

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

**Studio di un processo di fotopolimerizzazione
UV di resine Vinilestere per la realizzazione di
materiali compositi**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Andrea Piersimoni

RELATORE

Chiar.mo Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Dr. Luca Frausini

Anno Accademico 2017-2018

Indice

1 INTRODUZIONE

1.1 *Imateriali compositi*

1.1.1 Resine termoindurenti

1.1.1.1 Matrici polimeriche: Resine vinil estere

1.1.2 Le fibre di rinforzo

1.1.2.1 Le fibre di vetro

1.1.3 Metodi di fabbricazione dei materiali compositi

1.1.3.1 Il Lay Up Manuale

1.1.3.2 La Spruzzatura automatica (Spray-up)

1.1.3.3 Tecnica del sacco a vuoto (vacuum moulding)

1.1.3.4 Resin Transfer Molding (RTM)

1.1.3.5 Il filament winding

1.1.3.6 La pultrusione

1.2 *La polimerizzazione UV*

1.2.1 Lo spettro UV e le caratteristiche della lampada

1.2.1.1 lampada UV a mercurio

1.2.2 Polimerizzazione radicalica fotoiniziata

1.2.2.1 Cinetica della reazione di fotopolimerizzazione

1.2.3 Fotoiniziatori radicalici

1.2.3.1 fotoiniziatori multipli per migliorare le prestazioni

1.2.4 Svantaggi dei sistemi UV

1.2.4.1 Inibizione dell'ossigeno

1.2.4.2 Zona d'ombra

1.2.4.3 Ingiallimento

2 SCOPO

3 RISULTATI E DISCUSSIONI

3.1 *Preparazione degli standards*

3.1.1 Formulazione degli standards

3.1.2 Realizzazione dei laminati Standards

3.1.2.1 Realizzazione dei laminati Standards mediante Lay-Up manuale

3.1.2.2 *Realizzazione dei laminati Standards mediante vacuum bag molding*

3.2 Preparazione dei campioni UV

3.2.1 Formulazione campioni UV

3.2.2 Preparazione laminati UV

3.2.2.1 *Realizzazione dei laminati UV polimerizzati mediante Lay-Up manuale*

3.2.2.2 *Realizzazione dei laminati UV polimerizzati mediante vacuum bag molding*

3.3 Analisi della densità, del contenuto di fibra e del grado di vuoto

3.4 Analisi termica dei DSC dei laminati

3.5 Analisi prove meccaniche

3.5.1 Preparazione dei provini

3.5.2 Prove di trazione ASTM D3039

3.5.3 Prove di compressione ASTM D6641

3.5.4 Prove di taglio nel piano ASTM D3518

3.5.5 Prove sul piano interlaminare (ILSS) ISO 14130

3.6 Valutazione economica

4 CONCLUSIONI

5 MATERIALI E METODI

5.1 Materiali

5.1.1 Iniziatori UV

5.1.1.1 *SpeedCure 73*

5.1.1.2 *SpeedCure BPO*

5.1.1.3 *SpeedCure TPO*

5.1.2 Iniziatori Termici

5.1.2.1 *Trigonox 239 VR*

5.1.2.2 *Curox CM-75*

5.1.2.3 *Butanox M-50*

5.1.3 Resine vinil estere

5.1.3.1 *Distitron VE 370 SC*

5.1.3.2 *AME 6001 INF-135*

5.1.3.3 *AME 6000 T-35*

5.1.4 Tessuti utilizzati

5.2 Strumentazione

5.2.1 Lampada UV

5.2.2 DSC Q1000 V9.8 Build 296

5.2.3 Pressa elettromeccanica MTS Alliance RF/300

5.2.4 Altre strumentazioni utilizzate

5.3 Procedura

5.3.1 Analisi termiche: La calorimetria differenziale a scansione

5.3.1.1 *La calorimetria a scansione differenziale nello studio del processo di cura*

5.3.1.2 *DSC a modulazione di temperatura*

5.3.1.3 *Metodo delle prove standard per le temperature di transizione e le entalpie di fusione mediante calorimetria a scansione differenziale (ASTM D3418-15)*

5.3.2 Analisi standard per la determinazione della Densità e del peso specifico di materie plastiche (ASTM D 792-13)

5.3.3 Analisi standard per la determinazione del contenuto dei costituenti del materiale composito (ASTM D3171-15)

5.3.4 Analisi standard per determinare il contenuto di vuoto di rinforzi plastici (ASTM D2734)

5.3.5 Analisi sulle proprietà meccaniche dei materiali

5.3.5.1 *La prova di resistenza alla trazione (ASTM D3039-14)*

5.3.5.2 *Metodo di prova standard per la determinazione delle proprietà di compressione dei materiali compositi a matrice polimerica utilizzando un dispositivo per i test a compressione combinata (CLC) (ASTM D6641-16)*

5.3.5.3 *Risposta al taglio in piano di materiali compositi a matrice polimerica mediante prova di trazione di un laminato $\pm 45^\circ$ (ASTM D3518/D3518 M-13)*

5.3.5.4 Determinazione della resistenza al taglio interlaminare apparente mediante metodo a raggio corto (ISO 14130:1998)

Bibliografia

Allegati

1 INTRODUZIONE

1.1 I materiali compositi

Per materiale composito si intende un materiale multifase costituito da due o più componenti che contribuiscono a fornire proprietà meccaniche e fisiche complessivamente superiori, o comunque più idonee all'uso che ci si prefigge, a quelle dei suoi costituenti presi singolarmente^[1]. Un materiale composito è costituito da (Figura 1.1):

- **la matrice** che, bloccando le fibre, trasferisce loro il carico esterno e le protegge dai fattori ambientali, dall'usura e da eventuali azioni meccaniche di taglio;
- **il materiale di rinforzo (o carica)** che viene aggiunto sotto forma di fibre lunghe, fibre corte o particelle;
- **l'interfaccia** tra il materiale di rinforzo e la matrice.

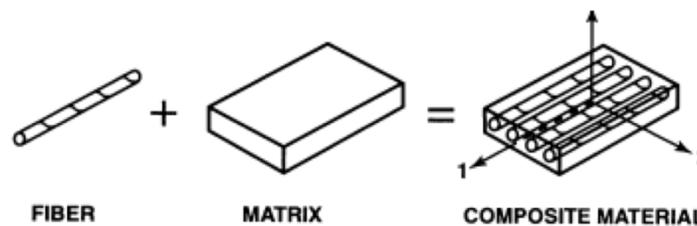


Figura 1.1: schema di come è costituito un materiale composito

Le proprietà dei materiali compositi sono strettamente legate alle proprietà dei singoli materiali che lo compongono, dalla loro forma, dimensione, concentrazione, distribuzione, orientamento, nonché dalla loro mutua interazione.

La resistenza e la rigidità del materiale composito dipendono in gran parte dal materiale di rinforzo e, in particolare nel caso di fibre lunghe o corte, dall'orientazione delle fibre rispetto ai carichi applicati.

