrilici terminali sul carbonio secondario sono spesso meno reattivi nei confronti dell'isocianato rispetto a quelli primari, quindi per alcune applicazioni risulta un problema. Per questo si aumenta la percentuale di poliolo con ossidrilici primari aggiungendo ossido di etilene (Figura 32) e ottenendo così un copolimero EO/PO. Così facendo è possibile aumentare fino all'80% la quantità di ossidrilici terminali primari e raggiungere una miglior reattività.

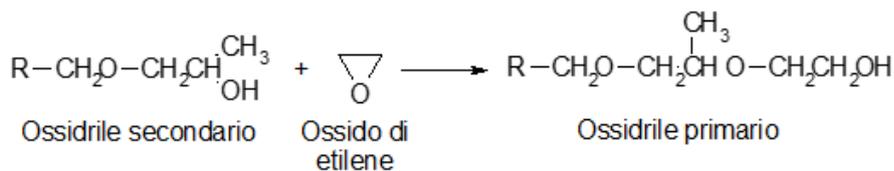


Figura 32. Reazione di formazione di un ossidrile primario [11].

La solubilità dei PEP è importante per la stabilità del prodotto finito e dipende dal peso molecolare e dalla funzionalità; l'alta quantità di gruppi –OH favorisce la solubilità in acqua, mentre l'elevato peso molecolare favorisce la solubilità in solventi organici come idrocarburi o acetone.

I PEP vengono generalmente stabilizzati con fenoli ingombrati, ammine o altri composti per evitare che la degradazione ossidativa o termica vada a produrre specie radicaliche tramite l'estrazione dell'atomo di idrogeno terziario adiacente all'atomo di ossigeno, che porta alla formazione di aldeidi, chetoni o perossidi [11].

1.2.2.2. Polioli poliesteri (PESP)

I polioli poliesteri sono composti che presentano un vasto numero di combinazioni tra peso molecolare, funzionalità, composizione e reattività. Le caratteristiche in comune sono la presenza di unità ripetenti di esteri che possono essere aromatici o alifatici e la presenza del gruppo idrossilico terminale primario o secondario (Figura 33) [11].

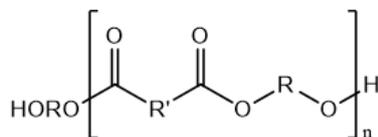


Figura 33. Formula generica di un poliolo poliesteri [1].

Generalmente, rispetto ai polioli polieteri sono più costosi e più viscosi, perciò più difficili da manipolare; per questa ragione, i PESP vengono utilizzati per materiali poliuretani che hanno alte performance non ottenibili con i PEP.

I PU elastomerici a base di poliesteri combinano buone proprietà di resistenza alla trazione, all'abrasione ed ai solventi idrocarburici; i poliesteri, rispetto ai polieteri, sono anche più difficilmente ossidabili e resistono a temperature di utilizzo maggiori.

La sintesi dei PESP consiste in una reazione di condensazione in ambiente acido fra un glicole e un acido dicarbossilico con la coproduzione di acqua che viene rimossa dall'ambiente di reazione (figura 34). La funzionalità del glicole controlla la quantità di idrossili presenti nel poliolo poliesteri ed è fissata dalla stechiometria di reazione perché sono assenti reazioni parassite che portano ad una diminuzione della funzionalità. La coproduzione di H₂O che porta ad una diminuzione della resa finale del prodotto desiderato (fenomeno che non si verifica nella produzione di PEP) e l'elevato costo dei reagenti giustificano il costo superiore dei polioli poliesteri rispetto ai polieteri.

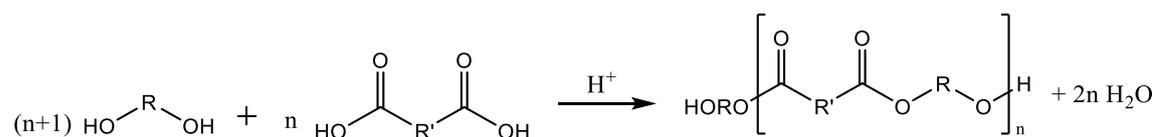


Figura 34. Reazione di esterificazione per la formazione di PESP [1].

Sono però disponibili anche PESP a basso costo derivanti dal recupero di poliesteri aromatici quali dimetil tereftalato (DMT) e polietilene tereftalato (PET) [11].

1.2.3. Idrossialchil (meta)acrilati

Questi composti sono caratterizzati dalla presenza del gruppo (meta)acrilato e del gruppo ossidrilico nella stessa molecola.

Gli idrossialchil acrilati sono ricavati dalla reazione fra acido acrilico (o metacrilico) con ossido di etilene (o propilene) in una polimerizzazione ring-opening dell'eossido (Figura 35) [1].

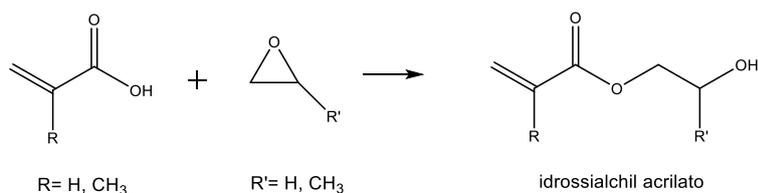


Figura 35. Sintesi degli idrossialchil acrilati/metacrilati [1].

La reazione può portare alla dimerizzazione dell'acrilato a glicole diacrilato, che presenta una doppia funzionalità che in fase di formazione dell'uretan acrilato può causare alcuni problemi andando a variare il rapporto di reazione con NCO; occorre quindi conoscere la quantità di sottoprodotto diacrilato presente, anche se nella maggior parte dei casi è trascurabile [12].

I principali idrossialchil acrilati utilizzati per la sintesi di uretan acrilati sono idrossietil acrilato (HEA) e idrossipropil acrilato (HPA), mentre i metacrilati più utilizzati sono idrossietil metacrilato (HEMA) e idrossipropil metacrilato (HPMA) (Figura 36).

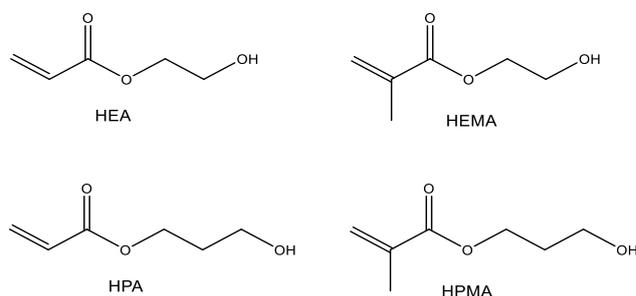


Figura 36. Principali idrossialchil (meta)acrilati utilizzati per il capping [12].

Gli idrossialchil acrilati sono solitamente venduti additivati di 250/300 ppm di idrochinone metil etere (MEHQ) come inibitore che non permette la polimerizzazione radicalica incontrollata del gruppo vinilico durante la fase di immagazzinamento. Per la reazione di capping nella sintesi di UA viene aggiunto un ulteriore inibitore, 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-il) ossile) (TEMPO) che ha anche la funzione di controllare la velocità di reazione e minimizzare le reazioni indesiderate [9].

La velocità di reazione degli idrossialchil (meta)acrilati dipende dalla lunghezza della catena alchilica e dalla presenza del gruppo metile del metacrilato. In

particolare, HEA presenta la più alta velocità di reazione in quanto ha la catena alchilica corta (C₂) e non presenta il gruppo metilico; al contrario, HPMA ha la catena alchilica più lunga e la presenza dell'ingombro del metile, quindi minor reattività [9].

1.2.4. Reazione di polimerizzazione

Isocianati e polioli reagiscono assieme in una reazione di addizione per formare un legame uretanico (Figura 37).

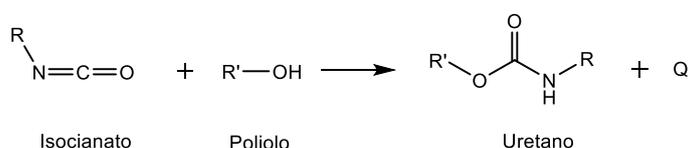


Figura 37. Reazione di formazione di un legame uretanico [13].

Il gruppo isocianato è un gruppo altamente reattivo nei confronti di composti contenenti idrogeno legato ad un atomo più elettronegativo del carbonio (idrogeni attivi) come ammine, alcoli o acidi elencati in tabella 3.

La reattività del gruppo isocianato può essere spiegata analizzando le possibili strutture di risonanza (Figura 38).

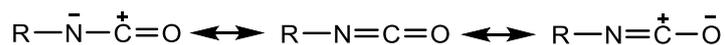


Figura 38. Strutture di risonanza del gruppo isocianato [13].

La densità elettronica tende ad essere maggiore sull'ossigeno ($\Delta X= 3.5$) e sull'azoto ($\Delta X= 3.0$) e minore sul carbonio ($\Delta X= 2.5$), portando ad una carica netta negativa su O ed N e positiva su C.

Tabella 3. Composti con idrogeni attivi in ordine di reattività decrescente con l'isocianato [13].

Composto con idrogeni attivi	Struttura	Velocità relativa della reazione non catalizzata a 25° C rispetto agli ossidrili primari
Ammine primarie alifatiche	$R-NH_2$	1000
Ammine secondarie alifatiche	R_2-NH	200-500
Ammine primarie aromatiche	$Ar-NH_2$	2-3
Idrossili primari	$R-CH_2-OH$	1
Acqua	$H-O-H$	1
Acidi carbossilici	$R-\overset{O}{\parallel}C-OH$	0,40
Idrossili secondari	$R-\overset{R}{\underset{ }{CH}}-OH$	0,30
Uree	$R-NH-\overset{O}{\parallel}C-NH-R$	0,15
Idrossili terziari	$R-\overset{R}{\underset{R}{\underset{ }{C}}}-OH$	0,005
Uretani	$R-NH-\overset{O}{\parallel}C-O-R$	0,003
Ammidi	$R-\overset{O}{\parallel}C-NH_2$	0,001

Generalmente, le reazioni che coinvolgono il gruppo NCO sono poliaddizioni in cui un nucleofilo contenente idrogeni attivi attacca il carbonio elettrofilico, mentre l'atomo di idrogeno si addiziona all'azoto. I gruppi elettron attrattori legati all'isocianato aumentano la sua reattività nei confronti dei nucleofili, mentre gruppi elettron donatori la diminuiscono.

Per questa ragione, gli isocianati aromatici sono spesso più reattivi rispetto a quelli alifatici. Anche l'ingombro sterico dei reagenti va ad influire sulla velocità della poliaddizione.

La formazione di un legame uretanico per poliaddizione è esotermica; il calore di reazione riportato in letteratura è di circa 17 Kcal/mol uretano per prodotti a base TDI, mentre è 24 Kcal/mol uretano per prodotti a base MDI [13].

La sintesi di un polimero uretan acrilato richiede 3 passaggi fondamentali:

- 1) Prepolimerizzazione, ovvero la formazione di un prepolimero uretanico dalla reazione tra isocianato e poliolo.
- 2) Capping del prepolimero uretanico con idrossialchil acrilato o metacrilato per formare una molecola di uretan acrilato.
- 3) Diluizione della resina UA “cappata” con un diluente reattivo contenente almeno un doppio legame C=C nella molecola in grado di reagire.

1.2.4.1. Step 1: prepolimerizzazione

Il primo step di sintesi è la formazione di un prepolimero uretanico, formato dalla reazione fra due molecole di diisocianato e una molecola di poliolo. La reazione viene condotta in eccesso di isocianato che consente di ottenere un prepolimero in cui tutti i gruppi OH del poliolo hanno reagito stechiometricamente con i gruppi NCO dell’isocianato, mentre i gruppi NCO in eccesso costituiscono la parte terminale della molecola, ancora in grado di reagire in reazioni successive (figura 39).

Se il rapporto fra i gruppi NCO ed OH è pari a 2, allora tutte le molecole di isocianato sono legate a quelle di poliolo ed il prepolimero si definisce “Full”, mentre se il rapporto NCO/OH è maggiore di 2 allora parte dell’isocianato non sarà legato al poliolo ma libero in soluzione ed il prepolimero si definisce “Quasi”.

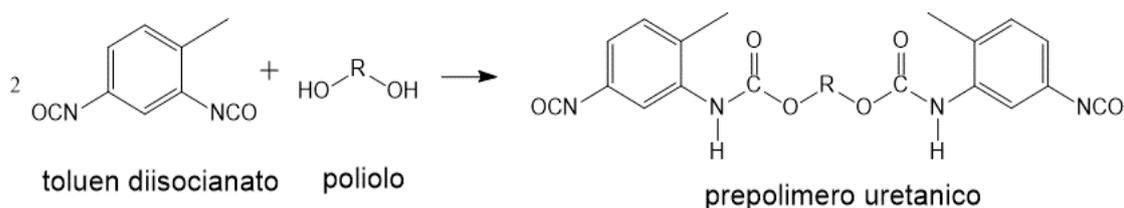


Figura 39. Primo step di sintesi di UA: formazione del prepolimero uretanico [9].

Si ottiene così il prepolimero che contiene gruppi NCO reattivi ma, se paragonato all'isocianato di partenza, con maggior peso molecolare, maggior viscosità, minor percentuale in massa di NCO e minore tensione di vapore.

Diversi fattori sono importanti per una buona riuscita della reazione di prepolimerizzazione, tra questi il bilanciamento dell'acidità dell'isocianato e della basicità del poliolo, entrambi derivanti dai rispettivi processi produttivi e forniti dal produttore. Nel caso in cui questi due parametri siano incerti, si possono verificare alcuni problemi nella prepolimerizzazione: se si ha eccesso di poliolo basico, i gruppi ossidrilici vanno a catalizzare la reazione di formazione dell'uretano, portando spesso a prodotti secondari come allofanati (Figura 40) o trimeri che portano ad un inviscosimento eccessivo della soluzione ed al successivo gelo (solidificazione) che può causare danni al reattore [9].

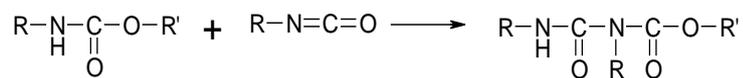


Figura 40. Formazione di un allofanato [1].

Un altro fattore da controllare è la presenza di acqua all'interno del poliolo, che deve essere minore di 1000 ppm, la quale può reagire con i gruppi isocianati per dare urea e CO₂ che causa una sovrappressione all'interno del reattore (figura 41).

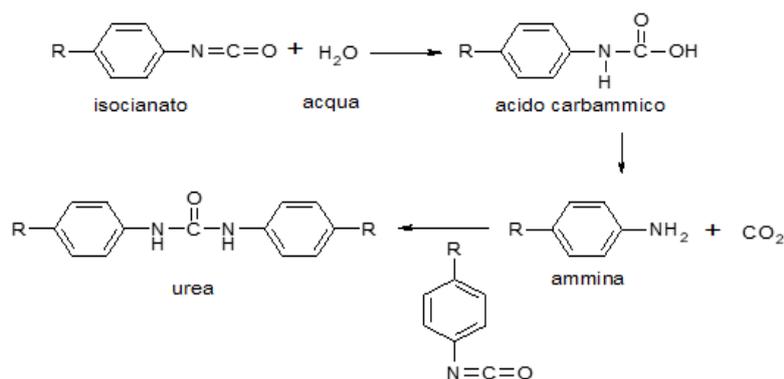


Figura 41. Formazione di urea [1].

L'urea può reagire ulteriormente con altro isocianato per dare biuretici, causando un aumento di viscosità incontrollato (figura 42).

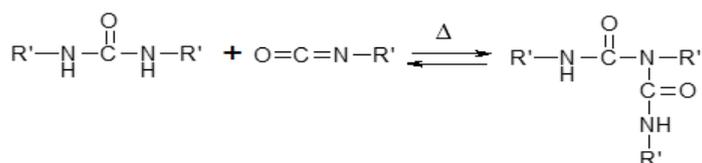


Figura 42. Formazione di un biuretto [1].

Un ulteriore parametro da controllare durante la prepolymerizzazione è la temperatura. Nonostante la reazione sia esotermica (quindi termodinamicamente sfavorita da un aumento di temperatura), occorre mantenere una temperatura sufficientemente alta per avere un'alta velocità di formazione del prepolymero uretanico, ma non troppo da permettere lo sviluppo di reazioni parassite che portano alla formazione di allofanati e biuretati. Nel caso di prepolymeri a base TDI, la temperatura di reazione massima viene fissata a 80°C (bibliografia report CRI interni), ed occorre evitare l'aumento oltre i 100°C. Per garantire questa condizione, è necessario aggiungere lentamente il poliolo (o la miscela di polioli) e mantenere il reattore termostato con acqua di raffreddamento.

Terminata l'aggiunta di poliolo all'isocianato, occorre lasciare il reattore in fase di digestione per 2/3 ore, affinché si abbia il completamento della reazione.

Al termine della digestione, tutto il poliolo è reagito, mentre è presente una quantità di gruppi isocianato che dipende dall'eccesso aggiunto; la quantità di NCO deve essere misurata per poter procedere allo step successivo della reazione. È possibile misurare la %NCO tramite titolazione per via umida (metodo ASTM D5155) o tramite un'analisi FT-IR (quantificando il picco relativo allo stretching del gruppo isocianato a 2270 cm⁻¹). Per questo prepolymero a base di TDI per resine UA, occorre avere una percentuale in peso di NCO dello 14,7 ± 0,2 [9].

1.2.4.1. Step 2: Capping

Per completare la formazione di un polimero uretano acrilato (UA), la reazione procede attraverso un secondo step di sintesi denominato "capping" in cui tutti il prepolymero viene fatto reagire con idrossialchil (meta)acrilati.

Durante la reazione di capping, i residui terminali NCO del prepolimero reagiscono con i gruppi OH delle molecole di idrossialchil (meta)acrilato per formare un polimero uretanico “cappato” (Figura 43).

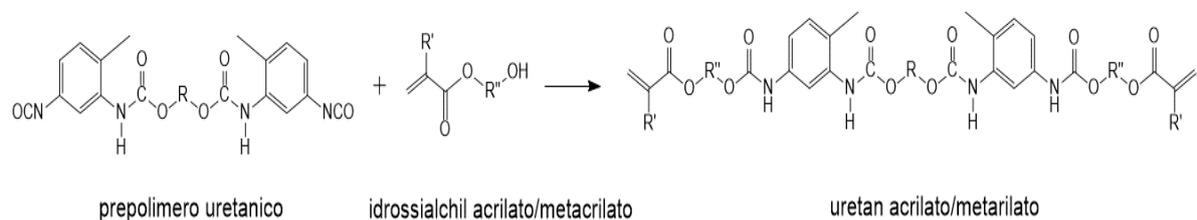


Figura 43. Secondo step di sintesi di UA: capping del prepolimero con idrossialchil (meta)acrilati [9].

Come gruppi funzionali terminali rimangono quindi dei gruppi acrilici che possono reagire, in presenza di opportuni catalizzatori, tra loro e con le molecole di diluente reattivo portando alla reticolazione del materiale.

La reazione di capping è una reazione essa esotermica, caratterizzata da un aumento di temperatura adiabatico di circa 60°C; l'aumento eccessivo della temperatura può portare alla reazione dell'idrossialchil acrilato con sé stesso causando un aumento di viscosità, una diminuzione della resa in polimero UA cappato e quindi pregiudicando le proprietà del materiale finale. La temperatura deve essere mantenuta sotto i 70°C (limite massimo di sicurezza) utilizzando una camicia refrigerante. Inoltre, si può controllare l'esotermia aggiungendo lentamente il prepolimero all'idrossialchil acrilato in modo da avere l'acrilato sempre in eccesso nel reattore [9].

La reazione di capping è caratterizzata da una discreta energia di attivazione. Non potendo aumentare la temperatura oltre il limite stabilito, è necessaria la presenza di un catalizzatore per poter oltrepassare la barriera energetica. Il catalizzatore utilizzato è il dibutil stagno dilaurato (Dabco T12); questo composto agisce da acido di Lewis indebolendo il legame CO dell'isocianato rendendo l'atomo di carbonio più elettrofilico nei confronti dell'idrossile dell'acrilato (Figura 44).

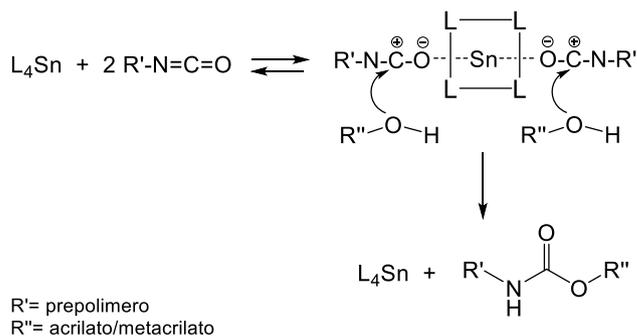


Figura 44. Meccanismo di reazione proposto per un catalizzatore organo-stagno [13].

Il catalizzatore, tuttavia, non può essere aggiunto all'inizio della reazione di capping perché provoca uno sviluppo di calore eccessivo ed una difficile gestione del processo. Per questo motivo, viene prima fatta reagire la maggior parte dell'idrossilchil acrilato senza catalizzatore, in modo da ottenere una diminuzione della quantità di NCO da 14,7% (target della prepolymerizzazione) al 3% in circa 1 ora di reazione; dopo di che, si aggiunge il restante idrossilchil acrilato addizionato di catalizzatore organo-stannico che permette di raggiungere la conversione completa dei gruppi NCO in circa 30 minuti. Il completamento della reazione può essere confermato mediante spettroscopia FT-IR dalla scomparsa dei segnali dovuti ai gruppi NCO. Tuttavia, la viscosità dell'UA cappato è troppo elevata per poter essere manipolato (oltre i 10000 mPa*s a 25°C) [9].

1.2.4.2. Step 3: aggiunta di diluente reattivo

Per poter abbassare la viscosità è necessario diluire il prodotto prima di scaricarlo dal reattore e processarlo; a questo scopo, durante la reazione di capping si aggiunge un eccesso di idrossilchil acrilato diluente reattivo, che rimane in soluzione una volta che i gruppi NCO del prepolimero hanno completamente reagito. Inoltre, alla fine del capping, si aggiunge un diluente reattivo. In questo modo si abbassa la viscosità dell'uretan acrilato sotto i 1000 mPa*s (a 25°C) in modo tale che sia facilmente processabile e manipolabile. Per motivi di sicurezza dovuti alla volatilità e all'infiammabilità dei diluenti utilizzati, durante questo step di sintesi la temperatura deve essere mantenuta a 25°C.

Il diluente deve essere reattivo, cioè deve contenere delle funzionalità che gli permettano di partecipare alle reazioni di reticolazioni con le molecole di UA una volta aggiunto un catalizzatore perossidico.

La scelta del diluente reattivo si basa su diversi fattori tra cui il costo, la disponibilità sul mercato, le proprietà chimico-fisiche, la pericolosità, l'impatto ambientale (EH&S) e non per ultime le proprietà e le performance del polimero finale.

Per applicazioni in materiali compositi, generalmente i diluenti reattivi più utilizzati sono stirene, vinil toluene e metil metacrilato (Figura 45), anche se presentano importanti problematiche legate alla sicurezza e alla pericolosità nella manipolazione e nella fase di processo che verranno analizzate in questo elaborato.

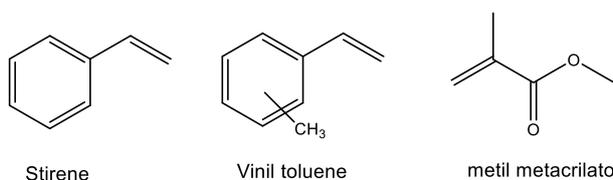


Figura 45. Diluenti reattivi tipici per UA, ed in generale per polimerizzazioni radicaliche [9].

1.2.5. Additivi

Il tipo di additivo per resine uretan acrilato dipende dal processo produttivo e dalle applicazioni finali di questi polimeri. Per applicazioni di UA in materiali compositi, si possono utilizzare additivi tenacizzanti, agenti distaccanti (IMR) e cariche inorganiche ma anche antischiuma, ritardanti di fiamma, pigmenti e stabilizzanti alla luce [1].

1.2.5.1. Tenacizzanti

Questi additivi hanno lo scopo di aumentare la tenacità (toughness), ovvero l'energia assorbita da un materiale prima di arrivare a rottura, e quindi di ottenere polimeri meno fragili. Solitamente si tratta di elastomeri di varia natura della catena macromolecolare. Per queste resine uretan acrilato viene addizionato in bassa percentuale e consiste in un poliolo ad alto peso molecolare (circa 8000

g/mol) che avendo un'alta flessibilità della catena macromolecolare permette abbassare la fragilità ed aumentare la tenacità [9].

1.2.5.2. Distaccanti (IMR ed EMR)

L'agente distaccante (internal mould release agent, IMR) è particolarmente importante nel processo di pultrusione per materiali compositi. Vengono generalmente utilizzati esteri di acidi grassi a catena lunga (stearati) salificati con metalli oppure siliconi a basso peso molecolare. L'IMR durante la fase di cura della resina migra dall'interno alla superficie del polimero a causa dello "shrinkage" volumetrico, della pressione e della temperatura, garantendo la lubrificazione tra il materiale polimerico ed i macchinari ed evitando attriti che portano a superfici imperfette del manufatto. Un IMR deve avere varie caratteristiche come la totale solubilità nella resina, l'assenza di un impatto negativo (preferibilmente positivo) sulle proprietà finali quali proprietà meccaniche e colore, e deve poter ridurre i tempi di processo produttivo.

Nel caso di polimeri prodotti in stampo, l'agente distaccante assume il termine EMR (external mould release agent) e viene applicato sullo stampo prima di essere messo in contatto con il polimero da stampare. Gli EMR non devono contenere solventi particolarmente tossici, devono essere facilmente applicabili e rimovibili, devono asciugare velocemente, garantire un'alta bagnabilità dello stampo ed essere versatili per vari prodotti [14].

1.2.5.3. Altri additivi

Le cariche inorganiche hanno la funzione di abbassare il costo del materiale, ridurre il ritiro del polimero (volume shrinkage) e regolare la plasticità della resina. Devono essere puri, privi di acqua e uniformemente colorati per evitare imperfezioni del materiale finale. Si dividono in base alla dimensione e alla forma della particella e al tipo di composto (carbonati, silicati, ossidi metallici, ecc).

Gli agenti antischiuma o "air release" favoriscono la bagnabilità delle fibre rinforzanti e prevengono le inclusioni di aria all'interno della matrice durante il processo produttivo. Vengono utilizzati generalmente polisilossani, poliacrilati e oli minerali alifatici [15].

Capitolo 2. Scopo

Il presente lavoro di tesi è stato svolto presso l'azienda Dow Chemical di Correggio e riguarda lo sviluppo di nuovi materiali compositi fibro-rinforzati a matrice uretano-acrilato termoindurente. Molti precursori di matrici polimeriche che reticolano mediante polimerizzazione radicalica, come poliesteri insaturi, vinil esteri, poliuretani e uretano acrilati, durante il processo di formatura di un composito vengono solitamente addizionati con un diluente reattivo. Questo viene utilizzato per abbassare la viscosità del fluido ed il costo della resina, ma partecipa anche come co-monomero alla reticolazione, andando a migliorare le proprietà finali del composito. In assenza di diluente, la resina non sarebbe utilizzabile in fase di processo perché troppo viscosa o addirittura solida.

Lo stirene è il diluente reattivo prevalentemente utilizzato nell'industria in quanto ha basso costo (circa 1 €/ Kg [9]), alta disponibilità (bulk chemical, produzione annuale mondiale di circa 25 milioni di tonnellate [16]), alta compatibilità con le principali resine e permette di ottenere ottime proprietà finali (bassa viscosità, alta T_g e buone proprietà meccaniche del polimero dopo reticolazione). Tuttavia, lo stirene è una sostanza molto pericolosa in caso di contatto o inalazione, possiede elevata volatilità, elevata tensione di vapore e un basso flash point (31°C). Il problema maggiore per l'industria è che rientra fra i composti sospetti cancerogeni [17], perciò l'utilizzo è particolarmente complicato e strettamente regolamentato.

In alternativa, le grandi industrie utilizzano metil metacrilato (MMA) oppure vinil toluene (VT); il primo ha un flash point molto basso (10°C) che implica un rischio di infiammabilità molto elevato in fase di processo, mentre il secondo, pur non essendo catalogato come sostanza cancerogena, risulta molto tossico in quanto ha effetti sul sistema nervoso ed è irritante per la pelle e i tratti respiratori, inoltre è più costoso rispetto allo stirene ed ha comunque un flash point di 53°C.

Occorre quindi trovare un diluente reattivo alternativo a stirene, vinil toluene e MMA che consenta di migliorare l'aspetto di sicurezza e pericolosità legato alla manipolazione e all'utilizzo dei diluenti, mantenendo o migliorando le proprietà finali della resina e contenendo i costi di produzione.

L'obiettivo del mio tirocinio, svolto presso l'azienda Dow Chemical di Correggio (RE), è stato quindi quello di sviluppare varie formulazioni di resine uretan acrilato (UA) utilizzando diversi diluenti reattivi, per ottenere materiali compositi rinforzati con fibra di vetro con migliori caratteristiche di Environmental, Health and Safety (EH&S) rispetto alle attuali resine che prevedono l'utilizzo di stirene, MMA o vinil toluene come diluente reattivo, cercando di mantenere o migliorare le proprietà chimico-fisiche e meccaniche dei manufatti.

I diluenti reattivi utilizzati in questo studio sono circa 30 ed appartengono a varie categorie: composti vinilici aromatici, acrilati, metacrilati, isocianurati e allili aromatici, i quali hanno tutti la caratteristica di avere almeno un doppio legame C=C nella struttura molecolare.

Il progetto è stato svolto in 3 diverse fasi:

Fase 1. Valutazione e selezione dei diluenti reattivi in commercio in base a:

- Indicazioni di pericolo EH&S (tossicità, infiammabilità e altri rischi chimici)
- Proprietà chimico-fisiche (polarità, viscosità, aspetto)
- Funzionalità (strutture da mono-funzionali a tri-funzionali)
- Odore (valutazione soggettiva, utile in fase di processo)
- Costo di mercato

Fase 2. Caratterizzazione dei diluenti reattivi puri e delle varie resine uretan acrilato (senza additivi e rinforzanti) ottenute miscelando la stessa matrice UA con i differenti diluenti reattivi. Le proprietà studiate sono: reattività e comportamento reologico, temperatura di transizione vetrosa (T_g), assorbimento d'acqua, ritiro volumetrico e proprietà meccaniche in flessione e impatto.

Fase 3. Scelta dei diluenti reattivi più performanti, creazione di materiali compositi a base di UA rinforzati con fibra di vetro unidirezionale ottenuti con tecnica di infusione sotto vuoto e caratterizzazione delle proprietà dei manufatti preparati. In particolare sono state testate le loro proprietà meccaniche per valutarne la resistenza a flessione, all'impatto, a trazione e l'interlaminar shear strength (ILSS).

Capitolo 3. Parte sperimentale

3.1. Materiali utilizzati

Le materie prime utilizzate sono essenzialmente la resina uretan acrilato formulata con diluente reattivo e additivi, il sistema catalitico che consente la reticolazione e, per la formazione del composito, la fibra di vetro.

3.1.1. Resina uretan acrilato

In tabella 4 viene riportata la formulazione della resina UA utilizzata in questo studio. La resina è stata prodotta in un impianto pilota con una capacità di circa 50 Kg per ogni batch. Il reattore è un tino agitato meccanicamente dotato di una camicia esterna riempita con olio diatermico che provvede alla termoregolazione; il reattore viene mantenuto sotto costante flusso inerte di azoto durante tutto il processo, per evitare la degradazione all'aria dei doppi legami; il caricamento viene eseguito in depressione per consentire l'aspirazione delle materie prime dall'alto, mentre la pressione durante la reazione viene mantenuta leggermente superiore a quella atmosferica grazie al flusso di azoto.

Il formulato è costituito da isocianato aromatico difunzionale (TDI) ed una miscela di polioli di vario peso molecolare e numero di gruppi funzionali OH che impartiscono al prepolimero determinate proprietà di viscosità e rigidità; il rapporto NCO/OH dopo lo step di prepolimerizzazione è 2,51 quindi si ha un largo eccesso di isocianato che, successivamente, potrà reagire con l'idrossialchil metacrilato (HPMA) nello step di capping; l'acrilato è stabilizzato con 600 ppm di inibitore (TEMPO); il catalizzatore della reazione di capping è dibutil stagno dilaurato (Dabco T12).

Tabella 4. Formulazione della resina uretan acrilato utilizzata.

Materie prime	Descrizione	%
Isocianato		
Toluene diisocianato	NCO= 48.3%, funzionalità= 2, viscosità= 2.5 cP	18,5
Step di prepolimerizzazione		
Poliolo 1	Poliolo polietere, n°OH= 29, Mw= 6000	17,4
Poliolo 2	Poliolo polietere, n°OH= 264, Mw= 400	
Poliolo 3	Poliolo polietere, n°OH= 85, Mw= 255	
Poliolo 4	Poliolo polietere, n°OH= 584, Mw= 190	
NCO/OH dopo prepolimerizzazione		2,51
Target NCO dopo prepolimerizzazione		14,9
Step di capping		
Acrilato/Metacrilato	Idrossialchil metacrilato, n°OH= 390, Mw= 144	18,4
Catalizzatore	Dibutil stagno dilaurato (DBTDL)	0,002
Inibitore omopolimerizzazione acrilati	(2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-il) ossile (TEMPO)	0,06
Target NCO dopo capping		0,0
Step di diluizione con diluenti reattivi		
Acrilato/Metacrilato	Idrossialchil metacrilato, n°OH= 390. Mw= 144	24,6
DILUENTE REATTIVO		18,2
Diluyente reattivo totale %		43,8
additivi		
Agente di rilascio interno	IMR a base di stearati	1,0
Agente tenacizzante	Poliolo polietere, n°OH= 14, Mw= 8000	2,8
Massa totale %		100

Si può notare dalla tabella che l'idrossialchil metacrilato è utilizzato sia come agente di capping (18.4%) che come diluente reattivo (24.6%) per abbassare la viscosità del sistema durante la fase di capping; costituisce quindi il 43% del formulato totale. Un'alternativa all'uso di HPMA per abbassare la viscosità della soluzione, sarebbe trovare un diluente reattivo che possa essere aggiunto direttamente nella fase di capping in grado di resistere alle temperature di reazione (70°C) senza causare problemi di sicurezza nel processo; dovrebbe quindi essere un composto con alto flash point e bassa volatilità; non sono adatti per questo scopo stirene, vinil toluene e metil metacrilato.

Terminata la reazione di capping, il polimero uretan acrilato viene scaricato dal reattore a caldo (circa 40°C) in modo da mantenere bassa la sua viscosità e permettere un facile trasferimento. La resina "cappata" così ottenuta è stata quindi utilizzata per i test di screening aggiungendo i vari diluenti reattivi scelti e gli additivi (IMR e poliolo tenacizzante).

3.1.2. Processo di curing

Sia i diluenti reattivi puri che le corrispondenti resine uretan acrilato addizionate di diluente vengono reticolati in presenza di un composto perossidico (tabella 5) che agisce da iniziatore termico della reazione di polimerizzazione radicalica: il perossido, superata una determinata temperatura, si decompone generando specie radicaliche in grado di reagire con i doppi legami C=C presenti nella resina e nel diluente reattivo. Viene così creato un “network” polimerico in cui il diluente reattivo crea delle reticolazioni a ponte fra le varie catene di uretan acrilato, andando così a definire le proprietà finali della resina.

In questo studio sono stati utilizzati vari sistemi iniziatore/catalizzatore per la reazione di curing (tabella 5). In tabella 6 sono invece riportate le “Self Accelerated Decomposition Temperature” (SADT) dei perossidi utilizzati, ovvero la temperatura alla quale un perossido inizia a decomporsi auto accelerando la reazione.

Tabella 5. Sistemi catalitici utilizzati nello studio dei diluenti reattivi alternativi.

Sistema catalitico	Diluenti reattivi puri	Primo screening dei formulati UA	Test finali dei migliori formulati UA	Infusione di compositi
Trigonox 23 1% pbw	test reologici			
Trigonox 23 1% pbw + Cobalto ottoato 0,5% pbw	lastre di resina			
Trigonox 239 2% pbw + Cobalto ottoato 0,25% pbw		test reologici e lastre di resina		
Peroxan BCC 1% pbw + Peroxan PB 0,7% pbw			test reologici e lastre di resina	pannelli di composito infusi

Tabella 6. SADT degli iniziatori perossidici utilizzati [18][19].

	SADT (°C)
Trigonox 23 = t-Butil Perossineodecanoato	15
Trigonox 239 = Cumil Idroperossido	55
Peroxan BCC = Di-(4-t-butil-cicloesil) Perossidicarbonato	40
Peroxan PB = t-Butil Perossibenzoato	60
Cobalto ottoato = Cobalto 2-Etil Esanoato (soluzione al 65% in idrocarburi C ₁₀ -C ₁₃)	/

I diluenti reattivi puri sono stati reticolati in presenza di due sistemi diversi:

- 1 % pbw di ter-Butil Perossineodecanoato (Trigonox 23) per i test reologici.
- 1 % pbw di ter-Butil Perossineodecanoato (Trigonox 23) + 0,5 % pbw di Cobalto Ottoato per i test di ritiro volumetrico ed assorbimento d'acqua.

La reticolazione dei formulati uretan acrilato del primo screening è stata effettuata in presenza di:

- 2 % pbw di Cumil Idroperossido (Trigonox 239) + 0,25 % pbw di Cobalto Ottoato.

Il curing dei pannelli di composito infusi e quello dei relativi formulati uretan acrilato sono stati effettuati in presenza di:

- 1 % pbw di Di-(4-ter-Butil-Cicloesil) Perossidicarbonato (Peroxan BCC) + 0,7 % pbw di ter-Butil Perossibenzoato (Peroxan PB).

Questo sistema di perossidi è comunemente utilizzato nell'industria dei poliesteri insaturi ed è particolarmente indicato per l'infusione di uretan acrilati.

In figura 46 vengono riportate le formule chimiche dei perossidi utilizzati e dell'accelerante al cobalto.

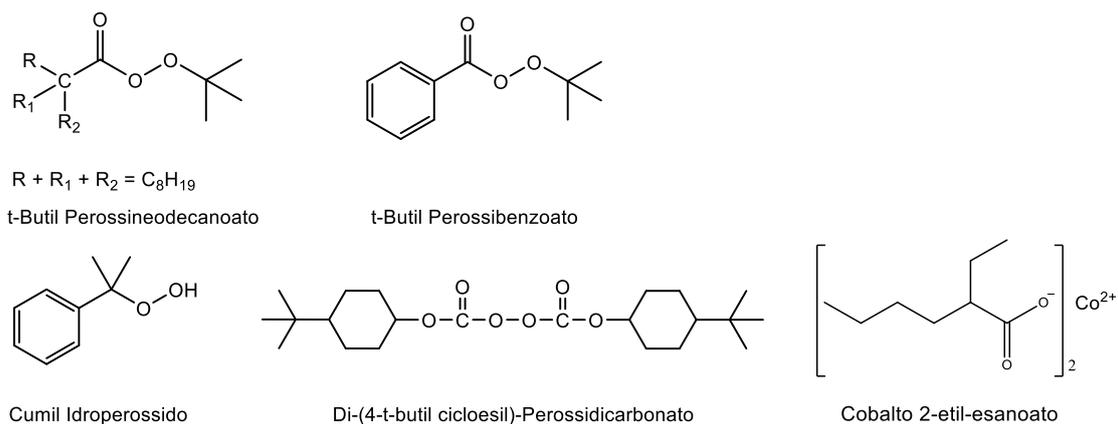


Figura 46. Formule chimiche dei perossidi e dell'accelerante al cobalto utilizzati [18] [19].

3.1.3. Fibra di vetro

La fibra di vetro utilizzata per l'infusione di materiale composito è la Hybon® 2002 di PPG Fiberglass. Questa fibra è una fibra di vetro di tipo E e si presenta sotto forma di tessuto (roving woven) in cui il 95% delle fibre sono disposte unidirezionalmente, mentre il restante 5% è disposto perpendicolarmente (90°), ed è necessario per tenere compatte le fibre unidirezionali (figura 47). La fibra è trattata superficialmente con un agente di "sizing" costituito da un silano

funzionalizzato che migliora l'adesione fra fibra e matrice UA attraverso la formazione di legami covalenti fra la fibra e la resina [20].

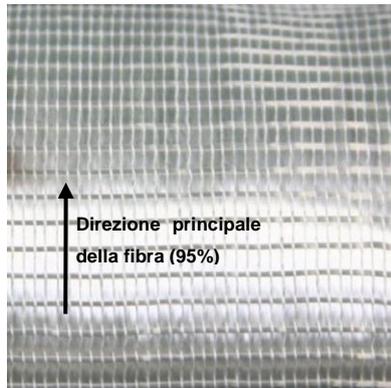


Figura 47. Fibra di vetro E: tessuto unidirezionale Hybon 2002 di PPG Fiberglass [20].

3.2. Tecniche e strumentazioni utilizzate

Di seguito, vengono riportati gli strumenti ed i principi utili per la caratterizzazione di resine e materiali compositi.

3.2.1. Reologia

La reologia permette di studiare le deformazioni subite dalla materia per effetto di una sollecitazione; le misurazioni vengono effettuate utilizzando un reometro [21]. Per questo studio è stato utilizzato un reometro di Anton Paar, modello MCR102 rappresentato in figura 48.

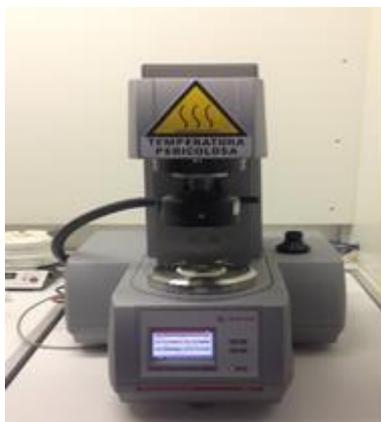


Figura 48. Reometro MCR102 di Anton Paar [22].

Lo strumento consente di quantificare alcune proprietà di lavorabilità di un materiale come pot life, working life, gel time, e proprietà finali come la T_g ; è dotato di un sistema di misura costituito da due piatti, uno fisso inferiore ed uno mobile superiore; sul piatto inferiore, termoregolabile, vengono deposti alcuni grammi di resina liquida miscelata al sistema catalitico; il piatto superiore viene abbassato elettronicamente fino a toccare la resina e raggiungere un determinato “gap” fra i due piatti (figura 49).



Figura 49. Gap fra il piatto inferiore termoregolabile ed il piatto di misura superiore [22].

Il sistema viene termostato e isolato dall'ambiente esterno abbassando la “calotta” riscaldante e si avvia la misurazione. Il sistema di misura può funzionare in rotazione oppure in oscillazione del piatto superiore; l'operatore può controllare la velocità di rotazione, la frequenza e l'ampiezza di oscillazione, il gap fra i piatti e la forza normale che agisce sul liquido. Viene misurato il momento torcente (τ), cioè la coppia di momenti meccanici che induce la torsione del sistema di misura e provoca lo scorrimento fra i “piani” del fluido in esame, che viene convertito dal software nei vari parametri reologici di modulo e viscosità [22].

In questo studio, la misurazione viene fatta in oscillazione con sistema di misura “parallel plate” con diametro del piatto $d= 25$ mm e gap iniziale di 1 mm; il “parallel plate” si differenzia per la geometria dei due piatti (figura 50) da un sistema di misura “cone and plate”, solitamente utilizzato per misure di viscosità in rotazione di polimeri allo stato liquido e non in reazione.

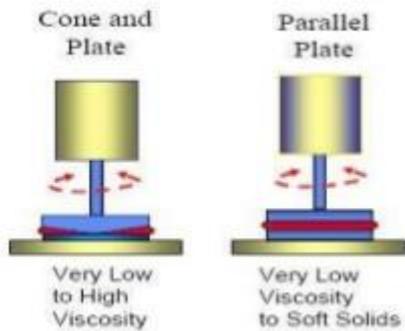


Figura 50. Differenze fra sistema di misura "cone and plate" dal sistema "parallel plate" [23].

Per caratterizzare i polimeri reattivi termoindurenti, occorre variare i parametri operativi quando si passa dallo stato liquido a quello solido: quando il sistema è ancora liquido, la frequenza di oscillazione è stata impostata a 10 Hz, l'ampiezza dell'oscillazione al 10% e la forza normale che agisce sulla resina pari a 0 N. Quando il sistema reticola, la frequenza e l'ampiezza dell'oscillazione sono state diminuite fino a 1 Hz e 0,1% per evitare grandi oscillazioni nella misura delle proprietà reologiche. A polimerizzazione completata si aumenta la forza che agisce sulla resina fino a 5 N, per evitare il distacco della resina dal piatto superiore a causa del ritiro volumetrico.

Per quanto riguarda la temperatura durante la prova, il programma prevede una rampa di riscaldamento da 25°C a 150°C della durata di 50 min (2,5°C/min) in cui avviene il curing della resina, un'isoterma a 150°C per 10 min ed un successivo raffreddamento fino a 25°C (2,5°C/min). il programma utilizzato è riportato in tabella 7.

Tabella 7. Parametri di test reologici utilizzati per i sistemi reattivi del primo screening.

PARAMETRI DI TEST REOLOGICO SU DILUENTI REATTIVI E FORMULATI UA DEL PRIMO SCREENING			
PARAMETRO	1° STEP	2° STEP	3° STEP
Temperatura (°C)	riscaldamento da 25°C a 150°C	150°C	raffreddamento da 150°C a 25°C
Forza (N)	0	5	5
Oscillazione γ %	10 --> 0,1*	0,1	0,1
Frequenza (Hz)	10 ----> 1*	1	1
Tempo (min)	50	8	50
Velocità di risc./raffr.	2,5 °C/min	/	2,5 °C/min
* il cambio di oscillazione e frequenza è a 60°C durante la rampa di riscaldamento			

Per le prove al reometro dei formulati UA scelti per la fase di infusione, il test di reattività è stato leggermente modificato per poter misurare la viscosità esatta del formulato quando è ancora in fase liquida. Il test modificato per i formulati UA per l'infusione prevede un'isoterma iniziale a 25°C per 5 minuti in cui viene misurata la viscosità, un riscaldamento a 40°C seguito da un'ulteriore isoterma a 40°C per 5 minuti; dopo di che, la resina viene scaldata con una rampa di temperatura da 40°C a 150°C per caratterizzare gel time e T_g in riscaldamento. Il programma modificato è riportato in tabella 8.

Tabella 8. Parametri di test reologici utilizzati per i formulati UA selezionati per la fase di infusione.

PARAMETRI DI TEST REOLOGICO MODIFICATO PER I FORMULATI UA SCELTI PER L'INFUSIONE				
PARAMETRO	1° STEP	2° STEP	3° STEP	4° STEP
Temperatura (°C)	25	riscaldamento da 25°C a 40°C	40	riscaldamento da 40°C a 150°C
Forza (N)	0	0	0	0
Oscillazione γ %	10	10	10	0,1
Frequenza (Hz)	10	10	10	1
Tempo (min)	5	5	5	45
Velocità di risc./raffr.	/	3°C/min	/	2,5°C/min

3.2.2. Assorbimento d'acqua

L'H₂O assorbita è una caratteristica importante per una resina termoindurente, specialmente se l'applicazione finale richiede l'esposizione del materiale a fenomeni atmosferici quali pioggia, umidità o acqua marina.

Il test eseguito sui compositi di UA con fibra di vetro segue la normativa ASTM D570-98, mentre su diluenti reattivi e resine UA pure è diversa la dimensione dei campioni (60x10x4 mm invece di 60x60x1 mm come da normativa) per ragioni pratiche di taglio della lastra di resina, in quanto non vi era una superficie disponibile per produrre provini di quelle dimensioni. Tuttavia, i risultati ottenuti sulle resine UA sono comunque importanti per un confronto fra i vari formulati.

La normativa prevede l'essiccazione dei provini in stufa a 105-110°C per 1 h, dopo di che si lasciano raffreddare e si pesano in bilancia analitica i provini; il provino secco è stato poi immerso in acqua distillata all'ebollizione per la durata di 2 h e successivamente raffreddato a temperatura ambiente in acqua fredda,

asciugato e pesato nuovamente. La differenza in massa del provino prima e dopo l'immersione rappresenta l'acqua assorbita dal materiale [24].

$$\% \text{H}_2\text{O assorbita} = \frac{m_{umido} - m_{secco}}{m_{secco}} * 100$$

3.2.3. Ritiro volumetrico (Shrinkage)

Per quantificare il ritiro volumetrico, sono state misurate le densità delle resine e dei diluenti reattivi allo stato liquido, misurando con un picnometro la massa di un volume noto di resina, su una bilancia analitica; dopo di che, le resine sono state curate e fatte reticolare in stufa a 140°C per 2 h; è stata poi misurata la densità di un provino di polimero solido con una bilancia idrostatica (figura 51) che funziona secondo il principio di Archimede, prima pesando il provino in aria, poi pesandolo immerso in acqua distillata:

$$\rho_{solido} = \frac{m_{sa} * \rho_l}{m_{sa} - m_{sl}}$$

in cui ρ_{solido} è la densità del provino, m_{sa} è la massa del solido in aria, m_{sl} è la massa del solido immerso in acqua e ρ_l è la densità del liquido nel quale il provino viene immerso [25].



Figura 51. Bilancia idrostatica per misure di densità dei campioni solidi [25].

La misura dello shrinkage è data dalla differenza fra la densità del solido e quella del liquido divisa per la densità del solido curato:

$$\text{Ritiro Volumetrico \%} = \frac{\rho_{\text{solido}} - \rho_{\text{liquido}}}{\rho_{\text{solido}}} * 100$$

3.2.4. Test di flessione (3-point-bending)

I test di flessione sulle resine UA sono stati eseguiti seguendo la normativa UNI EN ISO 178 utilizzando un dinamometro Instron® 5566 (figura 52) con una cella di carico di 1 kN ed una velocità di discesa del coltello superiore di 10 mm/min. Le dimensioni dei provini sono 80 mm*10 mm*4 mm mentre la distanza fra gli appoggi inferiori (span) è regolata a circa 64 mm in funzione dello spessore reale del provino. I test sono stati eseguiti a temperatura ambiente, su 5 provini per ogni formulato in modalità 3 point bending (figura 52). Per ogni provino sono stati determinati il modulo elastico a flessione (E_f), la massima resistenza a flessione (σ_f) e l'allungamento a rottura (ϵ_f).

$$E_f = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad \sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad \epsilon_f = \frac{6Dd}{L^2}$$

In cui: P= carico a rottura, b= larghezza del provino, d= spessore del provino, D= deflessione massima del centro del provino, L= misura dello span, m= pendenza del tratto lineare della curva sforzo-deformazione.



Figura 52. A sinistra, il dinamometro Instron 5566 per misure in flessione, a destra la rappresentazione della tecnica 3 point bending [26].

I test di flessione a tre punti sui materiali compositi sono stati eseguiti seguendo la normativa ISO 14125-A utilizzando un dinamometro Instron® 5566 sul quale è installata una cella di carico di 1 kN ed una velocità di discesa del coltello superiore di 2 mm/min. Le dimensioni dei provini sono 80 mm*15 mm*3 mm mentre la distanza fra gli appoggi inferiori (span) è regolata a circa 60 mm in funzione dello spessore reale del provino. I test sono stati eseguiti a temperatura ambiente, sulla base di 5 provini per ogni formulato.

3.2.5. Test di impatto (Charpy)

I test di impatto sulle resine UA sono stati eseguiti seguendo la normativa DIN EN ISO 179-2, utilizzando un pendolo Charpy di Instron® 9050 sul quale è installata una mazza da energia 1J posizionata con un angolo di impatto di 150° sul provino in modalità flat-wise senza intaglio (figura 53). Sono stati testati a temperatura ambiente 5 provini per ogni formulato di dimensioni 80mm* 10mm* 4mm. Sono state misurate la resilienza, cioè la capacità di un materiale di resistere all'urto (energia dell'impatto), e la tenacità, cioè la capacità di assorbire energia prima della rottura del provino, data dall'area sottesa alla curva sforzo-deformazione.



Figura 53. Pendolo Charpy di Instron® modello 9050 per prove di impatto e modalità “flatwise” del provino.