Nel caso in cui le fibre siano disposte parallelamente tra loro nella matrice, si parla di compositi unidirezionali e si ottengono proprietà meccaniche del materiale anisotrope, poiché nella direzione della fibra le proprietà saranno migliori piuttosto che nella direzione perpendicolare. Questa è la caratteristica peculiare dei compositi in quanto offre la possibilità di progettare e costruire un materiale in funzione delle esigenze strutturali. Materiali con desiderate proprietà meccaniche possono essere infatti costruiti formando strati ognuno costituito da fibre parallele tra loro e sovrapponendo gli strati stessi con le relative fibre disposte secondo orientazioni

diverse. In tal caso i singoli strati si definiscono lamine e l'insieme delle lamine è detto laminato (Figura 1.2).

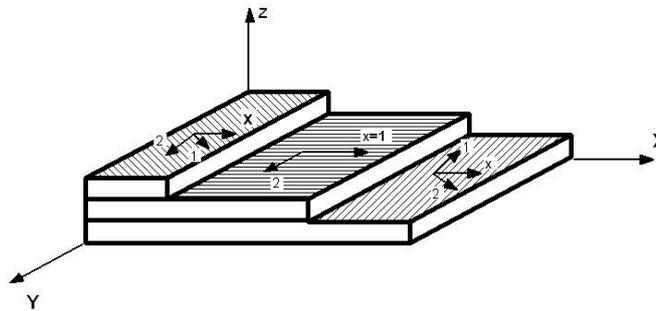


Figura 1.2: esempio schematico di un laminato.

Le caratteristiche che deve avere un buon materiale rinforzante sono:

- modulo elastico maggiore dei materiali che lo compongono presi separatamente,
- deve essere compatibile con la matrice,
- deve essere a basso costo,
- deve far mantenere la qualità alla matrice polimerica.^{[1][2]}

Il parametro che caratterizza l'efficacia del rinforzo è l'interfaccia, la quale deve essere la più alta possibile. L'interfaccia è determinata dal rapporto tra area e volume, più è alto questo rapporto superficiale più le catene sono ancorate al rinforzo.

La formula per determinare l'interfaccia è la seguente:

$$\frac{A}{V} = \left(\frac{2\pi}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \left(a^{-\frac{2}{3}} + a^{\frac{1}{3}}\right)$$

Dove A è l'area, V è il volume e a è il rapporto assiale espresso come rapporto tra lunghezza della fibra e il diametro.

Se a è molto grande o molto piccolo si ha un rapporto A/V elevato, ma se a è uguale a 1 il rapporto superficiale sarà basso. Tale valore si ottiene per fibre in cui la lunghezza è maggiore del diametro o per un materiale piatto.^[3]

1.1.1 Resine termoindurenti

I polimeri termoindurenti sono materiali molto rigidi, nei quali il moto delle catene è fortemente limitato dall'elevato numero di reticolazioni presenti. A differenza dei termoplastici, durante la fase di trasformazione essi subiscono una modifica chimica irreversibile, associabile alla creazione di legami covalenti trasversali tra le catene dei prepolimeri di partenza, chiamati *cross-links*. I precursori di tali resine sono generalmente sistemi liquidi o, sotto l'effetto del calore, facilmente liquefacibili, costituiti da composti organici a basso peso molecolare, multifunzionali, chimicamente reattivi che, in presenza di eventuali iniziatori o catalizzatori, danno origine a complesse strutture reticolate tridimensionali. Queste risultano indeformabili, insolubili e una volta formate degradano, invece di fondere, se riscaldate.

La reazione di reticolazione che porta le resine dallo stato liquido a quello solido di termoindurente, altrimenti detta *cura*, inizia con la formazione e la crescita lineare di catene polimeriche che iniziano a ramificare. Man mano che il processo avanza, il peso molecolare cresce rapidamente e le dimensioni molecolari aumentano perché molte catene iniziano ad unirsi con legami covalenti, creando un network di peso molecolare infinito (Figura 1.3).

Il passaggio da solido a liquido avviene in due fasi:

1. **Gelificazione** che comporta la formazione della struttura originaria del network tridimensionale.
2. **Vetrificazione**, ovvero la trasformazione del *gel elastico* in un *solido vetroso*, con conseguente variazione nel controllo cinetico del meccanismo di reazione. La velocità di reazione decade rapidamente sia perché la concentrazione di monomero reattivo è diminuita sia perché la sua diffusione verso i siti reattivi del bulk polimerico è rallentata dalla presenza dei *cross-links* tra le catene. Comunque il fatto che si riscontri un ulteriore aumento di densità testimonia che le reazioni chimiche continuano ad avvenire ma a velocità molto più basse ^[1].

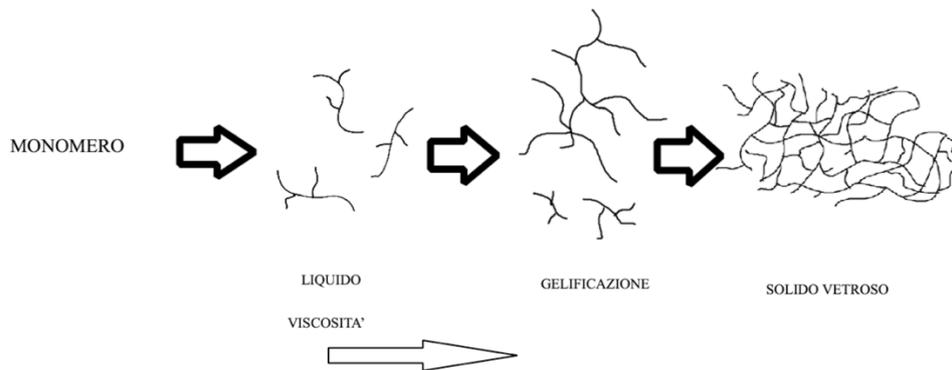


Figura 1.3: schema delle fasi del processo di cura.

1.1.1.1 Matrici polimeriche: Resine vinil estere

Il vinilestere o estere vinilico è una resina prodotta per esterificazione di un prepolimero epossidico con un acido carbossilico insaturo come l'acido acrilico o l'acido metacrilico. Il prodotto di reazione è un prepolimero che contiene un doppio legame C=C nella catena macromolecolare. Questo prepolimero viene in seguito disciolto in un solvente vinilico come lo stirene a una concentrazione compresa tra il 35 e il 45% in massa.