I test d'impatto sui materiali compositi sono stati eseguiti seguendo la normativa DIN EN ISO 179-2, utilizzando un pendolo Charpy di Instron® 9050 sul quale viene installata una mazza da energia di 7.5 J (per test in direzione trasversale

della fibra, 90°) e 50 J (per test in direzione longitudinale della fibra, 0°) posizionata con un angolo di impatto di 150° sul provino in modalità flat-wise senza intaglio (figura 53). Sono stati testati a temperatura ambiente 5 provini per ogni formulato di dimensioni 80 mm* 10 mm* 3 mm.

3.2.6. Test di trazione

I test di trazione sul materiale composito sono stati eseguiti seguendo la normativa ISO 527-5 utilizzando un dinamometro Instron® 5566. La distanza fra gli afferraggi è di 178mm; i provini sono rettangolari e di dimensioni 250mm* 25mm* 3mm; la velocità di trazione è 5 mm/min. Sono stati testati a temperatura ambiente 5 provini per ogni formulato. Le proprietà sono state misurate in direzione trasversale della fibra (90°); sono state misurate le proprietà di modulo elastico in trazione, carico massimo alla rottura e allungamento massimo alla rottura.



Figura 54. A sinistra, il dinamometro Instron 5566 per misure di trazione, a destra la rappresentazione della tecnica di trazione [27].

3.2.7. Interlaminar Shear Strength (ILSS)

Questa proprietà è importante per la caratterizzazione di un materiale composito fibro-rinforzato per stimare la forza di coesione tra gli strati di rinforzo, e quindi un indice della bontà del legame fra fibra e matrice; l'ILSS viene utilizzato

principalmente come proprietà di screening, cioè di confronto fra vari laminati, oppure nel controllo qualità di un prodotto.

Le misure di interlaminar shear strength sono state eseguite sul materiale composito seguendo la normativa ISO 14130, utilizzando un dinamometro Instron® 5566 utilizzato anche per i test di flessione 3-point-bending (figura 55), avente una cella di carico da 5 kN. Il test di ILSS è simile al test di flessione a 3 punti, ma vengono utilizzati provini più piccoli e distanza ridotta fra gli appoggi inferiori del provino (span), per incrementare lo sforzo di taglio e indurre la rottura interlaminare fra gli strati di composito. La velocità di discesa del coltello superiore è di 1 mm/min; le dimensioni dei provini sono di 30mm * 15mm * 3mm, mentre lo span è regolato a circa 15mm in funzione dello spessore reale del provino. I test sono stati eseguiti a temperatura ambiente, su 5 provini per ogni formulato in modalità Short Beam Shear. Per ogni provino sono stati determinati il carico massimo a rottura (F) e l'interlaminar shear strength apparente (τ).

$$\tau = \frac{3 F}{4 b h}$$

In cui: τ = interlaminar shear strength (ILSS), F= carico massimo a rottura, d= larghezza del provino, h= spessore del provino [28].



Figura 55. A sinistra, il dinamometro Instron 5566 per misure di ILSS, a destra la rappresentazione della tecnica Short Beam Shear per la determinazione dell'interlaminar shear strength [26].

3.2.8. Spettroscopia IR (ATR)

Questa tecnica è stata utilizzata per monitorare e quantificare la presenza del gruppo isocianato durante la sintesi delle resine uretan acrilato. È stata utilizzata lo spettrometro IR di Perkin Elmer® modello Spectrum 100 (figura 56), il quale funziona in riflettanza totale attenuata (ATR) (figura 57) che permette di eseguire misurazioni rapide e precise degli spettri IR sia di materiali solidi che liquidi. In particolare, è stata monitorata l'intensità del segnale a 2270 cm^{-1} , relativo allo stretching del gruppo NCO [29].



Figura 56. Spettrometro IR -ATR Spectrum 100 di Perkin Elmer.

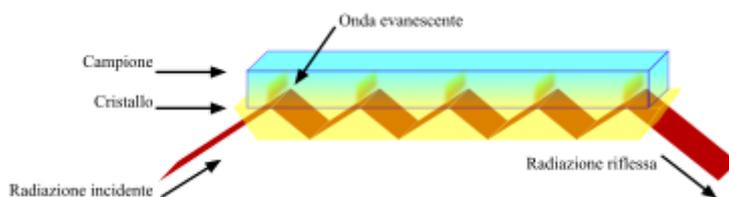


Figura 57. Principio di funzionamento della spettroscopia IR in riflettanza totale attenuata (ATR).

3.3. Procedura per l'ottenimento dei provini

3.3.1. Formulati uretan acrilato

Per quanti riguarda i diversi formulati UA, la procedura che porta all'ottenimento dei risultati di testing è composta da 8 fasi principali:

- I. Miscelazione della resina UA (ognuna contenente un diverso diluente reattivo) con il sistema catalitico perossidico.

- II. Degassaggio sotto vuoto della resina liquida per eliminare le bolle d'aria inglobate che possono causare difetti durante la fase di reticolazione in stufa e problemi nei test reologici. Questa fase deve essere abbastanza rapida per minimizzare l'evaporazione del diluente reattivo dalla miscela di reazione (figura 58).



Figura 58. Pompa e sistema di degassaggio della resina liquida.

- III. Prelievo di una piccola aliquota (qualche grammo) per il test di reologia allo scopo di determinarne la viscosità, la reattività, il gel time e la T_g .
- IV. Trasferimento della restante resina all'interno di uno stampo metallico sul quale viene prima applicato un coating di agente distaccante (figura 59).

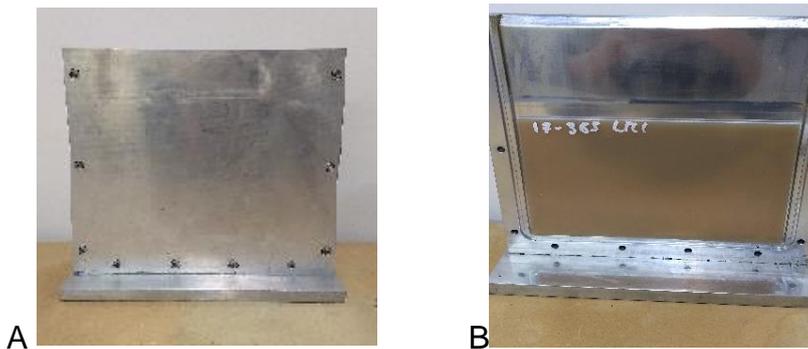


Figura 59. Stampo per il curing in stufa delle resine UA. Figura A) stampo chiuso, figura B) stampo aperto dopo il curing.

- V. Curing in stufa a 140°C per 2 h della resina, al termine del quale si ricava una "lastra" di resina solida di dimensioni di circa $20\text{cm} \times 10\text{cm} \times 0,4\text{cm}$ (variabili a seconda della quantità di resina colata nello stampo).
- VI. Raffreddamento dello stampo e destampaggio della resina UA reticolata.

- VII. Taglio della placca in campioni uniformi alle normative di testing con un apposito bindello.
- VIII. Test dei vari campioni ottenuti (impatto, flessione, assorbimento d'acqua, ritiro volumetrico).

3.3.2. Diluenti reattivi puri

La polimerizzazione dei diluenti reattivi puri richiede una procedura leggermente differente rispetto a quella seguita per i formulati UA, a causa del diverso sistema catalitico e curing del materiale:

- I. Miscelazione del diluente reattivo con 1% pbw di perossido Trigonox 23. La miscela non necessita di degassaggio perché il diluente reattivo ha una viscosità molto bassa perciò durante la miscelazione non si ha la formazione di bolle all'interno che devono essere eliminate.
- II. Prelievo di una piccola aliquota (qualche grammo) per il test di reologia.
- III. Aggiunta di 0,5% pbw di cobalto ottoato alla restante miscela.
- IV. Trasferimento in uno stampo chiuso della miscela reattiva di diluente e sistema catalitico.
- V. Curing a temperatura ambiente per 24h. Alcuni diluenti impiegano pochi minuti per reticolare, altri qualche ora, altri ancora non polimerizzano se lasciati in reazione per 1 settimana.
- VI. Taglio dei campioni ottenuti.
- VII. Test di assorbimento d'acqua e ritiro volumetrico.

3.3.3. Pannelli di composito per infusione

Il pannello di materiale composito viene formato per infusione della resina all'interno di un sacco a vuoto, all'interno del quale sono sistemati 4 strati di fibra di vetro. Il dettaglio della procedura di infusione viene trattato nel capitolo successivo (4.4. Procedura di infusione di materiali compositi).

Prima di essere infusa, la resina UA liquida è stata miscelata con il sistema catalitico composto da 1% di Peroxan BCC e 0,7% di Peroxan PB; la miscela è stata poi degassata sottovuoto ed una piccola aliquota è stata testata al

reometro per valutare l'effettiva reattività della resina: il programma di temperatura prevede un riscaldamento da 25°C a 150°C per confermare che vi sia reticolazione, evitando quindi problemi di curing o di reazioni indesiderate durante l'infusione.

La resina viene posta in stufa a 40°C per 15 min prima di procedere all'infusione.

Per infusione viene prodotto un pannello di dimensioni di circa 40cm*40cm, il quale viene sottoposto a post-curing in stufa a 140°C per 2h, al fine di migliorarne ulteriormente le proprietà meccaniche. I compositi sono poi stati inviati ad un'azienda esterna in cui vengono tagliati in provini uniformi alle normative di test. L'azienda utilizza la tecnica di taglio con getto d'acqua (waterjet) a pressione di 6500 bar. Il pannello tagliato è mostrato in figura 60.

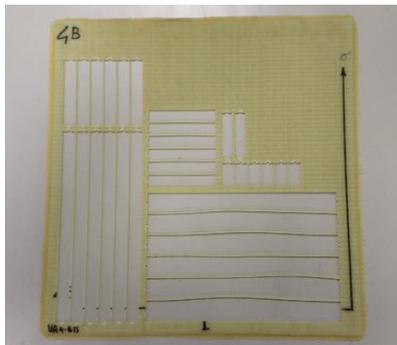


Figura 60. Pannello di materiale composito tagliato con tecnica di idrotaglio.

3.4. Procedura di infusione di materiali compositi

Prima di procedere all'infusione della resina, viene eseguito il "lay-up", ovvero la preparazione del tavolo da infusione (figura 61):

Il tavolo da infusione è in acciaio, riscaldato internamente con olio diatermico che permette, una volta infusa la resina, di curare ad alta temperatura il materiale. Tutti i materiali utilizzati sono progettati in modo tale da resistere alle alte temperature (fino a 200°C). Il tavolo viene coperto con un telo adesivo di teflon (A, figura 61) che permette il facile distacco del sacco da vuoto all'interno del quale viene infusa la resina. Il sacco da vuoto è costituito da strati successivi di diversi materiali. Sul tavolo viene disteso il "peel-ply" (B, figura 61), un tessuto che è a contatto con la fibra di vetro e che ha la funzione di creare una superficie uniforme e ben finita in modo da eliminare la necessità di ulteriori trattamenti

superficiali del composito; il peel-ply permette inoltre il passaggio della resina e dell'aria attraverso di esso, eliminando i possibili vuoti d'aria. Sopra al peel-ply viene disposta su 4 strati di 40cm*40cm il tessuto di fibra di vetro unidirezionale (C. figura 61); la disposizione è simmetrica: due strati rivolti verso l'alto seguiti da due strati rivolti verso il basso. Sopra la fibra di vetro viene posto un altro strato di tessuto peel-ply, sopra al quale viene posizionato il "release film" (D, figura 61) che è un film di teflon in cui sono presenti dei piccoli fori all'interno dei quali scorre la resina durante l'infusione. Sopra al "release film" viene posta una rete di drenaggio (D, figura 61) che aumenta il flusso della resina e consente la totale bagnabilità della superficie di fibra. Dopo di che, viene inserito all'estremità del sacco, un tubo di drenaggio a spirale (E, figura 61) che permette di ottimizzare l'afflusso della resina verso il perimetro e i punti difficili dello stampo. Al tubo a spirale viene applicato un connettore (E, figura 61) che collega il sacco con la pompa da vuoto ed il sistema di aspirazione della resina (F, figura 61). L'ultimo strato che compone il sacco a vuoto è costituito da un film plastico ad alta resistenza (G, figura 61) che viene fissato al tavolo con un nastro sigillante (H, figura 61), il quale consente una perfetta tenuta del vuoto durante l'infusione [30].

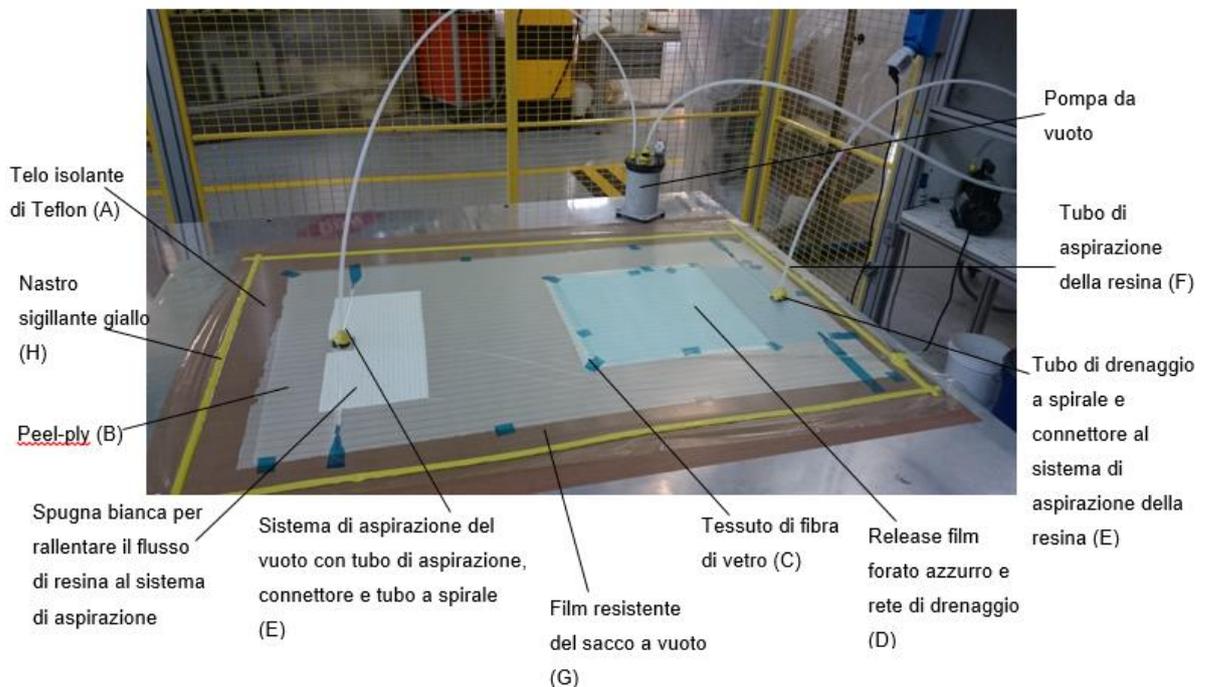


Figura 61. Lay up del tavolo e composizione del sacco a vuoto per infusione.

Dopo aver eseguito il lay-up si procede all'infusione della resina alla temperatura di 40°C. Questa temperatura permette l'infusione della resina a minor viscosità (500/700 mPa*s) rispetto a 25°C (1300/1700 mPa*s) e quindi diminuire il tempo e migliorare la bagnabilità della fibra. Il tempo di infusione è di circa 30 minuti ma dipende da diversi fattori quali viscosità della resina, distanza che deve percorrere la resina all'interno del sacco, permeabilità del rinforzo e il grado di vuoto presente [2].

Terminata l'infusione della resina, il tavolo viene riscaldato fino a 120°C per 2 h per eseguire il curing, seguito da un raffreddamento a temperatura ambiente. Una volta terminato il curing, il pannello di materiale composito viene destampato e messo in stufa per il post-curing a 140°C per 2 h.

La rimanente resina che non è stata infusa, è stata colata all'interno di uno stampo e curata in stufa a 140°C per 2 h al fine di ottenere campioni di resina che verranno tagliati e testati.

Capitolo 4. Risultati e discussione

Una approfondita ricerca bibliografica sui possibili diluenti che si possono utilizzare per resine uretan acrilato ha permesso di individuare 32 diversi composti. La selezione è stata basata inizialmente su alcune proprietà di EH&S che permettono di individuare una sostanza come potenziale pericolo. Seguendo queste linee guida, è stato possibile classificare i diluenti secondo 3 tipi di principali problematiche [31]:

- Sicurezza dei lavoratori (cancerogenicità, mutagenicità, tossicità o sensibilizzazione, assorbimento della pelle, ecc)
- Sicurezza del processo (infiammabilità, esplosività, emissioni VOC, cattivi odori, ecc)
- Considerazioni ambientali e regolamentari (ecotossicità, contaminazione delle acque e dei terreni, impatto sull'ozono, ecc).

In particolare sono stati tenuti in considerazione i pittogrammi di pericolo e le relative frasi H e P presenti sull'etichetta delle vare sostanze chimiche, oltre ad alcune proprietà chimico-fisiche come flash point, volatilità, punto di ebollizione, viscosità e odore.

In figura 62 sono riportate alcune caratteristiche dei diluenti reattivi di riferimento (benchmarks) utilizzati nella produzione industriale delle resine UA come diluenti reattivi: stirene, metil metacrilato e vinil toluene.

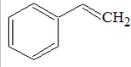
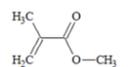
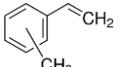
STIRENE		METIL METACRILATO (MMA)		VINIL TOLUENE	
	simboli di rischio chimico 		simboli di rischio chimico 		simboli di rischio chimico 
aspetto	liquido incolore	aspetto	liquido incolore	aspetto	liquido incolore
odore	pungente, caratteristico	odore	pungente, caratteristico	odore	pungente, caratteristico
viscosità	0,76 cP (20°C)	viscosità	0,6 cP (20°C)	viscosità	0,8 cP (20°C)
tensione di vapore	5 mmHg (20°C)	tensione di vapore	29 mmHg (20°C)	tensione di vapore	2 mmHg (20°C)
T fusione	-31°C	T fusione	-48°C	T fusione	-77°C
T ebollizione	145°C	T ebollizione	100°C	T ebollizione	170°C
flash point	37°C	flash point	10°C	flash point	53°C
frasi H	226 - 332 - 315 - 319 - 361d - 372	frasi H	225 - 335 - 315 - 317	frasi H	226 - 304 - 315 - 319 - 332 - 335

Figura 62. Principali proprietà chimico-fisiche analizzate nella scelta dei diluenti reattivi.

Si può notare che tutti i diluenti sono infiammabili, nocivi ed irritanti per le vie respiratorie; stirene e vinil toluene sono particolarmente tossici (tra cui stirene sospetto cancerogeno); hanno tutti un odore caratteristico e forte oltre che un

basso flash point che va dai 10°C del MMA ai 53°C per il VT ed una alta volatilità, in particolare stirene (5 mmHg) e vinil toluene (2 mmHg).

I 32 diluenti presi in esame in questo studio sono raccolti in tabella 9.

Tabella 9. Lista dei diluenti reattivi potenzialmente utilizzabili per resine UA.

Gruppo di appartenenza del diluente reattivo	Funzionalità (n° C=C)	Diluente reattivo	CAS N°	Fornitore	Costo comparativo da Sigma-Aldrich (€/Kg)	Flash point (°C)	Frasi R (EH&S)	Odore	pittogrammi di pericolo
vinile aromatico	1	Vinil toluene (mix isomeri 60% <i>m</i> -40% <i>p</i> -1% <i>o</i>)	25013-15-4	Deltech	82	53	H226-H304-H315-H319-H332-H335	forte	
		Stirene	100-42-5		31	37	H226-H315-H319-H332-H361d-H372	forte	
		4-terz-butilstirene (TBS)	1746-23-2	Deltech	130	81	H315-H319-H335	debole	
	2	Allil fenilacetato	1797-74-6	Sigma-Aldrich	336	113	H302-H312-H315-H319-H332-H335	forte	
		Divinil benzene (DVB)	1321-74-0	Dow	135	64	H302-H315-H317-H318-H335-H412	debole	
		Dialil ftalato	131-17-9	Sigma-Aldrich	56	166	H302-H410	no	
idrossialchil acrilato	1	Idrossietil Acrilato (HEA) ROCRYL™ 420	818-61-1	Dow	191	101	H302 H311 H314 H317 H400	no	
idrossialchil metacrilato	1	Idrossipropil metacrilato (HPMA) ROCRYL™ 410	27813-02-1	Dow	298	98	H317, H319	no	
		Idrossietil metacrilato (HEMA) ROCRYL™ 400	868-77-9	Dow	40	106	H315-H317-H319	no	
poliolo acrilato	1	Etilene glicole fenil eter acrilato (EGPEA)	48145-04-6	Sigma-Aldrich	264	113	H315-H319-H335-H411	forte	
	2	Dipropilene glicole diacrilato (DPGDA)	57472-68-1	Sigmachem	292	137	H315 - H317 - H318	no	
		Tripropilene glicole diacrilato (TPGDA)	42978-66-5	Sigmachem	321	153	H315, H319, H335, H411	no	
poliolo metacrilato	1	Diethylene glicole metil eter metacrilato (DEGMEMA)	45103-58-0	Sigma-Aldrich	224	113	H315-H317-H319-H335	no	
	2	Etilene glicole dimetacrilato (EGDMA)	97-90-5	Sigma-Aldrich	214	101	H317-H335	debole	
		Poliethylene glicole dimetacrilato 550 (PEGDMA)	26915-72-0	Sigma-Aldrich	214	113	H315-H319-H335	no	
		Triethylene glicole dimetacrilato (TEGDMA)	109-16-0	Sigma-Aldrich	208	167	H317	no	
		Diethylene glicole dimetacrilato (DEGDMA)	2358-84-1	Sigma-Aldrich	242	113	H315-H319-H335	no	
acrilato	1	2-Etil esil acrilato (2-EEA)	103-11-7	Dow	59	86	H315-H317-H335-H412	debole	
	2	1,6-esanediol diacrilato (1,6-HDDA)	13048-33-4	Sigmachem	250	113	H315, H317, H319	no	
	3	Trimetilopropano triacrilato (TMPTA)	15625-89-5	Sigmachem	295	194	H315, H317, H319	no	
metacrilato	1	Isobornil metacrilato (IBOMA)	7534-94-3	Evonik	238	114	H412	debole	
		Cicloesil metacrilato (CHMA)	101-43-9	Evonik	508	83	H315, H319, H317	forte	
		Buil metacrilato	97-88-1	Sigma-Aldrich	45	54	H226-H315-H317-H319-H335	forte	
		2-Etossietil metacrilato (2-EEMA)	2370-63-0	Dow	334	72	H315, H319, H335	forte	
		Lauril metacrilato	142-90-5	Sigma-Aldrich	103	107	H315-H319-H335-H410	debole	
		Benzil metacrilato	2495-37-6	Sigma-Aldrich	141	107	H315-H319-H335	debole	
		Tetraidrofurfuril metacrilato (THFMA)	2455-24-5	Sigma-Aldrich	222	90	H227-H315-H319-H335-H412	debole	
		Metil metacrilato (MMA)	80-62-6	Sigma-Aldrich	55	9	H225-H315-H317-H335	forte	
	2	1,6-Esanediol dimetacrilato (1,6-HDDMA)	6606-59-3	Sigmachem	643	109	H315-H319-H335	debole	
		1,4-Butandiol dimetacrilato (1,4-BDDMA)	2082-81-7	Evonik	207	113	H315, H317, H319, H335	debole	
		3	Trimetilol propano trimetacrilato (TMPMA)	3290-92-4	Sigmachem	123	130	H411	no
isocianurato	3	Tris-(2-acriloloisili etil) isocianurato	40220-08-4	Sigma-Aldrich	442		H315-H319-H335	no	

Di questa lista, stirene e metil metacrilato non sono stati inclusi nel primo screening perché sono particolarmente pericolosi, mentre il vinil toluene è stato incluso come diluente di riferimento per lo screening delle proprietà.

Idrossietil acrilato (HEA), idrossimetil metacrilato (HEMA), dietilenglicole dimetacrilato (DEGDMA) e 2-etil esil acrilato (2-EHA) sono già noti per avere un

impatto negativo sulle proprietà finali della resina UA perciò non sono stati inclusi nello screening.

Nella selezione dei diversi diluenti utilizzati, si è deciso di non considerare, in un primo momento, il costo dei vari diluenti fornito da Sigma Aldrich dato che si tratta di un prezzo che non è indicativo del vero prezzo di mercato di un determinato composto; è stato quindi deciso di dare priorità della scelta all'aspetto di EH&S ed alle proprietà finali della resina reticolata.

In tabella 10 sono contenute tutte le frasi di rischio H che caratterizzano i diluenti reattivi presi in considerazione in questo studio; è possibile affermare che tutti i diluenti scelti presentano pericolosità/ tossicità inferiori rispetto allo stirene e al vinil toluene.

Tabella 10. Lista delle frasi H del regolamento CLP (CE) 1272/2008 dei vari diluenti reattivi [32].

H 225	=	Liquido e vapori facilmente infiammabili.
H 226	=	Liquido e vapori infiammabili.
H 227	=	Liquido combustibile.
H 302	=	Nocivo per ingestione.
H 304	=	Può essere letale in caso di ingestione e di penetrazione nelle vie respiratorie.
H 311	=	Tossico per contatto con la pelle.
H 312	=	Nocivo per contatto con la pelle.
H 314	=	Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.
H 315	=	Provoca irritazione cutanea.
H 317	=	Può provocare una reazione allergica cutanea.
H 318	=	Provoca gravi lesioni oculari.
H 319	=	Provoca grave irritazione oculare.
H 332	=	Nocivo se inalato.
H 335	=	Può irritare le vie respiratorie.
H 361d	=	Sospettato di nuocere al feto.
H 372	=	Provoca danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta.
H 400	=	Molto tossico per gli organismi acquatici.
H 410	=	Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata.
H 411	=	Tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata.
H 412	=	Nocivo per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata.

4.1. Primo screening su diluenti reattivi puri e formulati UA

Sono stati caratterizzati 26 diluenti reattivi puri e le corrispondenti 26 resine UA addizionate di diluente. Sono state determinate le proprietà reologiche (profilo di reattività e gel time), la temperatura di transizione vetrosa (T_g), l'assorbimento d'acqua dei campioni solidi, il ritiro volumetrico (shrinkage) ed infine le proprietà meccaniche per determinarne la resistenza alla flessione e all'impatto.

4.1.1. Iniziatori perossidici impiegati

La scelta dell'iniziatore perossidico e dell'eventuale catalizzatore si basa principalmente sul processo di formatura del materiale composito per il quale la resina viene utilizzata: vi sono processi che necessitano di un curing rapido e a temperatura ambiente, altri che necessitano di un curing ad alta temperatura, altri che richiedono un'alta "pot life" (tempo in cui la resina rimane allo stato liquido prima di reagire) ed una reticolazione veloce.

Una caratteristica importante nella scelta di un iniziatore perossidico è la self-accelerated decomposition temperature (SADT) che è la temperatura più bassa alla quale un perossido organico decompone auto accelerando la reazione [33]. A questa temperatura, il calore sviluppato dalla reazione di decomposizione e la velocità con la quale questo calore viene rimosso subiscono uno squilibrio; in questo modo, la velocità di decomposizione e la temperatura aumentano in modo incontrollato fino ad esaurimento del perossido.

I diluenti reattivi puri sono stati polimerizzati in presenza di due iniziatori diversi rispetto a quelli utilizzati per i formulati UA. Per ottenere i campioni da utilizzare per i test reologici viene utilizzato l'1% di Trigonox 23 che è un perossido molto attivo (SADT minore della T ambiente) e quindi, per motivi di sicurezza, non utilizzato comunemente in industria. In questo caso, tuttavia, è stato necessario il suo utilizzo in quanto gli altri iniziatori provati non sono riusciti a far reticolare i diluenti puri. I campioni per i test di assorbimento e di ritiro sono stati ottenuti in presenza di Trigonox 23 al'1% con aggiunta di 0,5% di cobalto ottoato, il quale agisce come catalizzatore abbassando la temperatura di decomposizione del perossido, quindi consente di effettuare il curing a temperatura ambiente.

L'utilizzo di questo catalizzatore è stato necessario in quanto effettuando la reticolazione dei diluenti puri ad alta temperatura si ha uno shock termico che provoca la formazione di bolle, crepe e difetti sul campione solido.

Per la reticolazione dei formulati UA, è stato utilizzato Trigonox 239 al 2% (SADT 55°C) con l'aggiunta dell'0,25% di cobalto ottoato. Quest'ultimo permette di effettuare il processo di cura ad una temperatura più bassa, permettendo un inviscosimento della resina più graduale e quindi meno violento. Con questo sistema si ha però una bassa pot life a temperatura ambiente perciò solitamente non viene utilizzato per l'infusione di compositi.

4.1.2. Proprietà Reologiche

Le proprietà reologiche di tutti i diluenti reattivi puri in esame e dei corrispondenti formulati UA sono state misurate in oscillazione con il sistema a piatti piani paralleli con il programma di temperatura descritto precedentemente in tabella 7, capitolo 3.2.1.

In figura 63 viene riportato un esempio di curva di reattività di una resina UA.

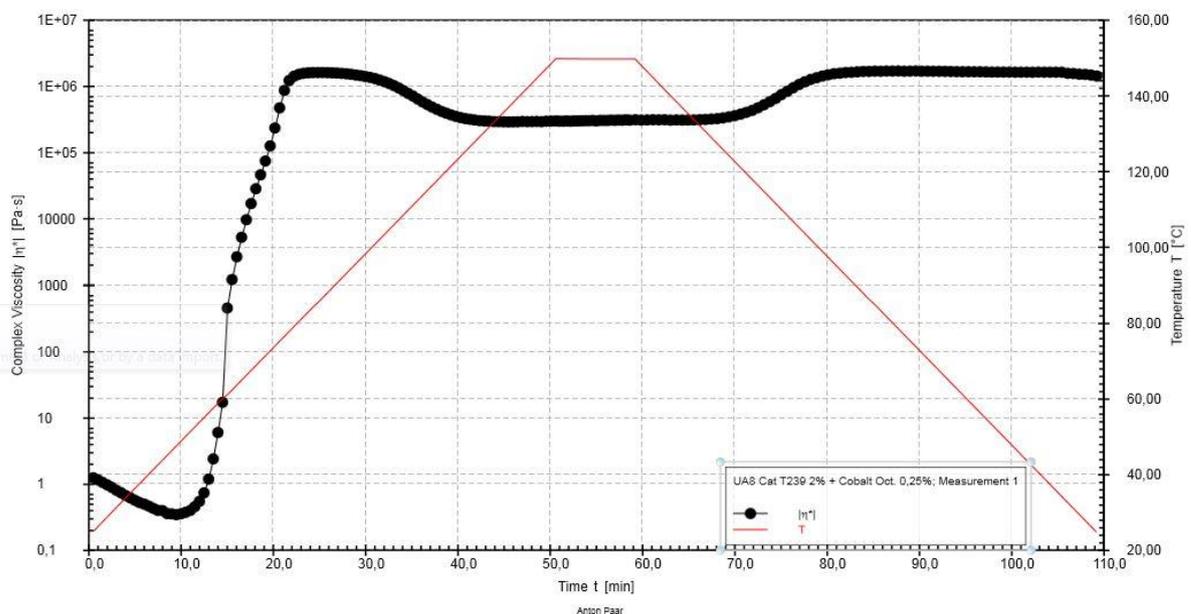


Figura 63. Esempio di curva di reattività di un formulato UA in presenza del sistema catalitico composto da T239 2% + cobalto ottoato 0,25%.

Si possono notare diversi “punti chiave” nel grafico:

- La viscosità complessa iniziale (η^*) a 25°C, simile in termini numerici alla viscosità dinamica reale della resina.
- L'improvviso aumento di viscosità di circa 6 ordini di grandezza (da circa 10^3 mPa*s a 10^9 mPa*s) causato dalla reticolazione del sistema reattivo. Il punto di flesso di questa curva sigmoideale rappresenta il tempo di gelo (o gel time) del sistema; nel punto di gelo il polimero non è più lavorabile, in quanto raggiunge viscosità elevate a causa dell'alto numero di reticolazioni create fra le molecole di resina e diluente reattivo. Il punto di gelo può essere individuato anche dal punto di incrocio fra il modulo conservativo (storage modulus, G') ed il modulo dissipativo immaginario (loss modulus, G'') (Figura 64).
- La stabilizzazione del valore di viscosità complessa (e del modulo elastico) dovuta alla diminuzione della velocità della reazione, cineticamente determinata dalla sola diffusione del monomero rimasto intrappolato all'interno del reticolo già formato.
- La diminuzione della viscosità in prossimità della T_g della resina, temperatura alla quale la resina in riscaldamento passa dallo stato vetroso allo stato gommoso.
- L'aumento della viscosità dopo una fase di post-curing a 150°C per 8 min, dovuto al passaggio in raffreddamento dallo stato gommoso allo stato vetroso.

Il valore della T_g in raffreddamento o in riscaldamento non viene misurato utilizzando l'andamento di viscosità complessa, ma utilizzando l'andamento del “loss factor” in funzione di T e t , cioè il rapporto tra i moduli G''/G' definito $\tan\delta$ (figura 65).

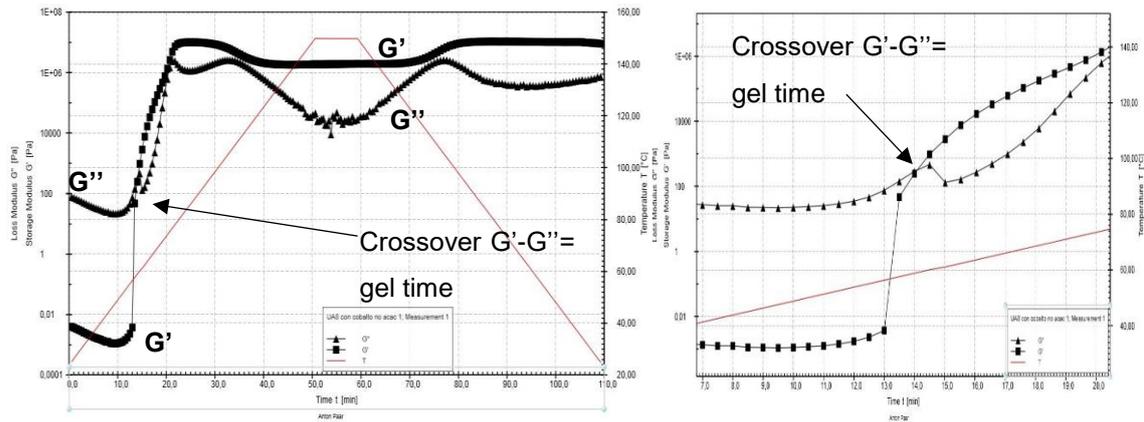


Figura 64. A sinistra, andamento di modulo "loss" (G'') e modulo "storage" (G') (a sinistra) di un formulato UA durante il curing. A destra, zoom del punto di crossover tra i moduli G' e G'' , indice del gel time della resina.

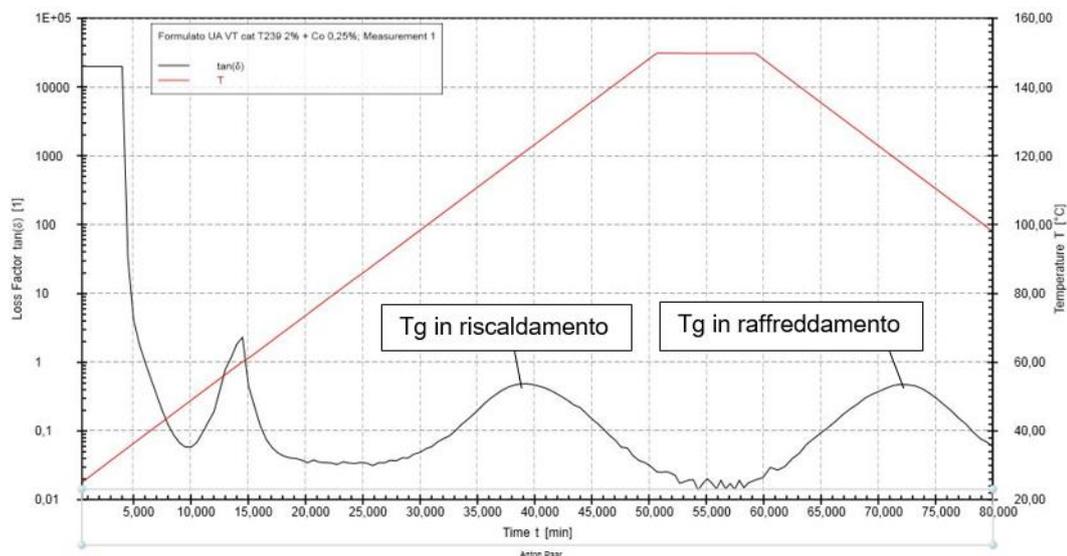


Figura 65. Esempio di curva del "loss factor" $\tan\delta$ di un formulato UA (con diluente VT).

In tabella 11 sono riportati i dati di viscosità iniziale e di gel time, importanti per la processabilità della resina, oltre alla T_g ricavati dall'andamento di $\tan\delta$ durante la fase di raffreddamento. La temperatura di transizione vetrosa del materiale dopo cura risulta essere un parametro particolarmente importante in quanto è indice delle proprietà finali del manufatto. I dati in colonna blu sono relativi alle proprietà reologiche dei diluenti reattivi puri, mentre in

colonna arancione sono riportati quelli relativi ai formulati UA in cui è presente quel determinato diluente reattivo.

Tabella 11. Principali proprietà reologiche di diluenti reattivi e formulati UA.

Classe di appartenenza	Funzionalità	Diluente reattivo	Diluenti reattivi puri			Formulati UA			
			Gel time (s)	Gel temp. (°C)	Tg (°C)	η^* 25°C (mPa*s)	Gel time (s)	Gel temp. (°C)	Tg (°C)
vinili aromatici	1	Vinil toluene (mix isomeri 60% <i>m</i> -40% <i>p</i> -1% <i>o</i>)	/	/	/	665	360	39	118
		4-terz-butilstirene (TBS)	/	/	/	1080	410	40	120
allil esteri aromatici	1	Allil fenilacetato	/	/	/	849	870	60	95
	2	Diallil ftalato	/	/	/	1418	570	48	104
idrossialchil metacrilato	1	Idrossipropil metacrilato (HPMA) ROCRYL™ 410	1180	73	107	1752	870	60	106
polioli acrilati	1	Etilene glicole fenil eter acrilato (EGPEA)	1330	80	75	1443	640	50	100
	2	Dipropilene glicole diacrilato (DPGDA)	1060	68	/	1879	870	60	112
		Tripropilene glicole diacrilato (TPGDA)	1030	67	/	2043	760	55	113
polioli metacrilati	1	Diethylene glicole metil eter metacrilato (DEGMEMA)	1420	83	/	769	760	55	105
	2	Etilene glicole dimetacrilato (EGDMA)	950	63	/	1225	800	58	129
		Polietilene glicole dimetacrilato 550 (PEGDMA)	1550	88	/	2514	790	57	106
		Trietilene glicole dimetacrilato (TEGDMA)	900	61	/	1897	450	43	123
acrilati	2	1,6-esanediol diacrilato (1,6-HDDA)	1150	67	/	1355	870	60	112
	3	Trimetilopropano triacrilato (TMPTA)	1150	72	/	4033	840	58	126
metacrilati	1	Isobornil metacrilato (IBOMA)	1400	82	122	2504	750	55	112
		Cicloesil metacrilato (CHMA)	/	/	114	1244	840	59	110
		2-Etossietil metacrilato (2-EEMA)	960	64	/	729	870	60	103
		Lauril metacrilato	/	/	/	1160	820	58	100
		Benzil metacrilato	1140	69	/	1208	730	55	110
		Tetraidrofurfuril metacrilato (THFMA)	1515	86	77	1138	750	55	112
	2	1-6-Esanediol dimetacrilato (1,6-HDDMA)	1000	65	/	1093	690	53	127
		1,4-Butandiol dimetacrilato (1,4-BDDMA)	930	62	/	1400	810	58	125
		Trimetilol propano trimetacrilato (TMPTMA)	1110	70	/	2804	380	40	134
miscele	1	Butil metacrilato+Cicloesil metacrilato (85:15)	1770	97	/	703	880	60	105
	2	Divinil benzene+Dipropilene glicole diacrilato (50:50)	1210	74	/	1198	660	51	136
isocianurato	3	tris-(2-acryloyloxy ethyl) isocyanurate	/	/	/	4477	700	53	129

Sistemi catalitici utilizzati:	Trigonox 23 1% per i diluenti reattivi puri
	Trigonox 239 2% + Cobalto ottoato 0,25% per i formulati UA

Si può notare che per alcuni diluenti reattivi puri non è riportato il gel time. Ciò è dovuto al fatto che questi materiali da soli non polimerizzano. Tra questi ci sono i diluenti aromatici, come vinil toluene e ter-butyl stirene, alcuni diluenti metacrilati come cicloesil metacrilato e lauril metacrilato, e anche il diluente isocianurato. Inoltre, tra quelli che riescono a polimerizzare, solo alcuni presentano una T_g individuabile dall'andamento di $\tan\delta$.

I formulati uretan acrilato presentano valori di gel time più bassi rispetto ai relativi diluenti reattivi puri e raggiungono T_g superiori ai 100°C. si nota inoltre che con l'utilizzo di diluenti difunzionali o trifunzionali (trimetilol propano tri(meta)acrilato,

isocianurato, divinil benzene e altri) si può raggiungere una T_g più alta rispetto ad un diluente monofunzionale: questo effetto è dovuto alla maggior capacità di questi composti di reticolare e di creare un “network” più compatto rispetto ai monofunzionali.

Confrontando i gel time dei diluenti puri e quelli dei formulati corrispondenti si nota che non vi è alcuna correlazione fra loro: non è quindi possibile stimare la reattività di un determinato formulato basandosi sulla reattività del diluente puro utilizzato.

In figura 66 sono riportate alcune curve reologiche che mostrano la diversa reattività dei diluenti puri e delle relative resine UA.

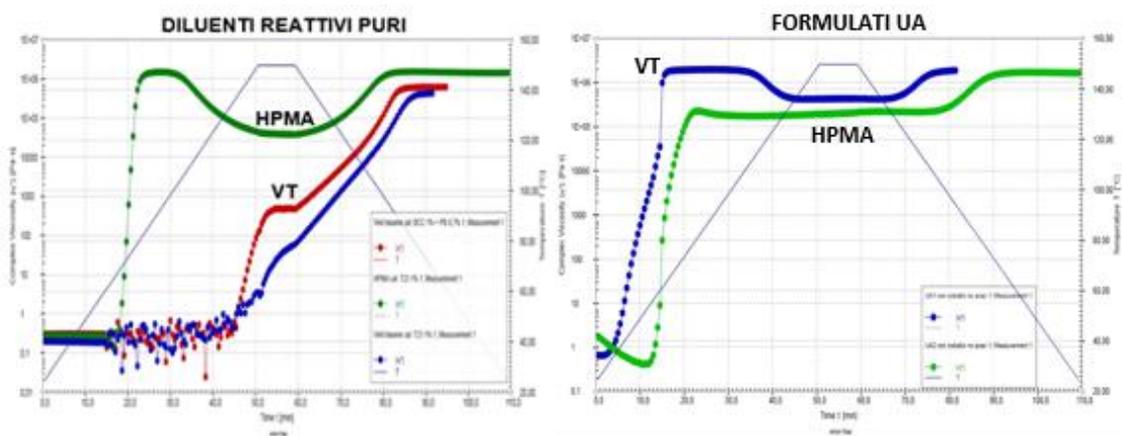


Figura 66. Curve reologiche relative a diversi diluenti reattivi puri (grafico a sinistra) ed i corrispondenti formulati UA (grafico a destra). Il vinil toluene puro (VT) è stato polimerizzato con 1% di T23 (curva blu) e 1% BCC + 0,5% PB (curva rossa).

Il grafico a sinistra mostra le curve relative ai diluenti reattivi puri; il vinil toluene (VT) è stato polimerizzato in presenza di due sistemi iniziatore/catalizzatore diversi (1% T23 e 1% BCC + 0,5% PB) per mostrare l’influenza di questi ultimi sulle proprietà finali del materiale. Si può notare che l’idrossipropil metacrilato (HPMA) puro è quello che reagisce più rapidamente e raggiunge buone proprietà finali in termini di T_g . Il vinil toluene (VT), invece, in entrambi i casi, polimerizza solo ad alte temperature e non raggiunge buone proprietà finali.

Quando questi diluenti sono inseriti nella matrice di uretan acrilato (Figura 65 destra), si può vedere che il comportamento è inverso, cioè VT reagisce più rapidamente e raggiunge proprietà migliori rispetto ad HPMA (T_g VT= 118°C mentre T_g HPMA= 106°C), a conferma del fatto che non è possibile correlare il comportamento reologico di un formulato al comportamento del diluente presente in esso.

4.1.3. Assorbimento d'acqua

L'acqua assorbita è una caratteristica importante per una resina termoindurente, specialmente se l'applicazione finale richiede l'esposizione del materiale a fenomeni atmosferici quali pioggia, umidità o acqua marina. Si tenga conto che per alcune applicazioni è richiesto che l'assorbimento d'acqua sia minore dell'1%.

Per poter determinare il contenuto di acqua assorbita dai materiali da noi studiati, i diluenti reattivi puri ed i corrispondenti formulati UA sono stati polimerizzati in presenza di 1% di t-butil perossineodecanoato + 0,5% di cobalto ottoato all'interno di un apposito stampo ed i provini ottenuti sono stati caratterizzati mediante il metodo ASTM D570-98 che prevede la loro immersione in acqua distillata bollente per un tempo di 2h. L'assorbimento d'acqua è stato misurato come aumento della massa del provino dopo tale trattamento.

In figura 67 ed in tabella 12 sono raccolti i dati del test; alcuni diluenti puri non sono stati caratterizzati mediante questa tecnica in quanto nelle condizioni utilizzate non polimerizzano.

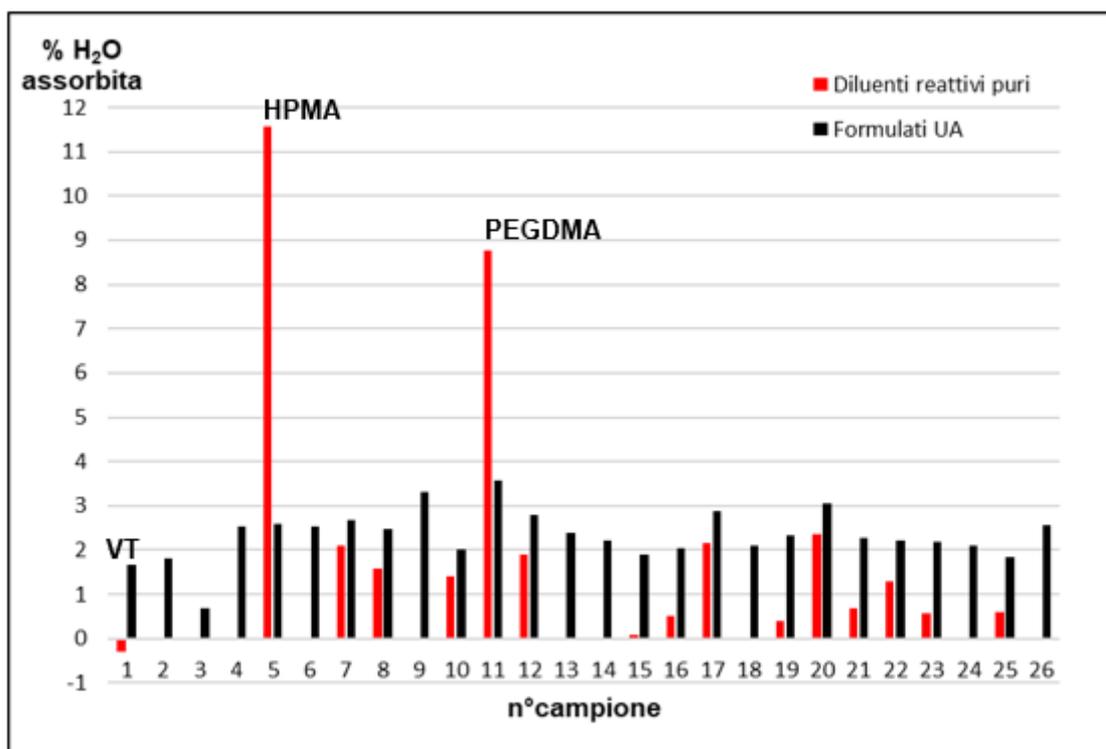


Figura 67. Assorbimento H₂O % di diluenti reattivi puri e relativi formulati UA.

Tabella 12. Assorbimento H₂O % di diluenti reattivi puri e formulati UA. Viene utilizzata una scala di colori per confrontare i vari valori: in verde si hanno bassi assorbimenti di acqua, mentre in rosso alti assorbimenti.

Classe di appartenenza	Funzionalità	n°campione	Diluyente reattivo	Diluenti reattivi puri	Formulati UA
				H ₂ O assorbita %	H ₂ O assorbita %
vinili aromatici	1	1	Vinil toluene (mix isomeri 60% <i>m</i> -40% <i>p</i> -1% <i>o</i>)	-0,3	1,7
		2	4-terz-butilstirene (TBS)	/	1,8
allil esteri aromatici	1	3	Allil fenilacetato	/	0,7
	2	4	Diallil ftalato	/	2,5
idrossialchil metacrilato	1	5	Idrossipropil metacrilato (HPMA) ROCRYL™ 410	11,6	2,6
polioli acrilati	1	6	Etilene glicole fenil eter acrilato (EGPEA)	/	2,5
	2	7	Dipropilene glicole diacrilato (DPGDA)	2,1	2,7
		8	Tripropilene glicole diacrilato (TPGDA)	1,6	2,5
polioli metacrilati	1	9	Dietilene glicole metil eter metacrilato (DEGMEMA)	/	3,3
	2	10	Etilene glicole dimetacrilato (EGDMA)	1,4	2,0
		11	Polietilene glicole dimetacrilato 550 (PEGDMA)	8,8	3,6
		12	Trietilene glicole dimetacrilato (TEGDMA)	1,9	2,8
acrilati	2	13	1,6-esanediol diacrilato (1,6-HDDA)	/	2,4
	3	14	Trimetilolpropano triacrilato (TMPPTA)	/	2,2
metacrilati	1	15	Isobornil metacrilato (IBOMA)	0,1	1,9
		16	Cicloesil metacrilato (CHMA)	0,5	2,1
		17	2-Etossietil metacrilato (2-EEMA)	2,2	2,9
		18	Lauril metacrilato	/	2,1
		19	Benzil metacrilato	0,4	2,3
		20	Tetraidrofurfuril metacrilato (THFMA)	2,4	3,1
	2	21	1-6-Esanediol dimetacrilato (1,6-HDDMA)	0,7	2,3
		22	1,4-Butandioli dimetacrilato (1,4-BDDMA)	1,3	2,2
		23	Trimetilol propano trimetacrilato (TMPPTMA)	0,6	2,2
		24	Butil metacrilato+Cicloesil metacrilato (85:15)	/	2,1
miscelate	2	25	Divinil benzene+Dipropilene glicole diacrilato (50:50)	0,6	1,8
	3	26	tris-(2-acryloyloxy ethyl) isocyanurate	/	2,6

Dall'analisi dei dati è quindi possibile affermare che:

- Tra gli omopolimeri dei diluenti reattivi puri in esame, hanno alti valori di acqua assorbita quelli che derivano da monomeri particolarmente polari e quindi affini all'H₂O, cioè quelli che contengono gruppi OH nella struttura molecolare come idrossipropil metacrilato e polietilen glicole dimetacrilato. I materiali derivanti da monomeri non polari, invece, mostrano basso contenuto di acqua assorbita come per esempio isobornil metacrilato, benzil metacrilato e cicloesil metacrilato. In generale, però, molti monomeri non hanno raggiunto una completa conversione, perciò il valore determinato può essere falsato dalla parziale solubilizzazione in acqua bollente del monomero non reagito.
- Per quanto riguarda i formulati UA, i valori di assorbimento sono tutti compresi fra lo 0,7% ed il 3,6% nonostante siano contenuti differenti diluenti reattivi. Questo dato deriva dal fatto che il contributo dominante che regola l'assorbimento d'acqua di una resina UA non è quello del diluente reattivo aggiunto in fase di diluizione (18% del totale), ma è il contributo della parte uretanica e dell'idrossialchil acrilato, diluente reattivo aggiunto in eccesso nella fase di capping. Si ricorda che quest'ultimo rappresenta il 43% del formulato totale.