Per capire la struttura del vinilestere bisogna prima partire da un sistema epossidico, il quale si forma per reazione tra bisfenolo-A (BPA) ed epicheloridrina (ECH), mostrata nei tre stadi di Figura 1.4:

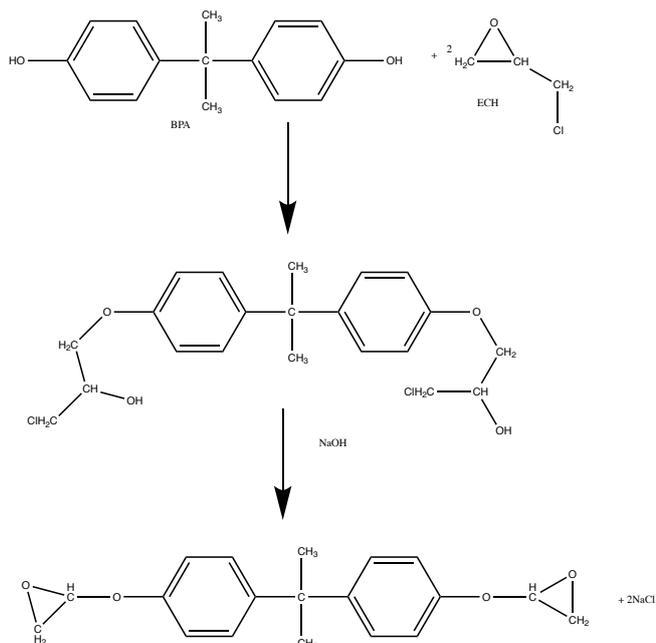


Figura 1.4: sintesi del sistema epossidico

A sua volta il bisfenolo A può attaccare l'anello epossidico e la reazione può continuare ottenendo lunghe catene di oligomeri che si possono schematizzare come riportato in Figura 1.5:

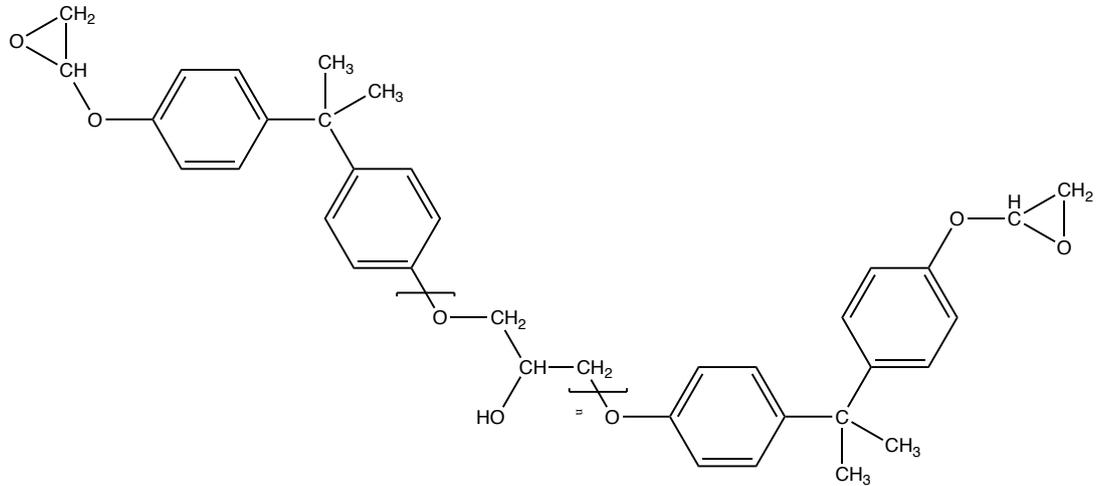


Figura 1.5: catena epossidica.

I due gruppi epossidici terminali possono reagire con degli acidi acrilici per formare una struttura che contiene due doppi legami vinilici terminali, come mostrato la Figura 1.6^[4].

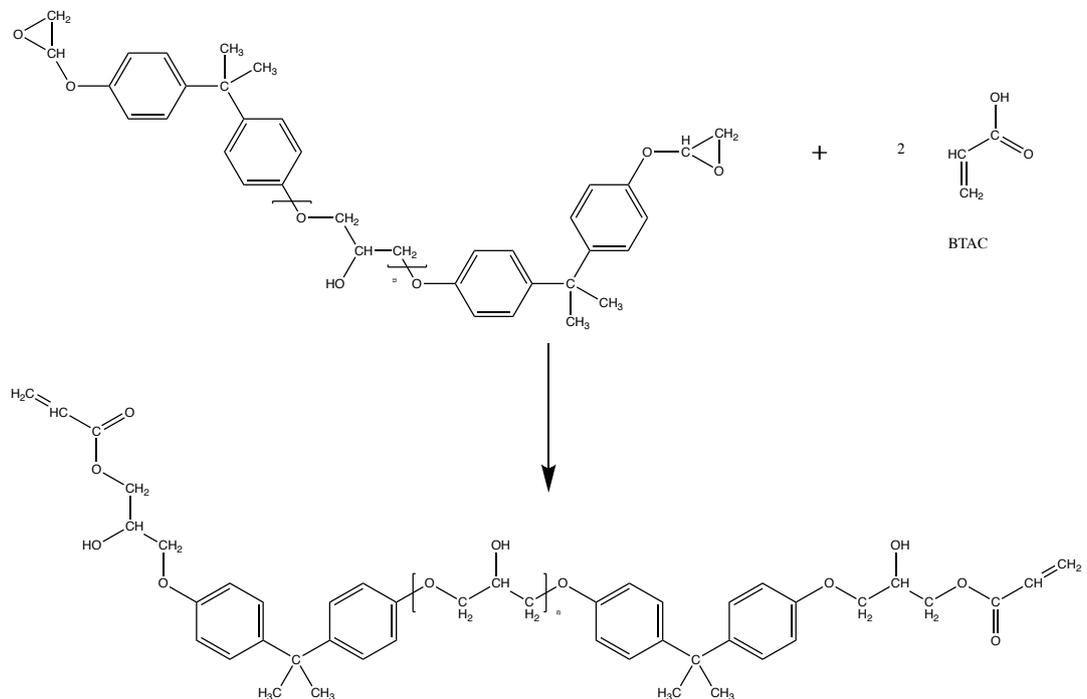


Figura 1.6: sintesi resina vinil estere.

L'oligomero vinilestere mostrato in Figura 1.6 può dare luogo a un materiale termoindurente tramite copolimerizzazione radicalica tra le insaturazioni del prepolimero e quelle di un monomero vinilico, lo stirene, il quale funge sia da solvente che da reagente.

La Figura 1.7 mostra come si presenta la miscela vinilestere-stirene prima e dopo l'aggiunta dell'iniziatore radicalico e quindi della reticolazione. A sinistra viene rappresentata la resina liquida costituita da lunghe catene di oligomero disciolte nel monomero stirenico mentre a destra è mostrata la struttura della resina dopo la cura. Le macromolecole sono legate tra loro formando un reticolo, struttura tipica del materiale termoindurente [5][6].

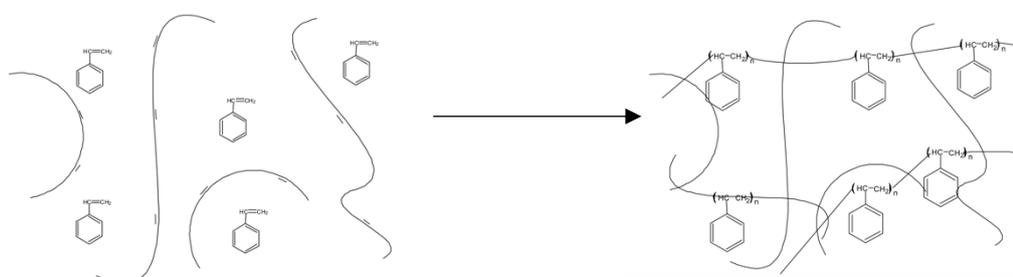


Figura 1.7: schema del meccanismo di reticolazione; le catene a sinistra sono libere di muoversi mentre quando reticolano formano dei legami covalenti e una struttura a rete.