Nonostante ciò, gli assorbimenti più elevati rimangono quelli dei formulati UA diluiti con molecole che contengono ossigeno polare affine all'acqua come i polioli acrilati o metacrilati, mentre hanno bassi assorbimenti quelli in cui sono presenti diluenti apolari aromatici.

In conclusione, i dati ottenuti dimostrano che un grande contributo all'assorbimento d'acqua della resina UA è dato dal diluente HPMA aggiunto nella fase di capping, il quale per sua natura chimica è affine all'acqua. Per ridurre l'assorbimento di acqua è quindi necessario variare la formulazione, andando a sostituire o ridurre la quantità di HPMA utilizzata come parte di diluente reattivo (circa il 25% del formulato).

4.1.4. Ritiro volumetrico

Il ritiro (shrinkage) è una caratteristica molto importante per la processabilità di una resina termoindurente. L'eventuale variazione di volume durante la fase di cura della resina influisce negativamente sull'aspetto superficiale e sulle proprietà del materiale finale, in quanto può causare una sovra-tensione all'interno del manufatto, che può generare una cricca e quindi una frattura. In figura 68 e in tabella 13 sono raccolti i dati di ritiro volumetrico dei diluenti reattivi puri dopo polimerizzazione e dei relativi formulati UA.

Tabella 13. Ritiro volumetrico % di diluenti reattivi puri polimerizzati e relativi formulati UA. Viene utilizzata una scala di colori per confrontare i vari valori: in verde si hanno bassi assorbimenti di acqua, mentre in rosso alti assorbimenti.

Classe di appartenenza	Funzionalità	n°campione	Diluyente reattivo	Diluenti reattivi puri	Formulati UA
				VOL.SHRINK%	VOL.SHRINK%
vinili aromatici	1	1	Vinil toluene (mix isomeri 60% <i>m</i> -40% <i>p</i> -1% <i>o</i>)	13,01	8,16
		2	4-terz-butilstirene (TBS)	/	6,83
allil esteri aromatici	1	3	Allil fenilacetato	/	6,49
	2	4	Diallil ftalato	/	6,05
idrossialchil metacrilato	1	5	Idrossipropil metacrilato (HPMA) ROCRYL™ 410	13,45	6,40
polioli acrilati	1	6	Etilene glicole fenil eter acrilato (EGPEA)	/	7,07
	2	7	Dipropilene glicole diacrilato (DPGDA)	12,50	6,81
		8	Tripropilene glicole diacrilato (TPGDA)	11,21	7,13
polioli metacrilati	1	9	Dietilene glicole metil eter metacrilato (DEGMEMA)	/	7,31
	2	10	Etilene glicole dimetacrilato (EGDMA)	14,55	7,59
		11	Polietilene glicole dimetacrilato 550 (PEGDMA)	8,42	6,86
		12	Trietilene glicole dimetacrilato (TEGDMA)	10,49	7,64
acrilati	2	13	1,6-esanediol diacrilato (1,6-HDDA)	/	7,26
	3	14	Trimetilolpropano triacrilato (TMPTA)	/	6,92
metacrilati	1	15	Isobornil metacrilato (IBOMA)	7,55	6,60
		16	Cicloesil metacrilato (CHMA)	11,56	6,93
		17	2-Etossietil metacrilato (2-EEMA)	13,93	8,22
		18	Lauril metacrilato	/	6,75
		19	Benzil metacrilato	11,11	7,38
		20	Tetraidrofurfuril metacrilato (THFMA)	13,00	7,21
	2	21	1-6-Esanediol dimetacrilato (1,6-HDDMA)	12,72	8,15
		22	1,4-Butandioli dimetacrilato (1,4-BDDMA)	12,56	7,42
miscela	3	23	Trimetilol propano trimetacrilato (TMPMA)	8,62	7,56
	1	24	Butil metacrilato+Cicloesil metacrilato (85:15)	/	8,17
	2	25	Divinil benzene+Dipropilene glicole diacrilato (50:50)	/	8,01
isocianurato	3	26	tris-(2-acryloyloxy ethyl) isocyanurate	/	6,08

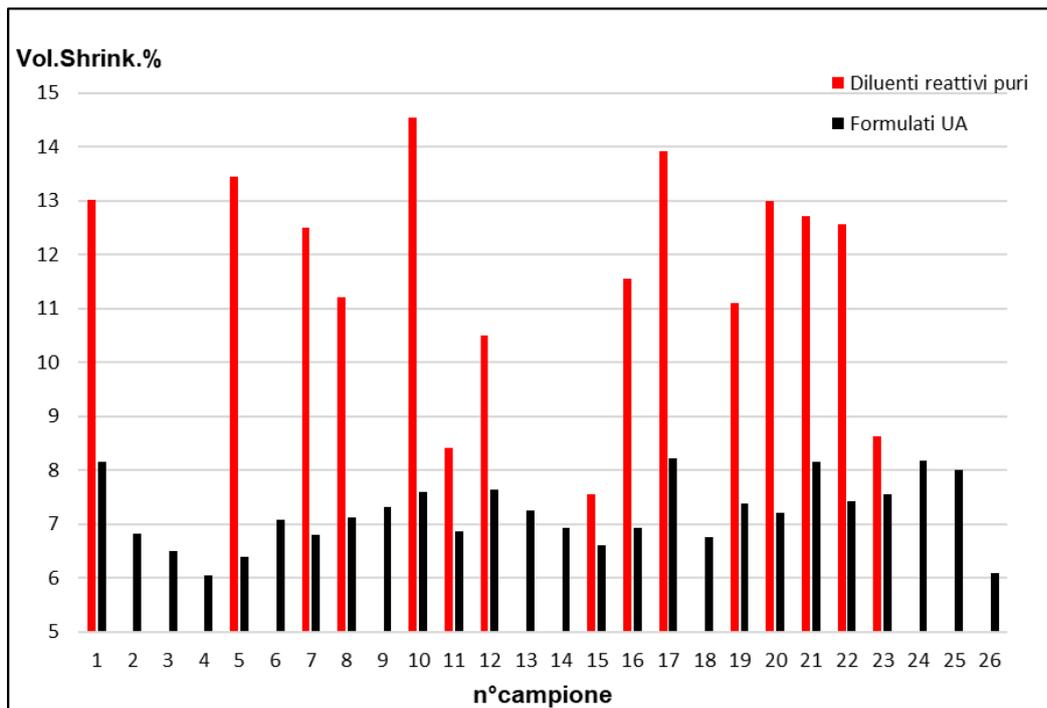


Figura 68. Ritiro volumetrico % degli omopolimeri dei diluenti reattivi puri e relativi formulati UA.

Da una prima analisi, si nota che il ritiro dei campioni di diluenti reattivi puri è maggiore (doppio in alcuni casi) rispetto a quello dei relativi formulati UA, questo perché i diluenti reattivi contengono una maggior densità di doppi legami che polimerizzando causano la formazione di reticolazioni più strette e quindi ritiro in termini di volume.

In linea teorica, un diluente polifunzionale (2 o 3 doppi legami C=C presenti nella molecola) crea più reticolazioni rispetto ad uno monofunzionale, e quindi dovrebbe portare ad un maggiore ritiro. Ciò, per quanto riguarda i diluenti puri, non viene evidenziato dai dati sperimentali in cui, per esempio, TMPTMA trifunzionale presenta uno shrinkage di 8,6 %, mentre HPMA monofunzionale presenta uno shrinkage di 13,5 %. Questo comportamento apparentemente strano, può essere dovuto alla non completa reticolazione del materiale.

Per quanto riguarda i formulati UA, i valori di shrinkage sono compresi fra il 6,1% e l'8,2%. È possibile quindi affermare che lo shrinkage mostrato dal materiale finale dipende soprattutto dall'uretan acrilato utilizzato e dall'HPMA aggiunto durante la fase di capping, non dal diluente reattivo in esame.

Le proprietà di ritiro dei diluenti puri quindi non sono utili per prevedere le proprietà di un formulato UA.

È interessante notare la differenza di ritiro tra i formulati contenenti vinil toluene e ter-butil stirene (TBS), entrambi composti aromatici vinilici sostituiti, il primo con un gruppo metilico, il secondo con un gruppo ter-butile. Il formulato contenente TBS, infatti, presenta un ritiro molto più basso. Ciò può essere dovuto al maggior ingombro del gruppo ter-butile rispetto al metile che durante la reticolazione mantiene distanziate le catene di uretan acrilato e non consente alla resina di compattarsi e ritirare come accade con il vinil toluene.

In figura 69, viene riportato un grafico che rappresenta l'andamento del ritiro di diluenti puri e resine UA in funzione del peso equivalente del diluente reattivo, cioè il rapporto fra il peso molecolare del monomero e la sua funzionalità (n° di C=C).

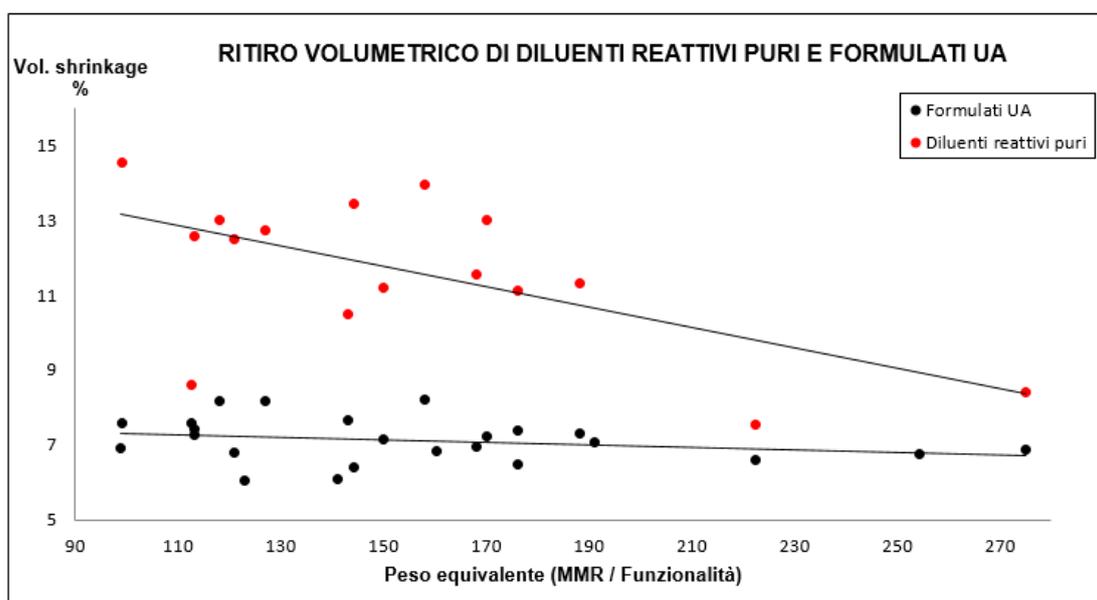


Figura 69. Ritiro volumetrico in funzione del peso equivalente del monomero di diluente reattivo.

Per i diluenti puri, all'aumentare del peso equivalente, inversamente proporzionale al numero di funzionalità, si ha una diminuzione del ritiro volumetrico, anche se alcuni dati a causa della bassa conversione del monomero non sono in linea con l'andamento generale.

Per i formulati di uretan acrilato, invece, si ha un ritiro pressoché costante in funzione del peso equivalente del diluente reattivo in esso contenuto. Ancora una volta, viene quindi confermata l'evidenza che il diluente aggiunto (18%) non è la parte che influisce maggiormente sul ritiro della resina, bensì viene determinato dalla parte uretan acrilato e dal diluente HPMA presente in maggior quantità.

4.1.5. Resistenza a Flessione (3-point-bending)

Tutti i formulati sono stati caratterizzati mediante Instron 5566 in modalità 3-point-bending. I dati risultanti dai test di flessione dei formulati uretan acrilato sono raccolti in tabella 14 ed in figura 70.

Tabella 14. Resistenza a flessione dei formulati UA (carico a rottura, flessione a rottura, modulo elastico). Il calcolo della deviazione standard del modulo è stato fatto sulla base di 5 campioni per ogni formulato. La scala di colori indica un alto modulo (in colore verde) ed un basso modulo (in colore rosso).

Classe di appartenenza	Funzionalità	n°campione	Diluente reattivo	Formulati UA			
				Resistenza max a rottura (σ_r) (MPa)	Deformazione max a rottura (ϵ_r) (%)	Modulo elastico (E_r) (MPa)	Deviazione standard Modulo
vinili aromatici	1	1	Vinil toluene (mix isomeri 60% <i>m</i> -40% <i>p</i> -1% <i>o</i>)	108	5,3	2832	50
		2	4-terz-butilstirene (TBS)	111	5,1	2908	75
allil esteri aromatici	1	3	Allil fenilacetato	33	14,8	976	28
	2	4	Diallil ftalato	46	12,5	1361	28
idrossialchil metacrilato	1	5	Idrossipropil metacrilato (HPMA) ROCRYL™ 410	37	18,4	1193	58
polioli acrilati	1	6	Etilene glicole fenil eter acrilato (EGPEA)	92	4,6	2484	36
	2	7	Dipropilene glicole diacrilato (DPGDA)	84	5,2	2326	17
		8	Tripipilene glicole diacrilato (TPGDA)	89	5,5	2436	54
polioli metacrilati	1	9	Diethylene glicole metil eter metacrilato (DEGMEMA)	71	9,3	1959	58
	2	10	Etilene glicole dimetacrilato (EGDMA)	71	3,5	2292	19
		11	Polietilene glicole dimetacrilato 550 (PEGDMA)	77	8,1	2106	65
		12	Trietilene glicole dimetacrilato (TEGDMA)	100	4,9	2742	24
acrilati	2	13	1,6-esanediol diacrilato (1,6-HDDA)	82	5,4	2209	24
	3	14	Trimetilolpropano triacrilato (TMPTA)	86	3,8	2705	74
metacrilati	1	15	Isobornil metacrilato (IBOMA)	83	4,6	2434	58
		16	Cicloesil metacrilato (CHMA)	88	5,3	2389	57
		17	2-Etossietil metacrilato (2-EEMA)	81	8,8	2178	19
		18	Lauril metacrilato	47	14,5	1323	38
		19	Benzil metacrilato	94	5,1	2498	36
		20	Tetraidrofurfuril metacrilato (THFMA)	82	10,0	2249	20
	2	21	1,6-Esanediol dimetacrilato (1,6-HDDMA)	100	5,0	2751	26
		22	1,4-Butandiol dimetacrilato (1,4-BDDMA)	73	3,5	2470	29
		3	23	Trimetilol propano trimetacrilato (TMPTMA)	64	2,1	3069
miscela	1	24	Butil metacrilato+Cicloesil metacrilato (85:15)	66	9,2	1825	31
	2	25	Divinil benzene+Dipropilene glicole diacrilato (50:50)	85	3,4	2802	29
isocianurato	3	26	tris-(2-acryloyloxy ethyl) isocyanurate	96	3,6	3054	67

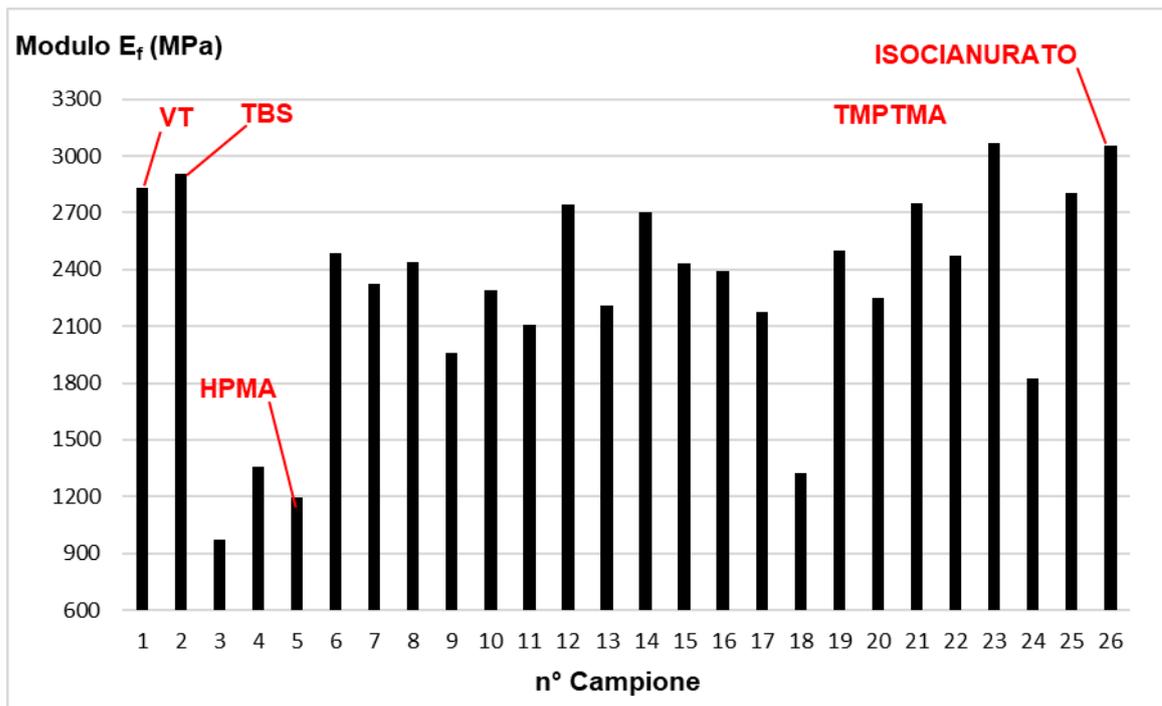


Figura 70. Modulo elastico in flessione dei formulati UA.

Dai dati riportati in tabella 9 si può vedere che i derivati dello stirene come vinil toluene, ter-butil stirene e divinil benzene conferiscono alla resina uretan acrilato un alto modulo e un'alta resistenza alla flessione rispetto ai diluenti reattivi (meta)acrilati, senza influire negativamente sull'allungamento a flessione del materiale e quindi sulla fragilità della resina.

Raggiungono alti valori di modulo in flessione anche i formulati in cui il diluente aggiunto è trifunzionale perché l'alto grado di reticolazione ottenuto consente al materiale di resistere a sforzi più elevati a parità di deformazione raggiunta. Tuttavia, questi diluenti rendono il materiale fragile, si ha quindi una bassa flessione a rottura.

I diluenti monofunzionali (non stirene-derivati) e gran parte dei diluenti difunzionali conferiscono alla resina un modulo in flessione minore di 2,5 GPa. Anche i diluenti che presentano una lunga catena alchilica come lauril metacrilato, diallil ftalato e fenilacetato conferiscono scarse proprietà in flessione.

Si può inoltre notare che la resina in cui tutto il diluente reattivo è composto da HPMA (43% della resina totale) ha proprietà nettamente inferiori alla media degli altri formulati: il modulo è circa 1,2 GPa, la resistenza massima a rottura di circa

40 MPa, mentre la deformazione in flessione è circa 18%. La struttura chimica dell'HPMA e l'assenza di un secondo diluente reattivo nel formulato che agisce da co-monomero nella reticolazione sono le cause principali delle scarse proprietà di questa formulazione.

4.1.6. Test di Impatto (Charpy)

I provini dei formulati UA sono stati caratterizzati anche mediante test di impatto con pendolo Charpy di energia 1J (tabella 15 e figura 71).

Tabella 15. Test di impatto Charpy sui formulati UA (energia assorbita alla rottura e resilienza). Il calcolo della deviazione standard del modulo è stato fatto sulla base di 5 campioni per ogni formulato. La scala di colori indica una buona resilienza (in colore verde) ed una scarsa resilienza (in colore rosso).

Classe di appartenenza	Funzionalità	n°campione	Diluente reattivo	Formulati UA		
				Energia assorbita (E) (J)	Resilienza (K) (KJ/m ²)	Deviazione standard su K
vinili aromatici	1	1	Vinil toluene (mix isomeri 60% <i>m</i> -40% <i>p</i> -1% <i>o</i>)	0,58	14,1	3,4
		2	4-terz-butilstirene (TBS)	0,55	12,0	3,4
allil esteri aromatici	1	3	Allil fenilacetato	0,82	17,5	4,6
	2	4	Diallil ftalato	0,16	3,3	0,4
idrossialchil metacrilato	1	5	Idrossipropil metacrilato (HPMA) ROCRYL™ 410	0,30	7,4	1,7
polioli acrilati	1	6	Etilene glicole fenil eter acrilato (EGPEA)	0,74	16,0	3,1
	2	7	Dipropilene glicole diacrilato (DPGDA)	0,55	13,8	0,9
		8	Tripropilene glicole diacrilato (TPGDA)	0,55	14,0	2,9
polioli metacrilati	1	9	Dietilene glicole metil eter metacrilato (DEGMEMA)	0,47	12,1	3,2
	2	10	Etilene glicole dimetacrilato (EGDMA)	0,32	6,8	3,5
		11	Poli etilene glicole dimetacrilato 550 (PEGDMA)	0,59	14,8	2,8
		12	Trietilene glicole dimetacrilato (TEGDMA)	0,56	12,0	2,9
acrilati	2	13	1,6-esanediol diacrilato (1,6-HDDA)	0,50	11,1	1,9
	3	14	Trimetilolpropano triacrilato (TMPTA)	0,31	5,6	1,6
metacrilati	1	15	Isobornil metacrilato (IBOMA)	0,39	9,6	2,3
		16	Cicloesil metacrilato (CHMA)	0,52	13,0	1,9
		17	2-Etossietil metacrilato (2-EEMA)	0,58	14,5	1,8
		18	Lauril metacrilato	0,66	14,4	2,7
		19	Benzil metacrilato	0,65	13,7	4,1
		20	Tetraidrofurfuril metacrilato (THFMA)	0,63	13,7	1,1
	2	21	1-6-Esanediol dimetacrilato (1,6-HDDMA)	0,35	7,7	2,5
		22	1,4-Butandiol dimetacrilato (1,4-BDDMA)	0,31	7,7	2,0
		3	23	Trimetilol propano trimetacrilato (TMPTMA)	0,20	4,3
miscela	1	24	Butil metacrilato+Cicloesil metacrilato (85:15)	0,46	11,4	1,8
	2	25	Divinil benzene+Dipropilene glicole diacrilato (50:50)	0,17	4,3	1,8
isocianurato	3	26	tris-(2-acrililossi etil) isocianurato	0,30	6,6	3,7

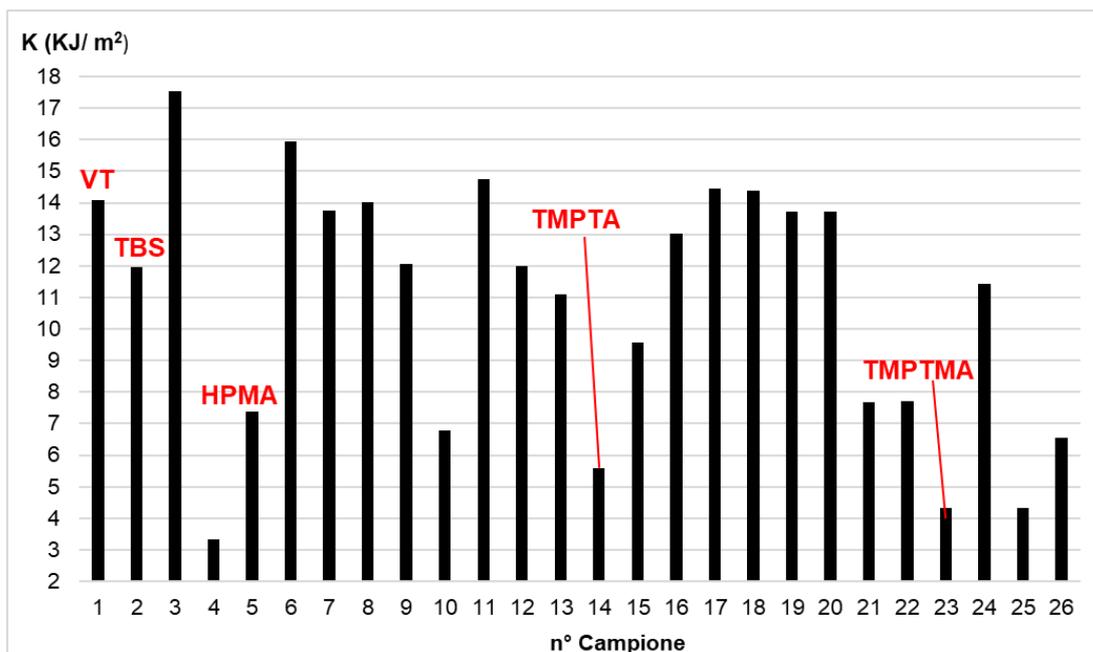


Figura 71. Resilienza in test di impatto con pendolo Charpy dei formulati UA.

Analizzando i dati raccolti, si nota che l'andamento della resilienza è l'opposto rispetto a quello del modulo elastico in flessione: le resine ad alto modulo sono generalmente fragili, perciò hanno valori bassi di resistenza all'impatto. Per esempio, i formulati in cui il diluente reattivo è trifunzionale hanno bassi valori di resilienza (intorno ai 6 KJ/ m²), mentre se si ha un diluente a catena lunga come lauril metacrilato o allil fenilacetato, si ha un'alta resilienza e quindi un'alta capacità di assorbire gli urti dovuta alla maggior mobilità della struttura molecolare.

È interessante vedere che vinil toluene e ter-butil stirene hanno una buona resilienza, superiore alla media, nonostante abbiano alto modulo; sono quindi molecole in grado di conferire al formulato di resina uretan acrilato un ottimo bilanciamento delle proprietà meccaniche come resistenza alla flessione e resilienza.

Tutte le formulazioni diluite con molecole monofunzionali hanno resilienza superiore a 10 KJ/ m² tranne HPMA che, nonostante il basso modulo e l'alta capacità di deformarsi in flessione, ha anche bassa resilienza (circa 7 KJ/ m²).