Le resine vinil estere hanno caratteristiche di lavorabilità e facilità di utilizzo simili alle poliesteri insature, ma differiscono da queste primariamente per il fatto che presentano i siti reattivi (i doppi legami) solo all'estremità della catena da polimerizzare ed inoltre perché hanno una ridotta quantità di gruppi esteri lungo le macromolecole. Essendo i gruppi esteri suscettibili alla degradazione in acqua per idrolisi ed all'attacco di agenti chimici, una minore presenza di tali gruppi dona alle resine vinilesteri una migliore resistenza all'acqua ed agli agenti chimici rispetto alle poliesteri.

La collocazione dei siti reattivi alle estremità consente una minor densità di reticolazione e soprattutto rende disponibile l'intera catena molecolare a ben assorbire i carichi d'urto, il che conferisce alle resine vinilestere eccellenti caratteristiche meccaniche, quali tenacità e resistenza a fatica.

Per queste sue ottime caratteristiche il vinilestere è particolarmente adatto come resina per applicazioni impegnative, specialmente in compositi con fibre di

vetro. Inoltre il loro basso assorbimento d'acqua e la superiore stabilità elettrolitica le rendono adatte per essere applicate a laminati per uso marino.

In conclusione, le resine vinilestere hanno elevate doti di resistenza meccanica (in qualche modo fra la poliestere e la epossidica) perciò possono essere usate come sostitute della resina epossidica in tutte quelle applicazioni dove le caratteristiche meccaniche e chimiche dei manufatti sono prerogative da privilegiare, assieme a facilità d'uso e costi. La resina vinilestere è infatti meno costosa di una epossidica, ma è circa 2 volte più costosa di una poliestere.^[7]

1.1.2 Le fibre di rinforzo

La fibra di rinforzo è l'altro elemento essenziale dei compositi insieme alla resina, in quanto ne costituisce "l'armatura", e i suoi requisiti principali sono: adattabilità, flessibilità ed elevata resistenza alla trazione^[7].

La fibra di vetro è il rinforzo per eccellenza ed è quello maggiormente utilizzato nelle costruzioni in composito^[4].

La fibra originaria è un filato non ritorto costituito da numerosi e sottilissimi filamenti, detti anche bave, dal diametro variabile a seconda del tipo di fibra, da 5 a 25 μ m, tenuti insieme da un appretto.

Ogni singolo filamento della fibra possiede un determinato carico di rottura; la resina che li ingloba agisce da coesivo, trasferisce il carico da un filamento all'altro e ne impedisce lo scorrimento. In questo modo tutte le fibre "lavorano" congiuntamente portando il carico di rottura del composito a valori molto elevati^[5].

1.1.2.1 le fibre di vetro

La fibra di vetro è ottenuta dalla fusione ad alta temperatura della silice unita ad altri minerali. La massa fusa passa attraverso una filiera in platino con numerosi fori; all'uscita la fibra viene stirata fino a raggiungere il diametro desiderato e subito raffreddata^[8]. Le singole bave vengono poi raggruppate in numero prestabilito per formare il filato o il roving con i vari titoli.

Esistono varie tipologie di vetro siglate con delle lettere, tra queste il vetro E che è decisamente il più usato nell'industria navale. La sua composizione prevede accanto al biossido di silicio ($\approx 55\%$ SiO_2) importanti contenuti di CaO , Al_2O_3 , B_2O_3 e MgO , mentre la percentuale di alcali (espressa in Na_2O) è estremamente

bassa. Esso nasce originariamente per applicazioni come isolante elettrico (da cui la sigla “E”), ma si è affermato anche in campo strutturale per le buone caratteristiche meccaniche, la resistenza alla degradazione in acqua ed il costo di produzione relativamente basso^[7].

Altri vetri utilizzati sono il vetro “C” che una spiccata resistenza chimica, il vetro “R” o “S” caratterizzato da maggiori prestazioni meccaniche, ma il suo elevato prezzo ne limita il consumo, e infine il vetro “D” che ha proprietà dielettriche, usato in prevalenza per pannelli di circuiti stampati e isolanti^{[5][6][8]}.

Le composizioni dei vari tipi di fibra di vetro sono riportate in Figura 1.8.

componente	vetro E	vetro C	vetro D	vetro R o S
SiO ₂	53-55	65-66	73-74	60
Al ₂ O ₃	14-15,5	4 - 5	25	
CaO	20-24	13-14	0,5-0,6	9
MgO	20-24	2-3	0,5-0,6	6
B ₂ O ₃	6,5-9	5-5,5	22-23	---
F	0-0,7			
Fe ₂ O ₃	< 1		0,1- 0,2	
Na ₂ O	< 1	8 - 8,5	1,3	

Figura 1.8: tabella composizione chimica fibre di vetro.

L’aggiunta della fibra di vetro dona al materiale composito un miglioramento delle seguenti proprietà:

- Resistenza a trazione elevata: la fibra di vetro ha una resistenza alla trazione eccezionalmente elevata rispetto ad altre fibre tessili. Il suo rapporto resistenza / peso supera il filo d'acciaio in alcune applicazioni.
- Resistenza al calore e al fuoco: poiché la fibra di vetro è inorganica, non brucia né sostiene il combustibile.
- Resistenza chimica: la vetroresina ha un'eccellente resistenza alla maggior parte delle sostanze chimiche ed è immune agli attacchi di funghi, batteri o insetti.
- Proprietà elettriche: la vetroresina non è conduttiva e viene scelta per l'isolamento elettrico, dove i progettisti possono utilizzare l'alta rigidità dielettrica e le basse proprietà di perdita dielettrica^{[1][5]}.

La terminologia utilizzata per le fibre deriva dalla tradizione tessile: una singola fibra è un “filament”, un insieme di fibre prodotte simultaneamente viene denominato “strand”, ma di raro uso commerciale. Di solito più filament o più strands vengono attorcigliati e riuniti in un filato per dare lo yarns.

Le fibre possono essere disponibili in varie forme:

- **MAT A FILI TAGLIATI**
Intreccio di filati (feltro) composto da fili di vetro “E” tagliati, utilizzato quasi esclusivamente per stratificazione con resine poliesteri.
- **MAT A FILI CONTINUI**
Feltro composto da filati continui in vetro “E” , per stampaggio sotto vuoto.
- **MAT DI SUPERFICIE**
Non tessuto leggero in vetro “C” per finiture e barriere chimico resistenti.
- **ROVING**
Cordone formato da numerosi filaments, in vetro.
- **STUOIE**
Tessuto da roving in vetro per stratificazioni con resine poliesteri.
- **ACCOPPIATI**
Stuoia e mat accoppiati e trapuntati.
- **TESSUTI**
In vetro, carbonio e aramidica per stratificazioni con epossidiche o vinilesteri.
- **MULTIASSIALI**
Roving in vetro o carbonio disposti a strati sovrapposti in vari orientamenti.
- **NASTRI**
Con cimosa bilanciati o unidirezionali in tessuto di vetro, carbonio o aramidica.
- **TUBOLARI**
Tessuto intrecciato a calza per la costruzione di profili tubolari.
- **CHOPPED STRAND**
Fibre corte tagliate in lunghezze di 3 - 6 mm. in vetro o carbonio.
- **MILLED FIBRES**
Fibre corte macinate finissime: 0,2 – 0,5 mm. in vetro o carbonio^[5].

Mat a fili tagliati

Trattasi di feltri costituiti da fibre di vetro tagliate in lunghezza di 2.5-5 cm e distribuite uniformemente in piano, senza un orientamento preferenziale. Le fibre sono tenute da un legante che conferisce al feltro la necessaria coesione per poter essere arrotolato e maneggiato senza sfilacciarsi. I Mat sono disponibili in diversi spessori o pesanze, espresse in grammi per metro quadro, che è la regola valida per tutti i prodotti di rinforzo, siano Mat, tessuti o stuoie. Per definire la pesantezza si indica la grammatura ossia il peso in grammi di 1 m² di prodotto^{[5][9][20]}.

L'orientamento multi direzionale delle fibre crea un rinforzo isotropo, cioè con uguale resistenza in tutte le direzioni.

Mat a fili continui

Chiamato anche “unifilo”, è un feltro costituito da una fibra continua disposta a spirale che si interseca formando un arabesco di fili, ripartiti in strati sovrapposti. Ciò consente una maggior deformabilità e adattabilità alle forme più complesse. Viene utilizzato nella stampaggio sotto vuoto o per iniezione.^{[5][8]}

Roving

Il roving in vetro è il filato con il quale si tessono le stuoie. E' un cordone non ritorto composto da numerosi filament da 15 a 25 m, ed ha un diametro apparente (considerando il maggior volume dato dai fili non ritorti) che può variare da 1 a 2,5 mm, a seconda del titolo espresso in TEX. Oltre alla produzione di stuoie, il roving trova applicazione nel settore industriale, nella costruzione di corpi cilindrici, tubi e serbatoi, realizzati con la tecnica dell'avvolgimento filament winding.

Stuoie

Le stuoie sono veri tessuti a grossa trama ottenuti dal roving. Variando il titolo del roving, e le battute del telaio si ottengono stuoie con grammature da 280 a 600 gr/m². Le più usate sono quelle comprese tra 300 e 500 gr/m².

Contrariamente al Mat che è un rinforzo isotropo, le stuoie hanno le fibre orientate in due direzioni ortogonali che sono la trama e l'ordito.

Accoppiati

I rinforzi accoppiati o complessi sono costituiti da una stuoia ed un Mat a fili tagliati sovrapposti e tenuti insieme da una cucitura trapuntata. Trattasi quindi di rinforzi abbastanza pesanti, di scarsa deformabilità, destinati a opere di grosse dimensioni e imbarcazioni.

Tessuti

I tessuti vengono utilizzati per realizzare manufatti che richiedono prestazioni meccaniche più elevate e peso contenuto.

Sono veri e propri prodotti tessili, con trama e ordito e sono ottenuti da filati più pregiati, composti da filament sottili con diametri compresi tra i 5 e i 13 micron che conferiscono al tessuto morbidezza ed un elevato carico di rottura.

I vantaggi che offrono i tessuti nella realizzazione di manufatti in composito sono molteplici:

- regolarità della grammatura e dello spessore ossia la continuità del rinforzo;
- possibilità di ottenere stratificati con elevata percentuale di rinforzo, quindi più leggeri e resistenti.

Gli elementi fondamentali per identificare un tessuto sono: grammatura, composizione e armatura, i quali dovranno essere valutati nella scelta in funzione all'impiego e alle varie esigenze.

Nelle schede tecniche con le caratteristiche dei tessuti, accanto alla grammatura viene talvolta riportato anche lo spessore. La disponibilità delle grammature nei tessuti è molto ampia, a partire da 18 fino a oltre 400 gr/m².

La composizione definisce il numero dei fili in un centimetro, sia in ordito che in trama. I tessuti possono essere bilanciati, cioè con la stessa quantità di fili nei due sensi, oppure unidirezionali orientati, con più fili ad esempio in ordito e meno in trama. Questo tipo di tessuto viene impiegato quando si vuole aumentare la resistenza dello stratificato verso una determinata direzione.

Unitamente al numero dei fili, può essere anche indicato il TEX dei filati che compaiono nei due sensi, il quale generalmente è uguale nei tessuti bilanciati, e può essere diverso in quelli unidirezionali.

L'armatura di un tessuto è il modo con cui viene realizzato l'intreccio trama/ordito.

Le principali armature sono: tela, batavia, raso e unidirezionale. Il tipo di armatura,

a parità di fili, non influisce sulla resistenza meccanica di un tessuto, ma gli conferisce un diverso comportamento per quanto riguarda rigidità e deformabilità.

- La tela è l'armatura più semplice e diffusa, in cui ogni filo di trama passa sopra e poi sotto ogni filo di ordito e viceversa nel passaggio successivo.
- La batavia si ha quando un filo di ordito scavalca più fili di trama e viceversa, quindi presentano un intreccio più sciolto, i fili scorrono meglio fra loro, e ciò conferisce al tessuto maggior deformabilità rispetto all'armatura a tela.
- Nel raso la trama scavalca più fili di ordito, però con una sequenza alternata, anziché a scalare come avviene nell'armatura batavia.
- Con il termine unidirezionale, abbreviato con la sigla "UD", vengono indicati tutti i tessuti che non sono bilanciati, ossia quelli che hanno la prevalenza dei fili orientati in una direzione, generalmente in ordito^{[5][11][12][13]}. Una piccola quantità di fibra o altro materiale può seguire altre direzioni con l'intento principale di mantenere posizionate le fibre principali. Tali tessuti offrono la possibilità di mettere la fibra nel manufatto esattamente dove è richiesta e nella quantità ottimale in base alle esigenze. Esse sono diritte e non sottoposte a piegatura ^{[5][9][11][12][13]}.

1.1.3 Metodi di fabbricazione dei materiali compositi

Le proprietà finali dei materiali compositi sono intrinsecamente legate alle tecniche di fabbricazione dei semilavorati e dei prodotti finali. Non basta, perciò, limitarsi a scegliere i tipi di materiali, bensì sarà di fondamentale importanza ponderare le tecniche di associazione dei singoli componenti al fine di garantire la qualità del prodotto. Tutti gli sforzi sono oggi mirati ad ottenere strutture in materiale composito che presentino costi totali inferiori rispetto a quelli richiesti dalle corrispettive realizzate in metallo.

Il processo che porta dalle materie prime (fibre e matrice) al pezzo in materiale composito "finito" può essere suddiviso in *due parti*: nella prima fase i due componenti vengono uniti e viene data loro la forma definitiva, nella seconda tramite un processo di cura, i termoindurenti, si solidificano completando la formazione del materiale.

La *fase iniziale* comincia con la miscelazione tra resina e iniziatori la quale deve essere la più intima possibile seguita dall'impregnazione tra la matrice e il materiale di rinforzo ottenendo così il preimpregnato ^[11].

1.1.3.1 Il Lay Up Manuale

Il lay up manuale, o stampaggio a contatto, è un metodo semplice ed economico che viene largamente utilizzato per costruire pezzi in materiale plastico rinforzato.

La tecnica, schematizzata in Figura 1.9, consiste nell'applicare resina e fibre su uno stampo o una superficie, per un primo strato, seguito dalla rimozione di bolle d'aria tramite rulli. Dopo di ciò altri strati di resina e fibre vengono aggiunti sino ad arrivare allo spessore desiderato.