4.1.7. Conclusioni del primo screening: scelta dei diluenti per l'infusione

I risultati dei test mostrati sopra hanno permesso di confrontare tra loro i vari diluenti reattivi e di individuare tra essi i migliori in termini di proprietà meccaniche, T_g , comportamento all'acqua, ritiro, funzionalità del diluente reattivo, costo e odore. In tabella 16 è riportata la lista dei diluenti reattivi esclusi dopo il primo screening, le proprietà analizzate e il motivo di tale esclusione.

Tabella 16. Lista dei diluenti reattivi esclusi dopo il primo screening. In colonna sono riportati i diluenti, il motivo dell'esclusione dallo studio e le principali proprietà analizzate.

Diluente reattivo in UA	MOTIVO DELL'ESCLUSIONE	Modulo elastico (E _r) (MPa)	Resilienza (K) (KJ/m ²)	H ₂ O assorbita %	Ritiro volumetrico %	Tg (°C)	Costo S.A. (€/L)	Flash point (°C)
Vinil toluene (mix isomeri 60% <i>m</i> -40% <i>o</i> -1% <i>p</i>)	Elevata tossicità, forte odore, alto shrinkage, basso flash point	2832	14,1	1,7	8,16	118	82	53
Allil fenilacetato	Basso modulo e Tg, forte odore	976	17,5	0,7	6,49	95	336	113
Dialil ftalato	Basso modulo, resilienza e Tg	1361	3,3	2,5	6,05	104	56	166
Idrossipropil metacrilato (HPMA) ROCRYL™ 410	Basso modulo, resilienza e Tg	1193	7,4	2,6	6,40	106	298	98
Etilene glicole fenil eter acrilato (EGPEA)	Bassa Tg, forte odore e proprietà mediamente scarse	2484	16,0	2,5	7,07	100	264	113
Dipropilene glicole diacrilato (DPGDA)	Proprietà mediamente scarse	2326	13,8	2,7	6,81	112	292	137
Tripropilene glicole diacrilato (TPGDA)	Proprietà mediamente scarse	2436	14,0	2,5	7,13	113	321	153
Dietilene glicole metil eter metacrilato (DEGMEMA)	Proprietà scarse	1959	12,1	3,3	7,31	105	224	113
Etilene glicole dimetacrilato (EGDMA)	Proprietà mediamente scarse	2292	6,8	2,0	7,59	129	214	101
Poli etilene glicole dimetacrilato 550 (PEGDMA)	Basso modulo e Tg, alta acqua assorbita	2106	14,8	3,6	6,86	106	214	113
Trietilene glicole dimetacrilato (TEGDMA)	Proprietà mediamente scarse	2742	12,0	2,8	7,64	123	208	167
1,6-esanediol diacrilato (1,6-HDDA)	Proprietà mediamente scarse	2209	11,1	2,4	7,26	112	250	113
Trimetilpropano triacrilato (TMPTA)	Proprietà inferiori del corrispondente metacrilato (TMPTMA)	2705	5,6	2,2	6,92	126	295	194
Cicloesil metacrilato (CHMA)	Forte odore, proprietà mediamente scarse, alto costo	2389	13,0	2,1	6,93	110	508	83
2-Etossietil metacrilato (2-EEMA)	Proprietà scarse, basso flash point	2178	14,5	2,9	8,22	103	334	72
Lauril metacrilato	Basso modulo e Tg, forte odore	1323	14,4	2,1	6,75	100	103	107
Tetraidrofurfuri metacrilato (THFMA)	Basso modulo e alta acqua assorbita	2249	13,7	3,1	7,21	112	55	90
1,6-Esanediol dimetacrilato (1,6-HDDMA)	Bassa resilienza, alto shrinkage, alto costo	2751	7,7	2,3	8,15	127	643	109
1,4-Butandiol dimetacrilato (1,4-BDDMA)	Proprietà mediamente scarse	2470	7,7	2,2	7,42	125	207	113
Butil metacrilato+Cicloesil metacrilato (85:15)	Proprietà scarse, basso flash point	1825	11,4	2,1	8,17	105	114	54
Divinil benzene+Dipropilene glicole diacrilato (50:50)	Bassa resilienza e alto shrinkage, basso flash point	2802	4,3	1,8	8,01	136	214	64

In tabella 17 è invece riportata la lista dei diluenti reattivi dei quali è stato ritenuto interessante studiare l'infusione con fibra di vetro.

Tabella 17. Lista dei diluenti che passano il primo screening e proseguono alla fase di infusione.

Funzionalità	Diluente reattivo in UA	MOTIVO DELL'INCLUSIONE	Modulo elastico (E _r) (MPa)	Resilienza (K) (KJ/m ²)	H ₂ O assorbita %	Ritiro volumetrico %	Tg (°C)	Costo Sigma Aldrich (€/Kg)	Flash point (°C)
1	4-terz-butilstirene (TBS)	Ottima proprietà, basso costo	2908	12,0	1,8	6,63	120	130	81
	Isobornil metacrilato (BOMA)	Buone proprietà, bassa tossicità	2434	9,6	1,9	6,60	112	238	114
	Benzil metacrilato (BZMA)	Buone proprietà, basso costo	2498	13,7	2,3	7,38	109	141	107
3	Trimetilo propano trimetacrilato (TMP/TMA)	Alto modulo e Tg, bassa acqua assorbita, basso costo	3069	4,3	2,2	7,56	134	123	130
	tris-(2-acrilfossi etil) isocianurato	Alto modulo e Tg, basso ritiro	3054	6,6	2,6	6,08	129	442	/

In particolare si è visto che l'unico diluente che riesce a combinare ottime proprietà meccaniche di resistenza a flessione ed impatto, un'alta temperatura di transizione vetrosa, e buone proprietà di acqua assorbita e ritiro volumetrico è il 4-terz-butilstirene (TBS).

Gli altri diluenti monofunzionali scelti sono isobornil metacrilato e benzil metacrilato; essi hanno la caratteristica di essere diluenti pressoché apolari che portano quindi ad un basso contenuto d'acqua assorbita. Il benzil metacrilato inoltre ha un basso costo, buone proprietà di resistenza all'impatto e alla flessione, alto flash point ed una viscosità abbastanza bassa per consentire la lavorazione della resina a basse temperature. L'isobornil metacrilato, invece, risulta essere il diluente con minor tossicità, che comunque permette di ottenere un buon bilanciamento delle proprietà meccaniche e chimico-fisiche.

I diluenti trifunzionali scelti sono il trimetilol propano trimetacrilato (TMPTMA) ed il tris- (2-acriloilossi etil) isocianurato e sono quelli che impartiscono alla resina le migliori proprietà di resistenza alla flessione e le T_g più alte; sono però diluenti che rendono la resina poco resiliente e più viscosa. In particolare, l'isocianurato è un solido a temperatura ambiente (temperatura di fusione 53°C) e viene miscelato alla resina da fuso, risultando fisicamente stabile per diversi mesi a 25°C , senza incorrere in fenomeni di separazione di fase.

I diluenti trifunzionali portano ad avere un sistema molto viscoso, quindi vengono solitamente utilizzati in miscela con diluenti a bassa viscosità (per esempio quelli monofunzionali), in modo da combinare le loro buone proprietà meccaniche con la lavorabilità di questi ultimi.

Tra i diluenti scelti per l'infusione, non rientrano diluenti difunzionali perché i rispettivi formulati non raggiungono una buona combinazione di proprietà meccaniche, assorbimento d'acqua e ritiro. Per esempio, la miscela di divinil benzene e dipropilene glicole diacrilato (DPGDA) ha buona resistenza alla flessione e buona T_g ma presenta un elevato ritiro, una bassa resilienza e un basso flash point, simile al vinil toluene.

4.2. Formulati UA per l'infusione di compositi

In questa ultima fase, sono stati caratterizzati i formulati uretan acrilato scelti dopo il primo screening e destinati all'infusione con fibra di vetro. Sono state create 12 nuove formulazioni, tra cui vi sono anche formulati di confronto contenenti stirene, vinil toluene ed un prodotto della concorrenza a base di diluente stirene (formulato n° 12 della tabella 18).

I 12 formulati caratterizzati sono raccolti in tabella 18. Nella prima colonna sono elencati tutti i diluenti reattivi utilizzati mentre nelle restanti colonne sono elencati i formulati testati con le rispettive percentuali di diluente all'interno del formulato. Sotto la lista dei diluenti, è riportato il sistema catalitico utilizzato per la reticolazione nelle varie prove sui formulati e nell'infusione.

Tabella 18. Diluenti reattivi e sistemi catalitici utilizzati per la caratterizzazione dei formulati puri e nella fase di infusione. Il diluente HPMA presente in ognuno dei formulati proviene dalla diluizione durante la fase di capping del prepolimero uretan acrilato.

DILUENTE REATTIVO IN FORMULATO	NUMERO CAMPIONE											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
idrossipropil metacrilato (HPMA)	24,6	24,6	21,9	21,8	22,0	24,6	24,6	24,3	24,6	24,6	4,3	Prodotto concorrenza
stirene										18,2	41,2	
vinil toluene (VT)							18,2	13,2	18,2			
4-terz-butilstirene (TBS)	18,2	18,2	16,2	16,8	7,1	6,1						
tris-(2-acrililossi etil) isocianurato			5,2									
trimetilol propano trimetacrilato (TMPTMA)				5,2	7,1	6,1						
isobornil metacrilato (IBOMA)					7,1							
benzil metacrilato (BNZMA)						6,1						
Diluente reattivo totale %	42,8	42,8	43,3	43,7	43,2	42,9	42,8	37,5	42,8	42,8	45,5	
SISTEMA CATALITICO UTILIZZATO												
Peroxan BCC (1%) + Peroxan PB (0.7 %)	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
T.239 (2%) + Cob ott. (0.15%) + AcAc (0.10%)									x			

La buona riuscita del processo di infusione dipende, oltre che dalla compatibilità fra fibra e resina, dalla viscosità della resina infusa che bagna il rinforzo. In particolare è necessario che i formulati abbiano una viscosità nel range 400-800 mPa*s a 40°C (temperatura di infusione) per consentire una rapida infusione e una buona bagnabilità della fibra.

Per far rientrare tutti i formulati studiati in questo parametro, in alcuni di essi (n° 3,4,5,6,11) è stato necessario aumentare la percentuale di diluente reattivo.

- I formulati n° 7, 8, 9 hanno come diluente reattivo il vinil toluene (oltre ad HPMA) e differiscono tra loro o per la quantità di vinil toluene (7 e 8), o per il sistema iniziatore/catalizzatore (7 e 9).
- Il formulato n° 2 (diluente TBS) differisce dal formulato n° 1 per la quantità inibitore TEMPO utilizzato durante la reazione di capping nella sintesi di UA; in questo formulato, la quantità è stata ridotta da 600 ppm a 200 ppm. Con questo confronto, si vuole studiare l'impatto dell'inibitore sulle proprietà finali del composito, in quanto abbassando la quantità di inibitore si dovrebbe ottenere un materiale solido con minor quantità di diluente reattivo non reagito e quindi con proprietà migliori.
- Il formulato n° 9 viene reticolato in presenza di un diverso sistema catalitico, ideale per la cura rapida a temperatura ambiente, cioè Trigonox 239 e cobalto ottoato. A questo sistema catalitico viene aggiunto lo 0,1% di acetil acetone che ha lo scopo di ritardare la polimerizzazione a tempi e temperature più alte [34] e quindi permettere l'infusione a 40°C senza incorrere nel "gelo" della soluzione.
In questo formulato è assente l'agente di rilascio interno (IMR) in quanto può interagire chimicamente con il sale di cobalto presente nel sistema catalitico e quindi variare la reattività della resina.
- Il formulato n° 11 è un nuovo formulato in cui è stata ridotta la percentuale di idrossipropil metacrilato (HPMA) (4,3%) come parte di diluente reattivo, rimpiazzato da stirene (41,2%). Con questo formulato, si vuole valutare l'impatto sulle proprietà meccaniche e di assorbimento d'acqua della diminuzione di HPMA all'interno del formulato di resina uretan acrilato.
- I formulati n°5 e 6 non prevedevano inizialmente la presenza di TBS come diluente reattivo, ma soltanto IBOMA o BNZMA con TMPTMA. In assenza di esso, però, la reticolazione avviene solo in parte; ciò significa che la presenza nel formulato di 4-terz-butilstirene aiuta la reazione di reticolazione.

4.2.1. Proprietà reologiche

I 12 formulati UA riportati in tabella 12 sono stati caratterizzati mediante reometro con geometria a piatti piani paralleli in oscillazione, con programmata di temperatura che prevede un'isoterma iniziale a 25°C per 5 minuti in cui viene misurata la viscosità, un riscaldamento a 40°C seguito da un'ulteriore isoterma a 40°C per 5 minuti; dopo di che, la resina è stata scaldata con una rampa di temperatura da 40°C a 150°C per determinare gel time e T_g in riscaldamento. Un esempio di curva ottenuta è riportato in figura 72.

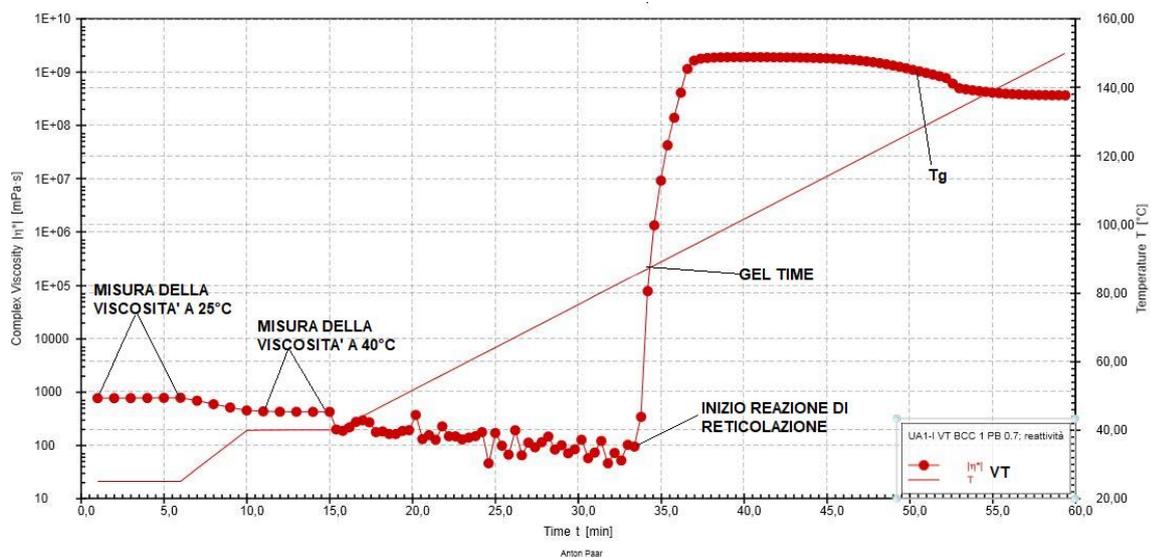


Figura 72. Curva di viscosità complessa in funzione del tempo del formulato n° 7 (VT)

I dati ottenuti dai test reologici sono raccolti in tabella 19.

Tabella 19. Proprietà reologiche dei formulati UA scelti per l'infusione.

DILUENTE REATTIVO IN FORMULATO	NUMERO CAMPIONE											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
idrossipropil metacrilato (HPMA)	24,6	24,6	21,9	21,8	22,0	24,6	24,6	24,3	24,6	24,6	4,3	Prodotto concorrenza
stirene										18,2	41,2	
vinil toluene (VT)							18,2	13,2	18,2			
4-terz-butilstirene (TBS)	18,2	18,2	16,2	16,8	7,1	6,1						
tris-(2-acrililossi etil) isocianurato			5,2									
trimetilol propano trimetacrilato (TMPTMA)				5,2	7,1	6,1						
isobornil metacrilato (IBOMA)					7,1							
benzil metacrilato (BNZMA)						6,1						
Diluente reattivo totale %	42,8	42,8	43,3	43,7	43,2	42,9	42,8	37,5	42,8	42,8	45,5	
SISTEMA CATALITICO UTILIZZATO												
Peroxan BCC (1%) + Peroxan PB (0.7 %)	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
T.239 (2%) + Cob ott. (0.15%) + AcAc (0.10%)									x			
PROPRIETA' REOLOGICHE												
Viscosità Complessa η^* a 25°C (mPa*s)	1320	1280	1650	1340	1700	1690	770	1500	760	650	900	*
Viscosità Complessa η^* a 40°C (mPa*s)	620	590	570	600	750	730	425	680	480	450	800	*
Gel time (s) (punto d'incrocio G'-G'')	2050	1350	2020	2070	1980	1880	2000	1980	1030	1420	900	1430
Gel temp. (°C) (punto d'incrocio G'-G'')	87	80	90	88	84	80	86	84	67	83	61	83
Tg (°C) durante il riscaldamento	129	130	136	140	136	137	129	126	115	129	115	147

Non è stato possibile ricavare il valore di viscosità della resina UA concorrente (formulato n° 12) a causa della rapida evaporazione del solvente durante la misurazione che provoca un continuo aumento di viscosità fino al punto di gelo.

Si può notare dai dati in tabella che il range di viscosità complessa misurata a 40°C va dai 425 mPa*s del formulato con VT agli 800 mPa*s del formulato n° 11 in cui è stato rimpiazzato parte dell'HPMA da stirene; alla temperatura di 25°C invece si ha un range di viscosità più ampio e hanno maggior viscosità i formulati in cui è presente il diluente trifunzionale (n° 3,4,5,6).

Come mostrato dai valori di tempo e temperatura di gelo ottenuti, tutti i formulati che contengono BCC+PB reticolano tra gli 80°C ed i 90°C, eccezion fatta per il campione n° 11 a basso contenuto di HPMA che reticola a 61°C. Il formulato n° 9, l'unico che è stato reticolato in presenza di T239 e accelerante al cobalto, reticola più rapidamente (temperatura di gelo 67°C) ma porta ad un materiale finale con una temperatura di transizione vetrosa piuttosto bassa (115°C).

In accordo con i dati ottenuti dal primo screening i diluenti trifunzionali sono quelli che impartiscono le T_g più alte al relativo formulato UA (n° 3,4,5,6). In particolare il formulato n° 4 ha una T_g di 140°C.

Il formulato n° 12 è un prodotto in cui il diluente principale è stirene, ed infatti presenta reattività e proprietà simili al campione n° 10, diluito con il 18,2% di stirene.

Il confronto dei campioni 1 e 2 mette in evidenza l'effetto dell'inibitore TEMPO sul materiale finale. In particolare diminuendo la sua quantità, migliorano le proprietà reologiche dell'UA, diminuiscono la viscosità, temperatura e tempo di gelo, ma viene mantenuta un'alta temperatura di transizione vetrosa (figura 73).

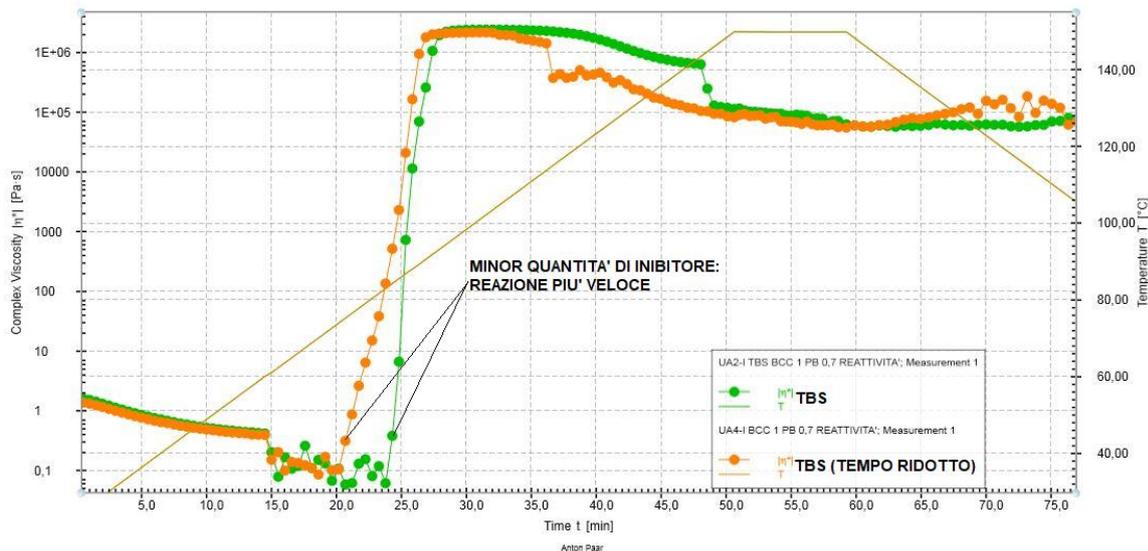


Figura 73. Curve reologiche dei formulati 1 e 2 ottenuti con TBS come diluente reattivo in presenza di 600 (verde) e 200 ppm (arancione) di inibitore TEMPO.

In figura 74 sono riportate due curve reologiche ricavate dalla reazione del formulato n° 9 (diluente VT) il quale viene polimerizzato con T239 e cobalto, in assenza (curva blu) ed in presenza di acetil acetone (AcAc) (curva grigia) come ritardante di polimerizzazione.

È noto in letteratura [34] [35] che la presenza di acetil acetone, a seconda del tipo di resina e del sistema iniziatore/catalizzatore permette di aumentare la "pot life" della resina ritardando l'azione del promotore sale di Co^{2+} , tramite un effetto chelante nei confronti del metallo; in altri casi, l'azione chelante migliora l'affinità fra cobalto e iniziatore perossidico provocando un'ulteriore accelerazione della polimerizzazione. Il formulato UA, polimerizzato in presenza di AcAc e cobalto, può essere utilizzato per l'infusione, in quanto l'azione ritardante di AcAc evita il gelo della resina prima del curing.

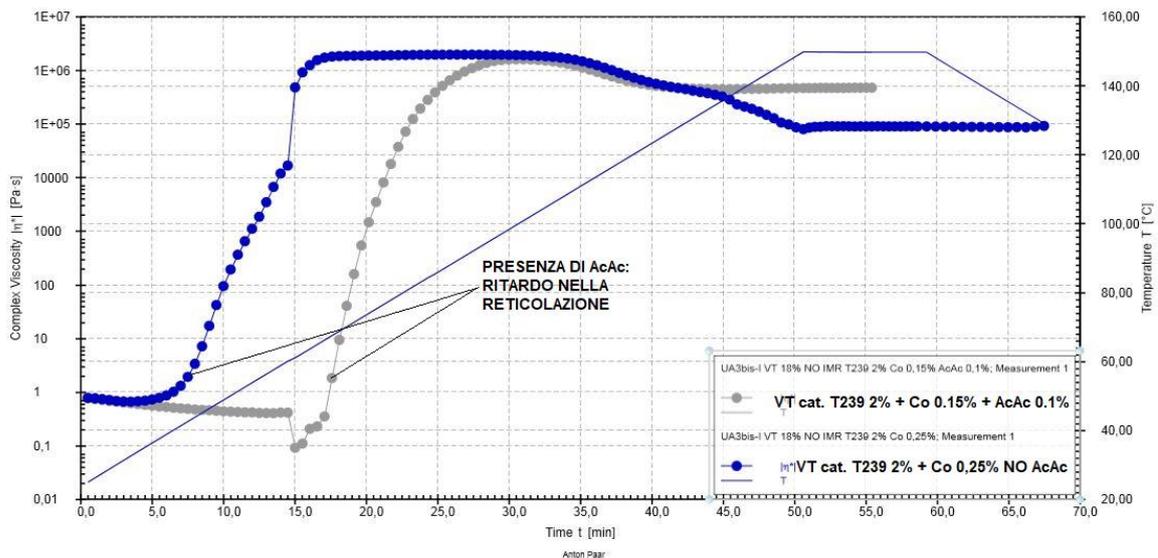


Figura 74. Curve di viscosità complessa ottenute dal formulato n°9, polimerizzato con due diversi sistemi catalitici.

Il formulato n° 5 inizialmente non prevedeva la presenza di TBS come parte di diluente reattivo ma solo i diluenti IBOMA (12,8%) e TMPTMA (5,4%). Tuttavia è evidente dalla figura 75, la pessima reattività in assenza di TBS (curva blu), perciò il campione n° 5 è stato riformulato aggiungendo TBS fra i diluenti reattivi (curva rossa) per migliorarne la reattività.

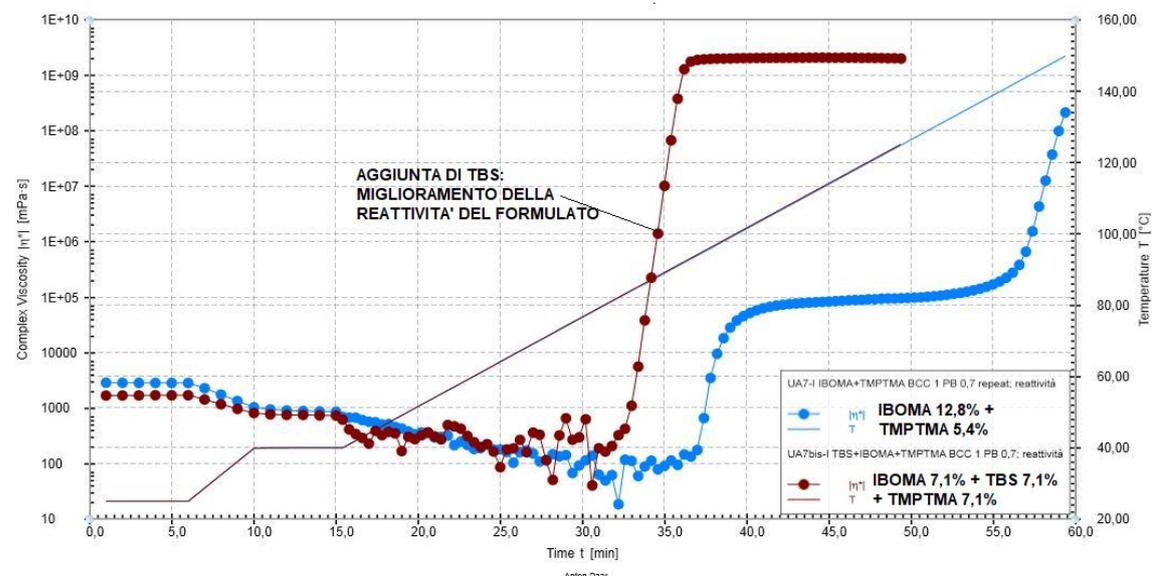


Figura 75. Curve di viscosità complessa ottenute dalla modifica del formulato n° 5, in presenza (curva rossa) ed in assenza (curva blu) di TBS.