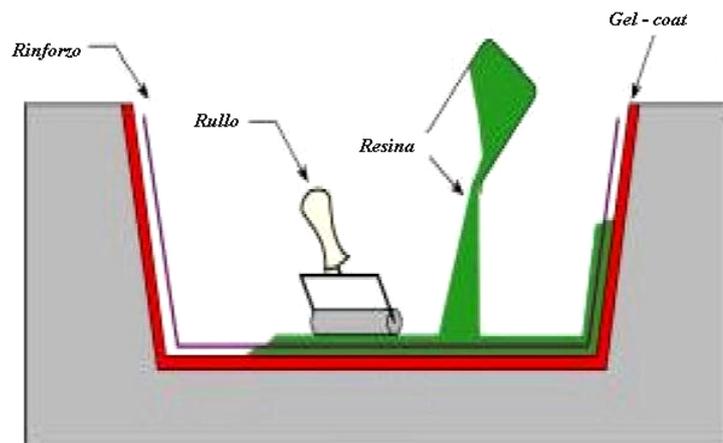


Figura 1.9: schema procedimento Lay-up manuale.

Lo stampo o la superficie, in via preliminare, viene ricoperto con un agente distaccante, in modo da rimuovere con facilità il pezzo una volta finito il processo. Sopra l'agente distaccante si dispone, con un rullo, uno strato di resina e sopra di essa il rinforzo, tagliato nelle dimensioni volute, omogeneizzando poi il tutto con un rullo; la funzione di quest'ultimo è quella di eliminare le bolle d'aria che rischierebbero di alterare le caratteristiche dello stratificato. Per gli strati successivi si ripete la sequenza assicurando prima la stesura della resina e poi l'impregnazione delle fibre.

Si ripetono tali operazioni sino ad ottenere lo spessore voluto. I pezzi vengono estratti a fine polimerizzazione staccandoli dallo stampo per mezzo di sforzi successivi esercitati lungo il bordo dello stampo ^{[12][14]}.

1.1.3.2 La Spruzzatura automatica (Spray-up)

La spruzzatura automatica è un tipo di stampaggio a contatto meccanizzato che consente di ridurre i costi complessivi del laminato attraverso l'utilizzo di "roving", insieme di filamenti continui di fibre di vetro, al posto di materiali più costosi. Questa tecnica consente di diminuire i tempi di applicazione e di impregnazione del rinforzo e di eliminare sfridi (scarti) e bagni di resina non utilizzati. Lo spray up è un metodo nel quale il roving e la resina catalizzata sono depositati simultaneamente nello stampo da una pistola a spruzzo e da un tranciatore (Figura 1.10). Al fine di compattare le fibre nella resina ed eliminare l'aria intrappolata si usano rulli compattatori. Come nel caso del lay-up manuale, si usa frequentemente applicare un gel-coat sullo stampo per migliorare la finitura superficie del pezzo e per facilitarne il distacco ^{[14][15]}.

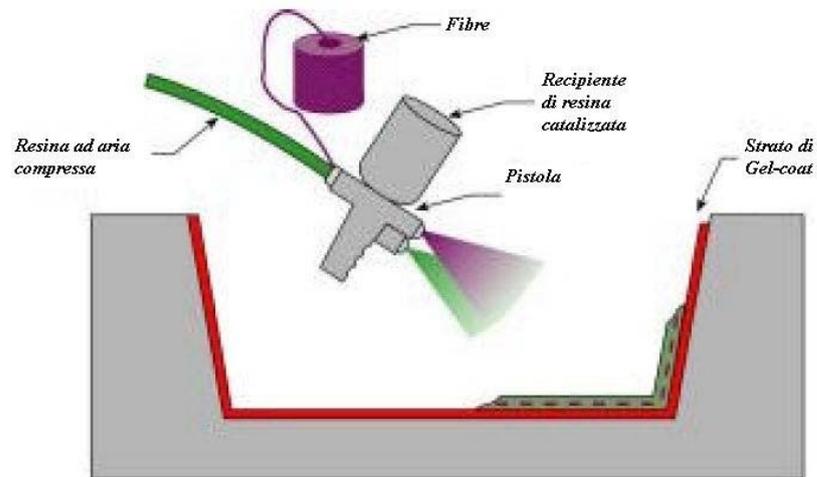


Figura 1.10: schema procedimento Lay-up manuale.

1.1.4.3 Tecnica del sacco a vuoto

Lo stampaggio in sacco consiste nell'applicare sul composito, una certa pressione mediante l'uso di un sacco e usando un autoclave per la reticolazione della resina (Figura 1.11).

La tecnica di formatura con il sacco a vuoto (vacuum bag molding) prevede, essenzialmente, di avvolgere il manufatto con un telo impermeabile, sigillarlo perfettamente tutt'attorno allo stampo, e togliere l'aria con l'ausilio di una pompa. La pressione di compattazione del laminato diventa così di poco inferiore alla pressione atmosferica ($1 \text{ atm} = 101.3 \text{ kPa}$). Infatti, il vuoto più spinto che nella pratica è possibile ottenere con una buona pompa da vuoto può arrivare ad una pressione assoluta di quasi 6 kPa (corrispondente a circa 0.06 atm)^[7].

L'esecuzione viene divisa in diverse fasi: la preparazione, il taglio, la ceratura, la stratificazione, l'insaccaggio, la polimerizzazione, la rimozione del pezzo, la finitura e l'ispezione finale.

1. **Preparazione:** in questa fase vengono puliti, visionati ed eventualmente riparati gli attrezzi di lavoro. Si applicano gli agenti distaccanti sulla superficie dell'attrezzo.
2. **Taglio:** il primo metodo è quello manuale, lento e soggetto ad errori, effettuato tramite coltello o forbici muniti di apposita guida. Tale tecnica è usata per tagliare pezzi piccoli o medi molto complessi. Un altro metodo fa uso di un sistema automatico; viene dapprima srotolato il prepreg da un rocchetto su tutto il tavolo di lavoro. Viene posto un film plastico sul prepreg e viene effettuato il vuoto. Si tagliano i pezzi in forma e dimensioni volute grazie ad un programma selezionato. Gli strati infine vengono rimossi, identificati ed immagazzinati. Per il taglio si può far uso di diversi utensili quali coltelli, forbici, getto d'acqua, laser.
3. **Stratificazione:** gli strati vengono depositati direttamente sullo stampo facendo attenzione a non immagazzinare aria ed eventualmente eliminando la presente. Ad evitare che il sacco resti incollato al manufatto, impedendo all'aria di fluire verso l'attacco della pompa, occorre predisporre sul laminato, prima della chiusura con il sacco, tutta una serie di strati di materiali accessori aventi specifiche funzioni:

- sull'ultimo strato del laminato viene steso un tessutino distaccante in poliestere o nylon (denominato peel ply), che verrà poi rimosso, strappandolo via, a reticolazione avvenuta. Il peel ply ha lo scopo di creare una superficie ideale per le successive lavorazioni sul laminato senza dover ricorrere a preparazioni con l'uso di abrasivi.
 - Sul peel ply viene poi predisposto un film microforato in materiale distaccante che serve per controllare l'estrazione della resina.
4. **Insaccaggio:** a questo punto il tutto è pronto per essere messo sotto sacco. È importante che tale operazione venga effettuata correttamente, poiché può causare lo scarto del pezzo. La sigillatura del sacco sullo stampo avviene con un nastro biadesivo di mastice particolarmente gommoso e appiccicoso (tacky tape).

Quando si applica il telo del sacco per il vuoto occorre fare attenzione a lasciare abbondante materiale, soprattutto in corrispondenza delle curve a corto raggio e degli spigoli, in modo che il telo possa seguire tutte le curvature del laminato senza subire tensioni, che potrebbero compromettere la tenuta del vuoto. Inoltre, se in corrispondenza degli angoli venisse a mancare la pressione del sacco, le lamine non seguirebbero l'andamento dello spigolo e si distaccherebbero dallo stampo, creando bolle d'aria o ristagni di resina.

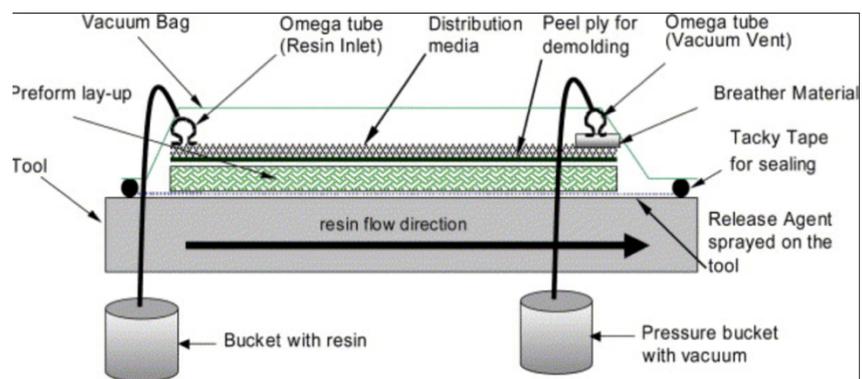


Figura 1.11: schema sistema di formazione laminati con sacco a vuoto.

Il metodo ed i materiali sono basati sul tipo di deposizione, sulla resina, sullo spessore del pezzo, sulla pressione e temperatura per la polimerizzazione.

1. **Polimerizzazione:** il ciclo di polimerizzazione è la fase in cui la resina liquida reticola portando il pezzo alla configurazione e resistenza strutturale richiesti. Il ciclo dipende dal sistema di resina adottato, dallo spessore del pezzo, dal tipo di materiale spessore dello stampo. In alcuni casi è possibile un ciclo di post- reticolazione per permettere al pezzo di raggiungere i requisiti strutturali e per ridurre le deformazioni. La polimerizzazione può essere effettuata in forno con la disponibilità di una grande potenza termica per regolare rapidamente la temperatura ed un sistema di aria circolante o forzata per riscaldare uniformemente il forno stesso. L'autoclave, invece, consiste in un grande recipiente pressurizzato ad aria e/o CO₂ isolato termicamente, riscaldato a vapore con una grande porta circolare. Come per il forno deve possedere una notevole sorgente termica per fornire rapide variazioni di temperatura, un sistema di pressurizzazione ed un adeguato sistema per mantenere il vuoto sui pezzi prima della polimerizzazione e durante il raffreddamento dopo polimerizzazione ^{[7][12][16]}.

1.1.3.4 Resin Transfer Molding (RTM)

Il Resin Transfer Molding (RTM) è un processo a stampo chiuso che permette la realizzazione di compositi in diverse forme, dimensioni e prestazioni. Esso consiste nell'iniezione di una resina polimerica termoindurente all'interno di uno stampo in cui sia stata precedentemente disposta una preforma di fibre preassemblata, a partire da fibre secche, in tessuti di differente geometria e complessità; seguono poi la cura della resina e la rimozione del pezzo dallo stampo, Figura 1.12.

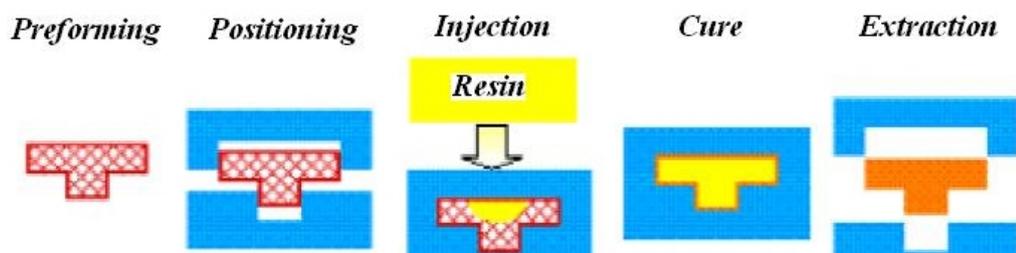


Figura 1.12: schema sistema processo RTM.

I vantaggi della tecnica consistono nella possibilità di realizzare una superficie liscia su ambedue i lati del pezzo senza l'uso di gel-coat, produrre pezzi complessi con un'elevata accuratezza di dettaglio e realizzare parti che non necessitano di laboriose operazioni di rifinitura. Altri punti a favore sono cicli di produzione veloci ed ottimo controllo di vuoti mentre lo svantaggio maggiore è la spesa iniziale dello stampo. L'RTM non necessita di tempi lunghi di ciclo come per lo stampaggio in autoclave, né lunghe e complicate operazioni manuali per la preparazione dello stampo e dei materiali, oltre che alla necessità di conservare accuratamente in ambienti refrigerati i preimpregnati ^{[12][13][16]} .

1.1.3.5 Il filament winding

Il filament winding è un processo tecnologico relativamente semplice e biomimetico nel quale un rinforzo continuo nella forma di roving o monofilamento viene avvolto attorno ad un mandrino rotante (Figura 1.13). Questi possono essere avvolti in bandelle adiacenti oppure secondo percorsi ripetitivi che alla fine ricoprono completamente la superficie del mandrino: vengono aggiunti via via strati con lo stesso o con diversi angoli d'avvolgimento fino a raggiungere lo spessore desiderato.

Può essere eseguito il wet winding (avvolgimento a umido) quando il rinforzo è impregnato in una vasca di resina immediatamente prima di essere avvolto sul mandrino oppure il dry winding quando sono utilizzati rinforzi pre-impregnati con resina in stadio di reticolazione. La reticolazione finale può avvenire a elevata temperatura senza pressione; la rimozione del mandrino completa il processo e precede le eventuali lavorazioni finali di macchina. Il processo di base può essere modificato per offrire un largo spettro di morfologie, dimensioni e combinazioni di materiale ^[17].

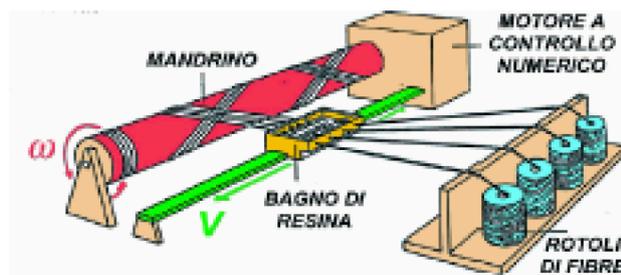


Figura 1.13: schema sistema processo filament winding.