4.2.2. Assorbimento d'acqua

Tutti i provini sono stati testati per la determinazione del contenuto di acqua assorbita. I provini sono stati ottenuti mediante curing in stufa a 140°C per 2 ore dei formulati UA precedentemente miscelati con il sistema catalitico e degassati. I valori di assorbimento d'acqua dei campioni di resina pura UA sono raccolti in tabella 20 ed in figura 76.

Tabella 20. Sono riportati in colonna i vari formulati testati; in riga sono riportate le quantità di ogni diluente reattivo nel formulato, il sistema catalitico utilizzato per la reticolazione, mentre in ultima riga sono riportati i dati di acqua assorbita %.

DILUENTE REATTIVO IN FORMULATO	NUMERO CAMPIONE											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
idrossipropil metacrilato (HPMA)	24,6	24,6	21,9	21,8	22,0	24,6	24,6	24,3	24,6	24,6	4,3	
stirene										18,2	41,2	
vinil toluene (VT)							18,2	13,2	18,2			
4-terz-butilstirene (TBS)	18,2	18,2	16,2	16,8	7,1	6,1						
tris-(2-acrililossi etil) isocianurato			5,2									
trimetilol propano trimetacrilato (TMPPTMA)				5,2	7,1	6,1						
isobornil metacrilato (IBOMA)					7,1							
benzil metacrilato (BNZMA)						6,1						
Diluente reattivo totale %	42,8	42,8	43,3	43,7	43,2	42,9	42,8	37,5	42,8	42,8	45,5	
SISTEMA CATALITICO UTILIZZATO												
Peroxan BCC (1%) + Peroxan PB (0.7 %)	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
T.239 (2%) + Cob ott. (0.15%) + AcAc (0.10%)									x			
ASSORBIMENTO D'ACQUA %	1,28	1,34	1,34	1,26	1,41	1,67	1,30	1,65	1,64	1,54	0,58	0,27

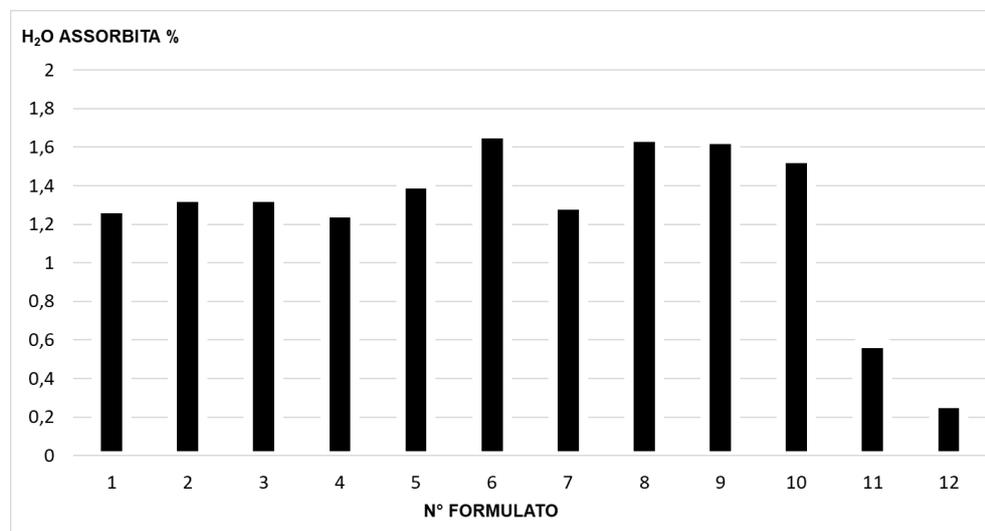


Figure 76. Valori di acqua assorbita % dei vari campioni solidi di resina UA elencati in tabella 20.

Dall'analisi dei valori ottenuti, si può notare che l'acqua assorbita è funzione della quantità di HPMA utilizzato come diluente reattivo. Infatti, il campione n° 11 (stirene 41,2%, HPMA 4,3%) presenta un assorbimento di 0,58%, mentre il

campione n° 10 (stirene 18,2%, HPMA 24,6%), che si distingue dal precedente per il diverso rapporto fra HPMA e diluente stirene, presenta un assorbimento di 1,54%.

Il campione n° 12, di composizione incognita, presenta un assorbimento di 0,27%, nettamente inferiore rispetto agli altri campioni, probabilmente a causa della ridotta (o assente) quantità di HPMA all'interno del formulato.

Confrontando i dati dei campioni n° 7 e n° 8, si può concludere che abbassando la percentuale di diluente VT, apolare, all'interno del formulato, si ottiene un maggiore assorbimento (0,35% in più), perciò la parte di uretan acrilato contribuisce anch'essa all'assorbimento d'acqua (a parità di quantità di HPMA).

Confrontando i dati dei campioni n° 7 e n° 9, in cui è stato cambiato il sistema catalitico della reticolazione, si può vedere che utilizzando il sistema BCC + PB, viene ridotta la quantità di acqua assorbita (1,30%) rispetto al sistema catalitico formato da T239 + cobalto e AcAc (1,64%). Ciò porta a concludere che anche il sistema catalitico influenzi la quantità di acqua assorbita da una resina UA.

Confrontando i dati dei campioni n° 1 (TBS) e n° 2, nel quale è stata diminuita la quantità di inibitore (TEMPO), si può notare che abbassando la quantità di inibitore, l'assorbimento d'acqua rimane circa costante (+0,06%).

4.2.3. Proprietà meccaniche (resistenza alla flessione ed all'impatto)

Tutti i provini sono stati caratterizzati per la determinazione delle proprietà meccaniche di resistenza a flessione (3-point-bending) e ad impatto (Charpy). I provini sono stati ricavati dal curing in stufa a 140°C per 2 ore dei formulati UA, precedentemente miscelati con il sistema catalitico e degassati. In tabella 21, sono riportati i risultati dei test meccanici.

Tabella 21. Proprietà meccaniche dei formulati UA di resistenza a flessione (modulo elastico e deformazione massima a rottura) e resistenza a impatto (resilienza).

DILUENTE REATTIVO IN FORMULATO	NUMERO CAMPIONE											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
idrossipropil metacrilato (HPMA)	24,6	24,6	21,9	21,8	22,0	24,6	24,6	24,3	24,6	24,6	4,3	Prodotto concorrenza
stirene										18,2	41,2	
vinil toluene (VT)							18,2	13,2	18,2			
4-terz-butilstirene (TBS)	18,2	18,2	16,2	16,8	7,1	6,1						
tris-(2-acrililossi etil) isocianurato			5,2									
trimetilol propano trimetacrilato (TMPPTMA)				5,2	7,1	6,1						
isobornil metacrilato (IBOMA)					7,1							
benzil metacrilato (BNZMA)						6,1						
Diluente reattivo totale %	42,8	42,8	43,3	43,7	43,2	42,9	42,8	37,5	42,8	42,8	45,5	
SISTEMA CATALITICO UTILIZZATO												
Peroxan BCC (1%) + Peroxan PB (0.7 %)	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
T.239 (2%) + Cob ott. (0.15%) + AcAc (0.10%)									x			
PROPRIETA' MECCANICHE												
RESISTENZA ALLA FLESSIONE												
Modulo elastico (E _i) (Mpa)	2315	2385	2393	2228	2422	2213	2444	2509	2244	2358	2896	2959
Deformazione massima a rottura (ε _r) (%)	4,6	5	4,5	4,4	2,7	3,5	4,7	5,2	4,6	5,5	5,8	5,9
RESISTENZA ALL'IMPATTO												
Resilienza (K) (KJ/m ²)	10,9	10,3	8,2	9,8	2,9	3,6	9,5	13,5	13,2	12,2	15,7	10,7

Dall'analisi dei valori ottenuti si può notare che il modulo elastico in flessione (figura 77) ottenuto dalla polimerizzazione con iniziatori BCC e PB è inferiore rispetto al modulo di formulati analoghi caratterizzati durante il primo screening, in cui il sistema catalitico era composto da T239 e cobalto. Per esempio, il formulato n° 1 (diluente TBS) presenta un modulo di 2315 MPa, che è inferiore se confrontato con lo stesso formulato utilizzato nel primo screening che ha un modulo di 2908 MPa (tabella 14, capitolo 4.1.5.). L'andamento è analogo anche per il formulato n° 7 (diluente VT), il cui modulo è 2444 MPa rispetto ai 2832 MPa dello stesso formulato utilizzato nel primo screening. Il sistema iniziatore/catalizzatore ha quindi una rilevante influenza sulle proprietà meccaniche ottenute.

La diminuzione della quantità di HPMA a vantaggio dello stirene (formulato n° 11) permette di ottenere un elevato modulo elastico rispetto al formulato n° 10 in cui HPMA è presente in maggior percentuale; il modulo ottenuto dal formulato 11 è confrontabile con il modulo del prodotto della concorrenza (n° 12).

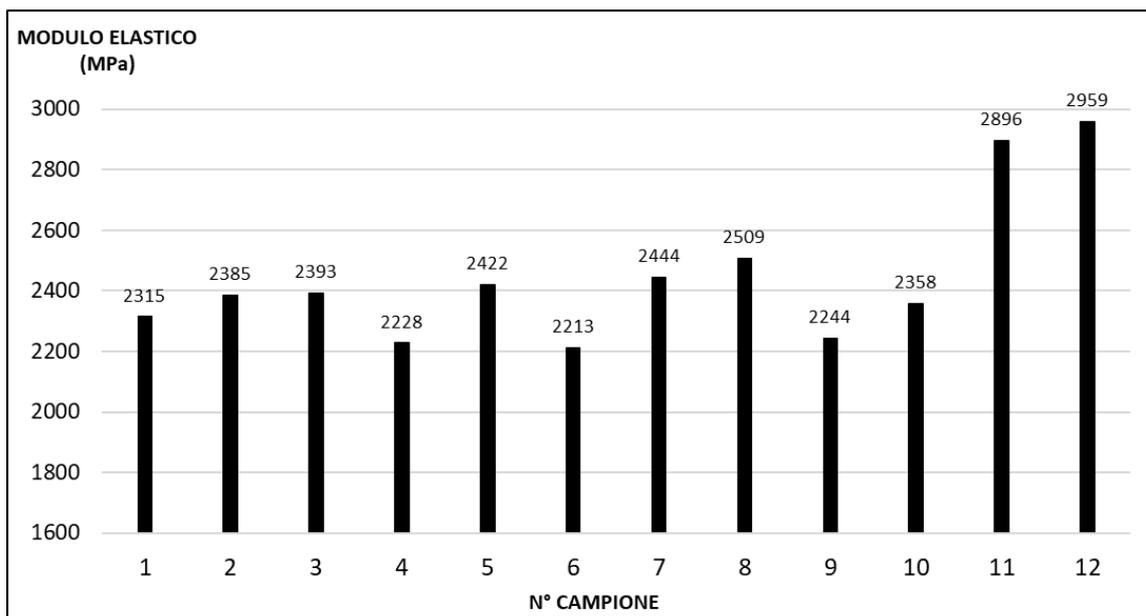


Figure 77. Valori di modulo elastico a flessione (3-point-bending) sui formulati UA per infusione.

Per quanto riguarda la resistenza all'impatto (figura 78), i formulati UA che contengono diluente trifunzionale TMPTMA e isocianurato (n° 3,4,5,6), hanno valori di resilienza inferiori rispetto agli altri; in particolare, i formulati n° 5 e 6 contengono una maggior quantità di diluente trifunzionale ed una minor quantità di TBS rispetto ai formulati n° 3 e 4. Il valore di resilienza maggiore è dato dal formulato n° 11 in cui stirene è al 41,2% ed HPMA è in quantità ridotta.

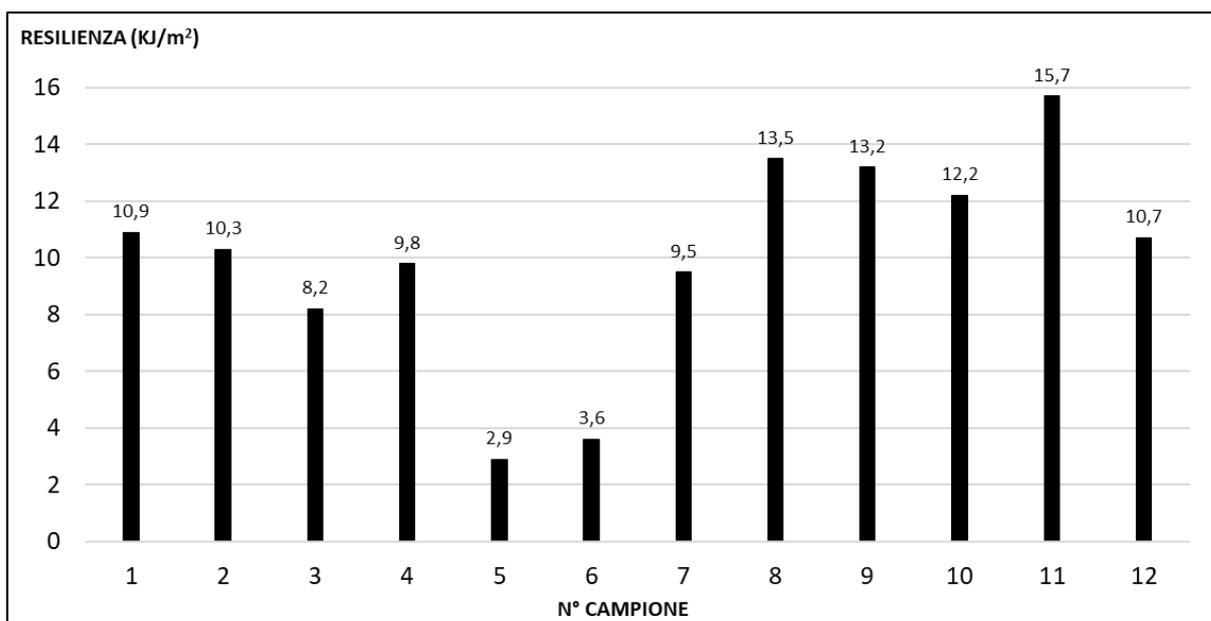


Figure 78. Valori di resilienza dopo test d'impatto (Charpy) sui formulati UA per infusione.

4.3. Compositi UA infusi

Tutti i formulati UA studiati sopra, sono stati infusi con fibra di vetro Hybon 2002 di PPG Fiberglass unidirezionale in forma di tessuto.

Il processo di infusione è stato eseguito alla temperatura di 40°C, per una durata di 30 minuti circa, variabili a seconda della viscosità della resina e della distanza percorsa all'interno del sacco a vuoto (figura 79).

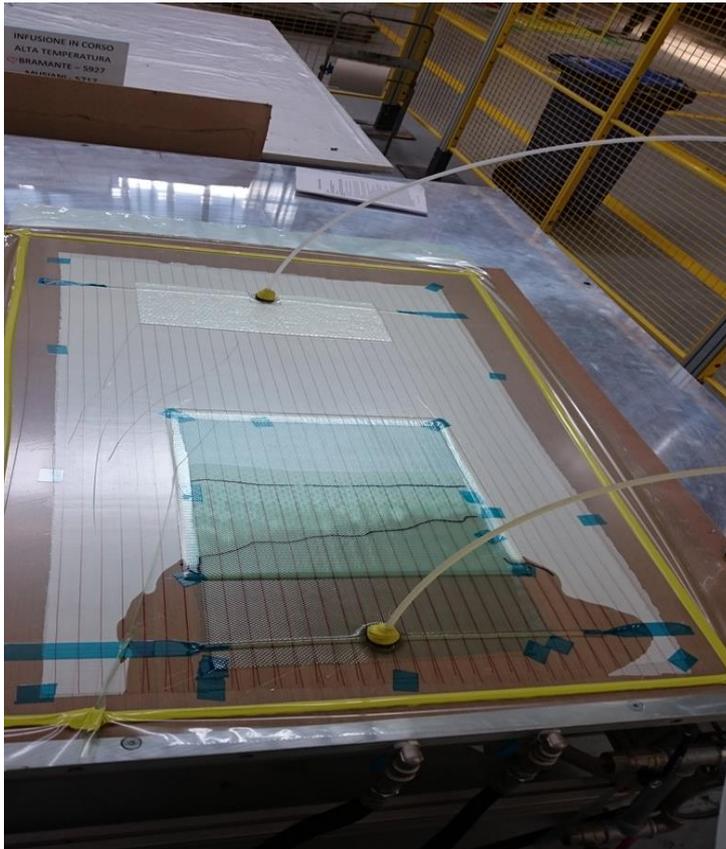


Figura 79. Processo di infusione in corso di una resina UA e fibra di vetro.

Terminata l'infusione, il tavolo è stato poi riscaldato fino a 120°C per circa 2 h per eseguire il curing; segue un raffreddamento a temperatura ambiente. Una volta terminato il curing, il pannello di materiale composito viene destampato e messo in stufa per il post-curing a 140°C per 2 ore, prima di essere tagliato con getto d'acqua ad alta pressione ed essere testato. I provini ottenuti sono stati caratterizzati allo scopo di determinarne la resistenza a flessione a 0° (direzione longitudinale della fibra) e a 90° (direzione trasversale perpendicolare alla fibra),

resistenza alla trazione a 90°, resistenza all'impatto a 0° e 90°, interlaminar shear strenght (ILSS) e assorbimento d'acqua.

4.3.1. Assorbimento d'acqua

Tutti i provini di composito sono stati testati per la determinazione del contenuto d'acqua assorbita. I provini sono stati ricavati dal taglio del pannello composito dopo infusione e post-curing in stufa a 140°C per 2 h. I valori di assorbimento d'acqua sono raccolti in tabella 22 ed in figura 80.

Tabella 22. Valori di acqua assorbita % dai vari formulati di composito.

DILUENTE REATTIVO IN FORMULATO	NUMERO CAMPIONE											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Idrossipropil metacrilato (HPMA)	24,6	24,6	21,9	21,8	22,0	24,6	24,6	24,3	24,6	24,6	4,3	Prodotto concorrenza
Stirene										18,2	41,2	
Vinil toluene (VT)							18,2	13,2	18,2			
4-terz-butilstirene (TBS)	18,2	18,2	16,2	16,8	7,1	6,1						
Tris-(2-acrililossi etil) isocianurato			5,2									
Trimetilol propano trimetacrilato (TMPTMA)				5,2	7,1	6,1						
Isobornil metacrilato (IBOMA)					7,1							
Benzil metacrilato (BNZMA)						6,1						
Diluente reattivo totale %	42,8	42,8	43,3	43,7	43,2	42,9	42,8	37,5	42,8	42,8	45,5	
SISTEMA CATALITICO UTILIZZATO												
Peroxan BCC (1%) + Peroxan PB (0.7 %)	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
T.239 (2%) + Cob ott. (0.15%) + AcAc (0.10%)									x			
PROPRIETA' DEL COMPOSITO												
ASSORBIMENTO D'ACQUA												
Acqua assorbita (%)	0,30	0,30	0,32	0,30	0,34	0,37	0,33	0,41	0,37	0,37	0,12	0,06

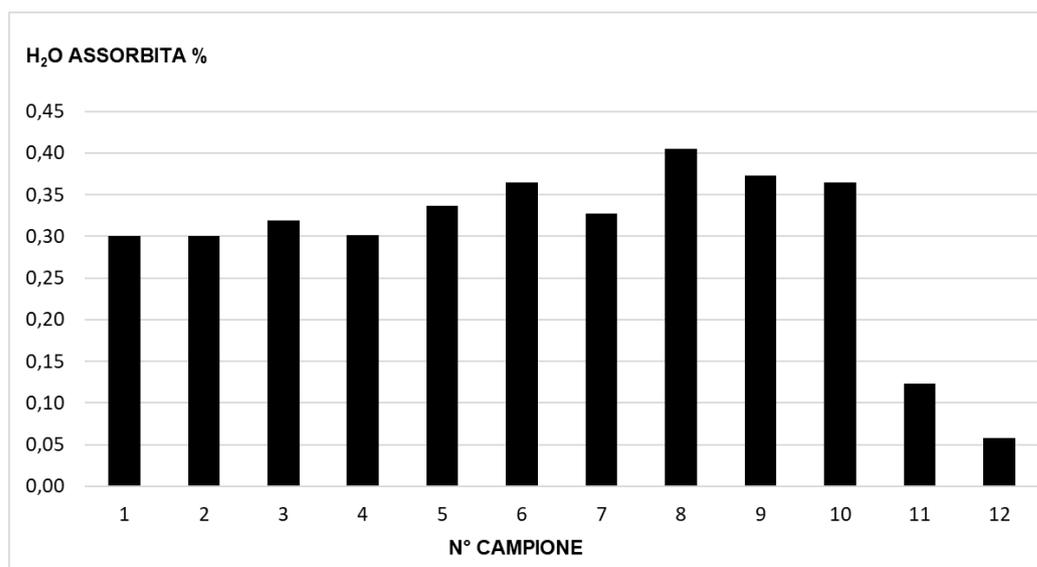


Figura 80. Valori di acqua assorbita % dei vari campioni di composito.

Dall'analisi dei valori ottenuti, si può notare che l'assorbimento d'acqua del materiale composito riflette l'andamento dell'assorbimento del relativo formulato di resina pura. Infatti, i materiali che presentano minor assorbimento sono i campioni n° 11 e n° 12 che contengono una ridotta quantità di HPMA, ed hanno assorbimento inferiore allo 0,15%. Gli altri campioni, hanno valori di acqua assorbita fra lo 0,3% e lo 0,4%; la differenza tra i vari formulati non è marcata sia a causa del maggior contributo di assorbimento del diluente HPMA, che a causa dell'influenza della quantità di fibra all'interno del materiale. Infatti, i campioni infusi sono costituiti da circa il 70% di fibra e per il restante circa 30% dalla resina, la quale è responsabile dell'assorbimento d'acqua.

4.3.2. Resistenza a flessione (3-point-bending)

Tutti i provini di composito sono stati caratterizzati per la determinazione della proprietà meccanica di resistenza a flessione (3-point-bending). È stata misurata la resistenza a 90°, quindi nella direzione trasversale alla direzione principale della fibra, che a 0°, ovvero nella direzione longitudinale. I dati ricavati dal test a 90° caratterizzano la bontà dell'interazione tra fibra e matrice, dato che solo il 5% della fibra si estende lungo questa direzione; i dati ricavati dal test a 0° caratterizzano principalmente la resistenza della fibra. I valori di modulo e deformazione a rottura sono raccolti in tabella 23 e figura 81

Tabella 23. Proprietà meccaniche in flessione (3-point-bending) dei materiali compositi. Il modulo viene espresso in GPa, mentre l'allungamento in %.

DILUENTE REATTIVO IN FORMULATO	NUMERO CAMPIONE											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Idrossipropil metacrilato (HPMA)	24,6	24,6	21,9	21,8	22,0	24,6	24,6	24,3	24,6	24,6	4,3	
Stirene										18,2	41,2	
Vinil toluene (VT)							18,2	13,2	18,2			
4-terz-butilstirene (TBS)	18,2	18,2	16,2	16,8	7,1	6,1						
Tris-(2-acrililossi etil) isocianurato			5,2									
Trimetilol propano trimetacrilato (TMPMTMA)				5,2	7,1	6,1						
Isobornil metacrilato (IBOMA)					7,1							
Benzil metacrilato (BNZMA)						6,1						
Diluente reattivo totale %	42,8	42,8	43,3	43,7	43,2	42,9	42,8	37,5	42,8	42,8	45,5	
Prodotto concorrenza												
SISTEMA CATALITICO UTILIZZATO												
Peroxan BCC (1%) + Peroxan PB (0.7 %)	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
T.239 (2%) + Cob ott. (0.15%) + AcAc (0.10%)									x			
PROPRIETA' MECCANICHE DEL COMPOSITO												
RESISTENZA ALLA FLESSIONE (0°)												
Modulo elastico in flessione (E_f) (GPa)	33,5	33,8	33,5	31,0	32,1	34,0	32,5	32,7	31,5	31,1	33,0	32,1
Deformazione massima a rottura (ϵ_f) (%)	2,9	3,0	2,4	2,5	3,1	2,9	2,8	2,9	3,1	3,0	3,1	2,8
RESISTENZA ALLA FLESSIONE (90°)												
Modulo elastico in flessione (E_f) (GPa)	7,4	5,6	5,8	5,3	3,7	6,2	5,7	5,9	6,4	5,9	6,0	5,7
Deformazione massima a rottura (ϵ_f) (%)	3,4	3,9	3,8	3,7	3,7	3,6	4	3,6	2,3	3,7	3,4	3,5

Analizzando i dati in tabella relativi alla resistenza in flessione in direzione della fibra (0°), nono si hanno particolari differenze nei valori di modulo elastico; infatti, tutti i campioni hanno moduli simili tra loro, tra 31 GPa e 34 GPa, in quanto è la fibra di vetro a dominare le proprietà meccaniche nella direzione longitudinale.

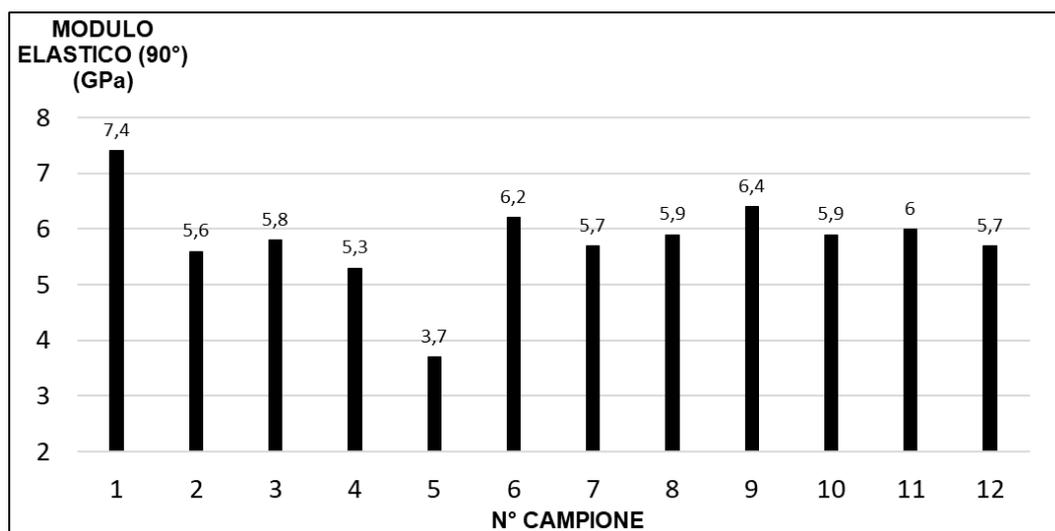


Figura 81. Valori di modulo in flessione a tre punti dei campioni di composito misurato in direzione trasversale alla fibra (90°).

Dall'analisi dei valori di modulo elastico a 90° in figura 81, si può notare che il composito che presenta maggior resistenza è quello ottenuto con diluente TBS (campione n° 1); il campione n° 5 è invece il materiale con minor resistenza in direzione trasversale alla fibra, indice di una minor interazione positiva tra fibra e matrice UA. Il formulato n° 9, polimerizzato con T239 e catalizzatore al cobalto presenta un buon valore di modulo elastico, che conferma le buone prestazioni ottenibili da questo sistema catalitico.

In generale, le differenze nei valori di resistenza a flessione tra le resine pure ed i corrispondenti campioni di materiale composito sono sia dovute alla diversa interazione tra fibra e matrice, che dal processo di infusione; infatti, al termine dell'infusione della resina all'interno del sacco a vuoto, è possibile avere differenza nella bagnabilità delle fibre, a seconda della viscosità, del tempo, ma anche del tipo di interazione che la resina instaura con la fibra.

4.3.3. Resistenza a trazione

Tutti i provini di composito sono stati caratterizzati per la determinazione della proprietà meccanica di resistenza a trazione nella direzione trasversale alla fibra, (90°). In tabella 24 ed in figura 82 sono riportati i valori di modulo elastico e di allungamento a rottura ottenuti.

Tabella 24. Proprietà meccaniche di resistenza a trazione in direzione trasversale (90°) dei campioni di materiale composito.

DILUENTE REATTIVO IN FORMULATO	NUMERO CAMPIONE											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Idrossipropil metacrilato (HPMA)	24,6	24,6	21,9	21,8	22,0	24,6	24,6	24,3	24,6	24,6	4,3	
Stirene										18,2	41,2	
Vinil toluene (VT)							18,2	13,2	18,2			
4-terz-butilstirene (TBS)	18,2	18,2	16,2	16,8	7,1	6,1						
Tris-(2-acriloloossi etil) isocianurato			5,2									
Trimetilol propano trimetacrilato (TMPTMA)				5,2	7,1	6,1						
Isobornil metacrilato (IBOMA)					7,1							
Benzil metacrilato (BNZMA)						6,1						
Diluente reattivo totale %	42,8	42,8	43,3	43,7	43,2	42,9	42,8	37,5	42,8	42,8	45,5	
SISTEMA CATALITICO UTILIZZATO												
Peroxan BCC (1%) + Peroxan PB (0.7 %)	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
T.239 (2%) + Cob ott. (0.15%) + AcAc (0.10%)									x			
PROPRIETA' MECCANICHE DEL COMPOSITO												
RESISTENZA ALLA TRAZIONE (90°)												
Modulo elastico in trazione (E _t) (GPa)	6,4	5,9	4,2	4,7	6,1	5,8	6,4	5,4	6,5	5,4	5,4	4,7
Deformazione massima a rottura (ε _t) (%)	3,8	4	3,8	2,8	3,6	3,7	3,8	3,6	2	3,3	3,6	3,8

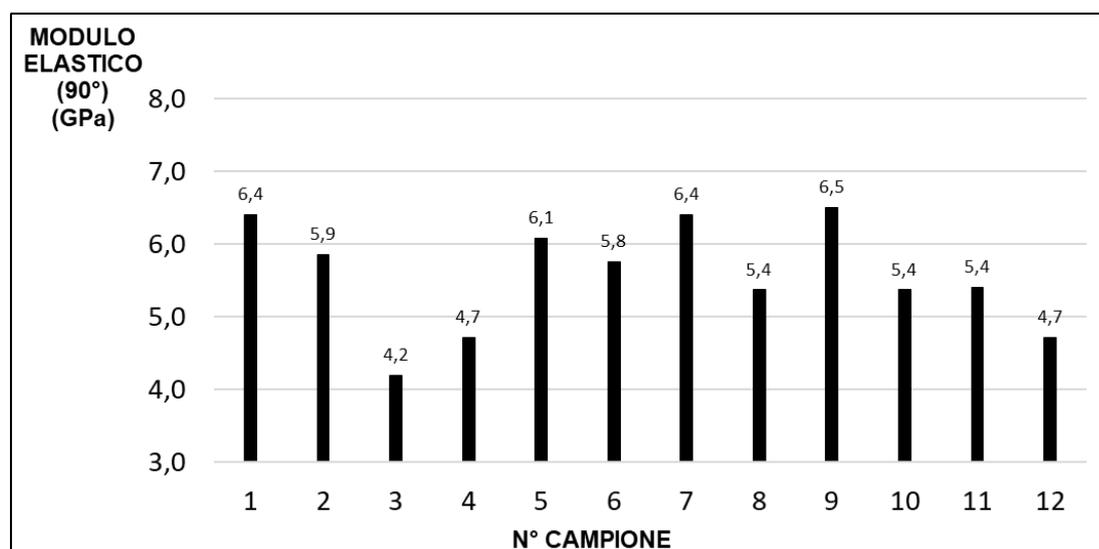


Figura 82. Modulo elastico in trazione nella direzione trasversale (90°) dei campioni di composito.

Dall'analisi dei valori di modulo ed allungamento a rottura ottenuti, si può notare che tutti i campioni di composito hanno valori di allungamento simili tra loro, che vanno dal 2% del formulato n°9 ed il 4% del formulato n°2.

Analizzando i valori di modulo elastico, hanno buona resistenza alla trazione i campioni n° 1 (con diluente TBS) e n° 7 (con diluente VT) con modulo di 6,4 GPa, mentre hanno minor resistenza i campioni n° 3 e n° 4 che presentano moduli rispettivamente di 4,2 e 4,7 GPa.

4.3.4. Resistenza a impatto (Charpy)

Tutti i provini di composito sono stati caratterizzati per la determinazione della proprietà meccanica di resistenza ad impatto (Charpy). È stata misurata la resistenza a 90°, quindi nella direzione trasversale alla direzione principale della fibra, che a 0°, ovvero nella direzione longitudinale. I valori di resilienza e deformazione a rottura sono raccolti in tabella 25 ed in figure 83 ed 84.

Tabella 25. Proprietà meccaniche di resistenza all'impatto (Charpy) a 0° e a 90° dei campioni di materiale composito. La resilienza è espressa in KJ/m².

DILUENTE REATTIVO IN FORMULATO	NUMERO CAMPIONE												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Idrossipropil metacrilato (HPMA)	24,6	24,6	21,9	21,8	22,0	24,6	24,6	24,3	24,6	24,6	4,3	Prodotto concorrenza	
Stirene									18,2	13,2	18,2		41,2
Vinil toluene (VT)													
4-terz-butilstirene (TBS)	18,2	18,2	16,2	16,8	7,1	6,1							
Tris-(2-acrililossi etil) isocianurato			5,2										
Trimetilol propano trimetacrilato (TMPMTMA)				5,2	7,1	6,1							
Isobornil metacrilato (IBOMA)					7,1								
Benzil metacrilato (BNZMA)						6,1							
Diluente reattivo totale %	42,8	42,8	43,3	43,7	43,2	42,9	42,8	37,5	42,8	42,8	45,5		
SISTEMA CATALITICO UTILIZZATO													
Peroxan BCC (1%) + Peroxan PB (0.7 %)	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	
T.239 (2%) + Cob ott. (0.15%) + AcAc (0.10%)									x				
PROPRIETA' MECCANICHE DEL COMPOSITO													
RESISTENZA ALL'IMPATTO (90°)													
Resilienza (K) (KJ/m ²)	43,4	43,2	41,6	35,7	37,4	36,7	38,2	38,6	42,3	38,2	39,9	39,6	
RESISTENZA ALL'IMPATTO (0°)													
Resilienza (K) (KJ/m ²)	400	393	319	303	365	350	359	362	378	386	410	347	

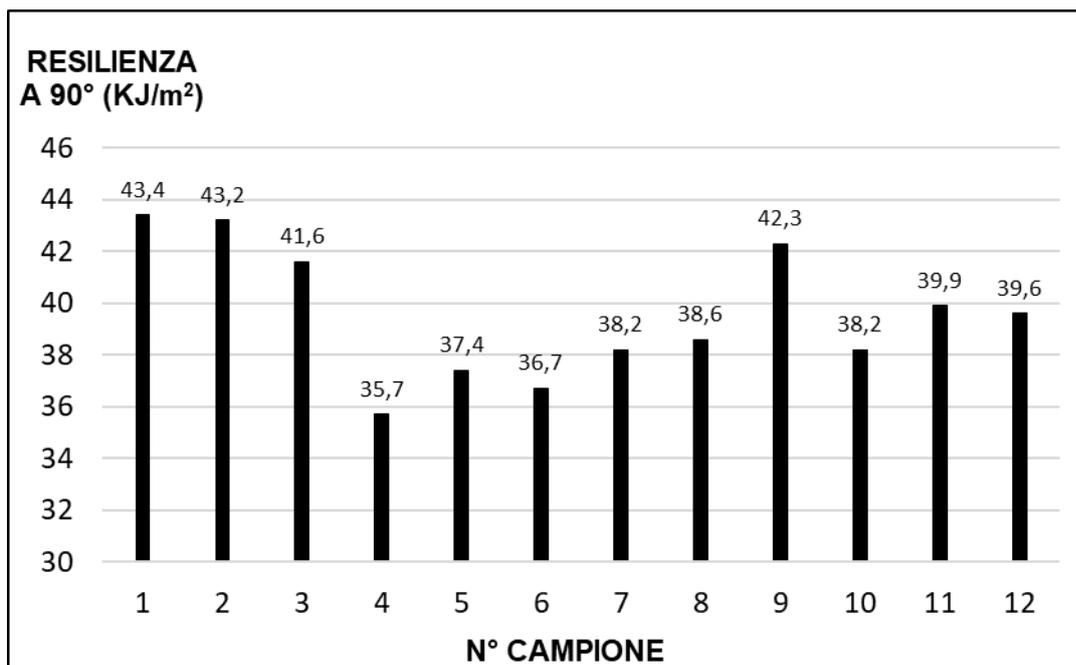


Figura 83. Resilienza nella direzione trasversale (90°) dei campioni di composito.

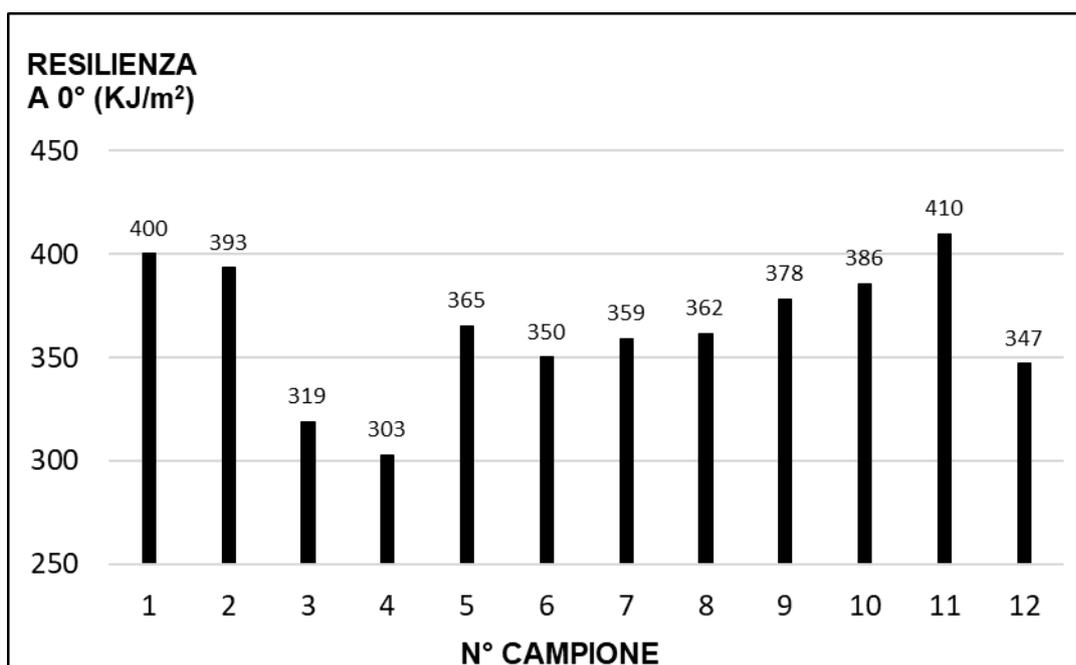


Figura 84. Resilienza nella direzione longitudinale (0°) dei campioni di composito.

Dall'analisi dei dati ottenuti, si può notare che i formulati n° 3, 4, 5, 6 che contengono diluenti trifunzionali nel formulato, presentano i valori di resilienza più bassi tra i formulati in analisi. I campioni n° 1 e 2, contenenti TBS, hanno buoni valori di resistenza all'impatto, sia in direzione della fibra che in direzione

trasversale ad essa. Si ottiene buona resistenza all’impatto diminuendo la quantità di HPMA all’interno del formulato (campione n° 11 che ha una resilienza di 39,9 GPa in direzione trasversale e di 410 GPa in direzione longitudinale). anche la polimerizzazione in presenza di cobalto e AcAc permette di ottenere buone proprietà all’impatto.

4.3.5. Interlaminar shear strenght (ILSS) (Short Beam Shear)

Questa proprietà è importante per la caratterizzazione di un materiale composito fibro-rinforzato per stimare la forza di coesione tra gli strati di rinforzo; è quindi un indice della bontà dell’interazione tra fra fibra e matrice.

Le misure di interlaminar shear strenght sono state eseguite seguendo la normativa ISO 14130, con tecnica Short Beam Shear.

I dati relativi al test di ILSS sono raccolti in tabella 26 ed in figura 85.

Tabella 26. Interlaminar Shear Strenght (ILSS) dei compositi a matrice UA rinforzati con fibra di vetro unidirezionale tessuta. Il valore di ILSS è espresso in MPa.

DILUENTE REATTIVO IN FORMULATO	NUMERO CAMPIONE											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
idrossipropil metacrilato (HPMA)	24,6	24,6	21,9	21,8	22,0	24,6	24,6	24,3	24,6	24,6	4,3	Prodotto concorrenza
stirene										18,2	41,2	
vinil toluene (VT)							18,2	13,2	18,2			
4-terz-butilstirene (TBS)	18,2	18,2	16,2	16,8	7,1	6,1						
tris-(2-acrililossi etil) isocianurato			5,2									
trimetilol propano trimetacrilato (TMPMA)				5,2	7,1	6,1						
isobornil metacrilato (IBOMA)					7,1							
benzil metacrilato (BNZMA)						6,1						
Diluyente reattivo totale %	42,8	42,8	43,3	43,7	43,2	42,9	42,8	37,5	42,8	42,8	45,5	
SISTEMA CATALITICO UTILIZZATO												
Peroxan BCC (1%) + Peroxan PB (0.7 %)	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
T.239 (2%) + Cob ott. (0.15%) + AcAc (0.10%)									x			
PROPRIETA' MECCANICHE DEL COMPOSITO												
INTERLAMINAR SHEAR STRENGHT												
ILSS (MPa)	42,7	48,2	34,7	31,1	45	41,9	43,4	39,3	55,5	42,7	50,7	34,3

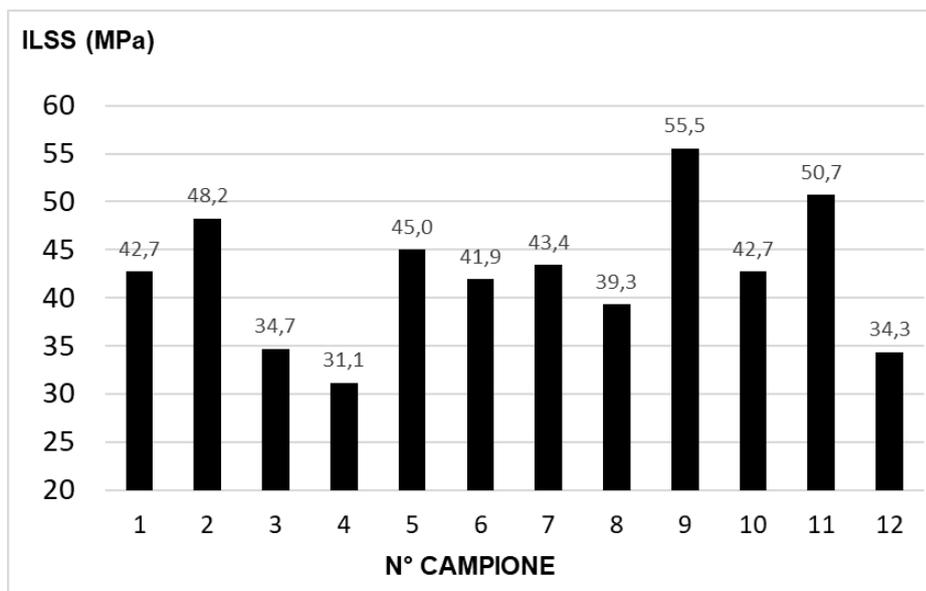


Figura 85. Interlaminar Shear Strenght dei 12 compositi infusi.

Dall'analisi dei valori di ILSS, se si confrontano TBS (n° 1), VT (n° 7) e stirene (n° 10), si può concludere che i 3 formulati vinilici aromatici hanno buoni valori di adesione fra i piani del laminato, tutti simili fra loro. Se si confrontano i formulati n° 10 e n° 11, all'aumentare della quantità di stirene rispetto ad HPMA si ha un notevole aumento di ILSS e quindi si può ottenere un composito più performante in termini di adesione fra fibra e matrice. Hanno buoni valori di ILSS anche i formulati n° 5 e n° 6, ovvero quelli in cui il diluente reattivo è una miscela di monofunzionali (TBS e IBOMA/BNZMA) e trifunzionali (TMPTMA). Il più alto valore di interlaminar shear strenght è stato ottenuto dal campione n° 9, ovvero VT con catalisi al cobalto; questo sistema iniziatore + catalizzatore permette di ottenere proprietà migliori di adesione fibra-matrice rispetto al sistema composto da BCC e PB.

5. Conclusioni e sviluppi futuri

L'obiettivo di questo studio è stato quello di sviluppare varie formulazioni di resine uretan acrilato (UA) utilizzando diversi diluenti reattivi, per ottenere materiali compositi rinforzati con fibra di vetro con migliori caratteristiche di Environmental, Health and Safety (EH&S) rispetto alle attuali resine che prevedono l'utilizzo di stirene, metil metacrilato o vinil toluene come diluente reattivo, cercando di mantenere o migliorare le proprietà chimico-fisiche e meccaniche dei manufatti. Dopo una valutazione delle proprietà delle resine ottenute da circa 30 differenti diluenti reattivi, si può concludere che vi sono diversi diluenti che consentono di raggiungere buone proprietà di resistenza meccanica ed all'acqua, preferibili a seconda della specifica applicazione sul mercato. Per esempio, il 4-terz-butilstirene (TBS) presenta una buona combinazione tra caratteristiche di EH&S e proprietà finali raggiunte dalla resina, per questo è uno dei possibili candidati alla sostituzione dei diluenti comunemente impiegati in industria. Tuttavia il basso costo dello stirene e le buone proprietà dei relativi formulati uretan acrilato sono ancora un vincolo allo sviluppo di possibili alternative.

Riferimenti bibliografici

[1] Gum, W.F, Riese, W, Ulrich, H, *Reaction Polymers: chemistry, technology, applications, markets*, New York, Hanser Publishers, 1992.

[2] Crivelli Visconti, I, Caprino, G, Langella, A, *Materiali compositi*, Milano, Ulrico Hoepli Editore, 2009.

[3] Hull, D, Clyne, T.W, *An introduction to composite materials*, Cambridge, Cambridge University Press, seconda edizione, 1996.

[4] AIM, *Fondamenti di scienza dei polimeri*, Pisa, Pacini Editore.

[5] www.nuplex.com/composites/processes/filament-winding.

[6] www.aero-consultants.ch/en/Airtech-Hilfsmaterialien/Vacuum-Bagging-and-Composite-Tooling.

[7] www.sercomindustria.it/autoclavi-per-il-trattamento-di-materiali-compositi-polimerici.

[8] www.iith.ac.in/~frp.

[9] The Dow Chemical Company, “*New Urethane Acrylates for composites*”, Internal analytical report.

[10] MAK, “4,4'-Methylene diphenyl isocyanate (MDI) and polymeric MDI” (PMDI), MAK Value Documentation, Wiley-VCH, 1997.

[11] Woods, G, *The ICI Polyurethanes Book*, John Wiley & Sons, 1987.

[12] The Dow Chemical Company, Rocryl™ Hydroxyalkyl Esters, technical data sheet.

[13] Herrington, R, Hock, K, *Dow Polyurethanes Flexible Foams*, 1997.

[14] www.netcomposites.com/guide-tools/guide/resin-systems/release-agents.

[15] www.BYK.com/en/additives/product-groups/defoamers-air-release-additives.

[16] “*New Process for Producing Styrene Cuts Costs, Saves Energy, and Reduces Greenhouse Gas Emissions*”, U.S. Department of Energy.

[17] IARC, “IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans” International Agency for Research on Cancer, 2002.

[18] Trigonox 23 e Trigonox 239 Product Data Sheet, Akzo Nobel.

[19] Peroxan BCC e Peroxan PB Product Data Sheet, Pergan GmbH – The Peroxide Company.

[20] Hybon® 2002, Product Data Sheet, PPG Fiberglass.

[21] Grizzuti, N, *Reologia dei materiali polimerici: scienza ed ingegneria*, Nuova Cultura Editore, 2012.

[22] [www.AntonPaar.com/Prodotti/Reometro serie MCR](http://www.AntonPaar.com/Prodotti/Reometro%20serie%20MCR).

[23] Gotro, J, “*Rheology of Thermosets Part 2: Rheometers*”, PIB, 2014.

[24] ASTM International, Standard Test Method for Water Absorption of Plastics.

[25] www.Geass.com/misura-la-densita-con-una-bilancia.

[26] www.Instron.us/Products/5500-series

[27] www.Instron.us/Products/5500-series

[28] DIN EN ISO 14130, Determination of apparent interlaminar shear strength by short beam method.

[29] [Chem.libretexts.org/Reference Tables/Spectroscopic Parameters/ Infrared Spectroscopy Absorption Table](http://Chem.libretexts.org/Reference%20Tables/Spectroscopic%20Parameters/Infrared%20Spectroscopy%20Absorption%20Table).

[30] www.Fibreglast.com/category/Vacuum_Bagging.

[31] www.Greenscreenchemicals.org, Clean Product Action “GreenScreen for Safer Chemicals”.

[32] www.IstitutoSuperioreDiSanità.it/binary/cnsc/cont/Frasi_H.

[³³] Organic Peroxide Producers Safety Division, “*Safety and handling of organic peroxides*”, The Society of the Plastic Industry Inc, pag 16.

[³⁴] The Dow Chemical Company, “*Urethane acrylate chemistry for composites: optimization of curing cycle for filament winding*”, Internal analytical report.

[³⁵] Huang Yang, L, Lee, J, “*Comparison of Unsaturated Polyester and Vinylester Resins in Low Temperature Polymerization*”, Department of Chemical Engineering, TheOhioStateUniversity, 2000.

Ringraziamenti

Sono molte le persone che hanno, in un qualche modo, lasciato il segno in questo mio indimenticabile viaggio sui libri di scuola, alcuni in modo materiale e concreto, altri in modo più sentimentale.

Un ringraziamento alla professoressa Benelli, per avermi aiutato con il suo preziosissimo supporto tecnico nella corsa contro il tempo nella preparazione della tesi.

Un ringraziamento alla Dow, che ha deciso di credere nelle mie capacità, dandomi quest'importante possibilità di toccare con le mie mani il mondo del lavoro, di vivere le difficoltà ma soprattutto le gioie della giornata lavorativa, permettendomi di vivere in serenità questa bellissima esperienza tra i laboratori di Correggio.

Un ringraziamento sentito a Luigi, vero maestro del mestiere che grazie alla sua invidiabile esperienza e conoscenza ha reso il mio percorso più semplice facendomi crescere sia da un punto di vista tecnico che umano. Insieme abbiamo risolto le problematiche di ogni giorno, sempre con passione per la chimica. Grazie per avermi dato fiducia già dal primo giorno ma soprattutto per aver avuto il coraggio di seguirmi per ben due tirocini!

Un ringraziamento al gruppo compositi: a Lorenzo, Alessio, Andrea, Paolo e Guido per i preziosi consigli e per il supporto tecnico datomi durante la mia permanenza in Dow ma soprattutto per i pranzi e i momenti di svago passati insieme.

Un super ringraziamento ai compagni storici di tutte le avventure scolastiche da 10 anni a questa parte: Frenk, Sandro, Leo, Didi, Gaspa, Richi, Biagio, Pepi e tutti gli altri che hanno condiviso con noi parte di questo percorso. Insieme le abbiamo passate veramente tutte: gioie, ansie, disperazioni, competizioni e delirio, senza mai arrenderci di fronte alle sfide proposte e facendoci forza l'uno con l'altro nei momenti complicati. Insieme abbiamo superato al meglio esami, lezioni noiose, conferenze, laboratori ma soprattutto gli infiniti viaggi in macchina,

treno e autobus. Il nostro percorso insieme non finisce qui, ma in bocca al lupo a tutti e grazie veramente, élite!

Voglio ringraziare la mia famiglia, per avermi dato l'opportunità di vivere quest'esperienza nel migliore dei modi possibili, per avermi guidato, consigliato, sostenuto e incoraggiato in qualsiasi momento. Spero siate fieri di me come io lo sono di voi!

Alla Friedel, compagna di avventure e di vita. Grazie per avermi donato la serenità giusta che mi ha consentito di affrontare tutto con più facilità e per avermi fatto crescere come nessun altro. In bocca al lupo per il tuo percorso, sono fiero di te!

Dedico questa tesi a Matti, straordinario e sincero amico con cui sicuramente avrei fatto una gran baldoria all'uscita dall'aula 1.