1.1.3.6 La pultrusione

Si tratta di una tecnologia che permette di produrre, in continuo, dei profili lineari a sezione costante. Il processo è molto simile all'estrusione, li differenzia principalmente il sistema di alimentazione, in quanto, durante l'estrusione il materiale viene spinto attraverso la matrice, nella tecnologia della pultrusione viene invece tirato dalla matrice stessa (Figura 1.14).

Il processo utilizza come fibre di rinforzo il vetro o il carbonio e consta di una serie di fasi in sequenza continua che parte dai filati secchi che vengono introdotti in un bagno di impregnazione e quindi legati alla matrice di resina; le fibre impregnate vengono poi tirate e fatte passare in una sorta di struttura a pettine che le introduce in una stazione di pre- formatura (non riscaldata) che definisce una sorta di pre- forma, oltre che definire anche le dimensioni del profilato, compattando le fibre tra loro.

A questo punto si ha l'introduzione delle stesse nello stampo riscaldato (fase di curing) con sezione e forma del prodotto finale da realizzare; come sempre l'effetto della temperatura è quello di far avvenire la polimerizzazione della resina^{[12][17]}.

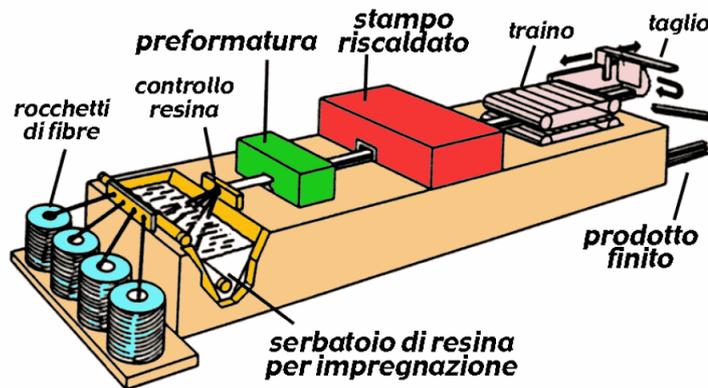


Figura 1.14: schema sistema processo pultrusione.

1.2 La polimerizzazione UV

1.2.1 Lo spettro UV e le caratteristiche della lampada.

La radiazione UV è una parte dello spettro elettromagnetico ed è situata tra la parte corta della luce visibile (violetto) e i raggi X. Tale zona è suddivisa in 3 parti chiamate UV-A (320-400 nm), UV-B (280-320 nm), UV-C (200-280 nm), come mostrato in Figura 1.15.

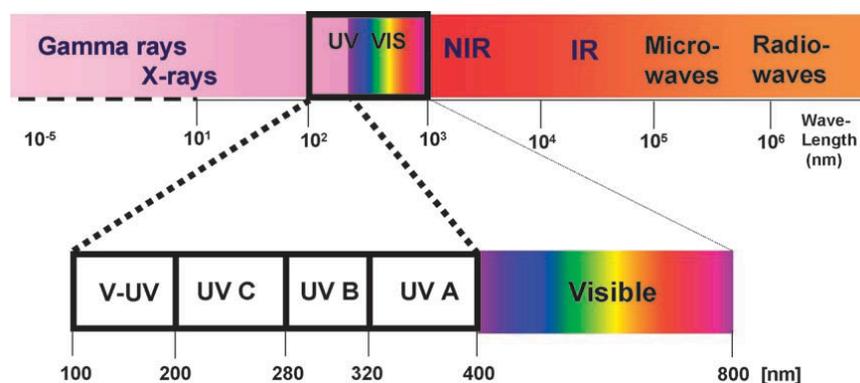


Figura 1.15: Spettro elettromagnetico.

Quando la luce colpisce una superficie di rivestimento, può essere trasmessa senza interazione, o se interagisce con il materiale può essere riflessa o assorbita.

Per far partire una fotoreazione, l'energia applicata deve interagire con i materiali di rivestimento, specialmente con il composto fotoattivo. Per una valutazione esatta dell'interazione della luce con i materiali, si deve considerare che la luce è costituita da fotoni, che contengono diverse energie correlate alla loro lunghezza d'onda (λ). L'energia di un fotone può essere calcolata dall'equazione di Planck:

$$E = h\nu = \frac{h\lambda}{c}$$

con $h = 6,625 \times 10^{-34}$ Js, c è la velocità della luce, che si traduce in valori da $4,9 \times 10^{-19}$ J (400 nm) a 7.1×10^{-19} J (280 nm) per lo spettro elettromagnetico UV^[18].

Descrivendo l'emissione di una sorgente di luce si devono considerare diversi parametri fisici quali:

- Radianza ed Irradianza: la radianza è l'energia radiante emessa da una sorgente estesa, nell'unità di angolo solido e di area proiettata su un piano normale alla direzione considerata e viene espressa in Watt. L'irradianza invece, descrive la potenza radiante che arriva ad una superficie (da curare) da tutti gli angoli. l'unità di misura nel SI è il Watt al metro quadrato (W/cm^2).
- L'energia radiante (o potenza radiante) è l'energia trasportata da un qualunque campo di radiazione elettromagnetica espressa in Joule (J) e, correlando l'energia radiante a un'area unitaria, si ottiene la densità di energia (J/cm^2), che viene applicata sulla superficie.
Dalla potenza radiante applicata (P_0) di una singola lunghezza d'onda, viene trasmessa una frazione (P) e l'altra parte assorbita (P_a).
La frazione di luce trasmessa è chiamata Trasmittanza ($T = P/P_0$), e la frazione di luce assorbita è chiamata assorbanza ($A = P_a/P$), comunemente espressa in valori %.

L'assorbanza può inoltre essere espressa come:

$$A = \log_{10} 1/T = \log_{10} P_0/P,$$

comunemente chiamata densità ottica. Per relazionare l'assorbanza con i parametri fisici del materiale di rivestimento, si applica la legge Lambert-Beer:

$$P = P_0 e^{-\epsilon cd}$$

dove ϵ è il coefficiente di estinzione molare in $L/(mol \cdot cm)$, c è la concentrazione del materiale assorbente e d è il cammino ottico, ossia lo spessore del materiale. Da questa formula si ricava la potenza radiante assorbita che è funzione di d :

$$P_a = P_0(1 - 10^{-A})/d.$$

Tale formula ci dice che la potenza radiante assorbita (P_a) diminuisce con l'aumentare dello spessore del materiale esposto alla radiazione.

Lo spettro della lampada è composto dall'uscita radiante rispetto alla lunghezza d'onda, che è una caratteristica della lampada utilizzata, ma può essere alterata dalla composizione degli atomi emettitori nella lampada. Siccome il materiale rimane esposto alla lampada per un determinato tempo è bene tenere in considerazione la potenza radiante in funzione del tempo,

questa rappresenta l'energia totale che la lampada cede al sistema in un determinato tempo di esposizione:

$$P_{a/t} = \int P_a dt$$

Dove $P_{a/t}$ è la densità di energia per unità di tempo (J/t) e P_a è l'irradianza (J).

Questo fattore è importante poiché influenza la velocità di polimerizzazione, infatti se l'energia viene applicata in un tempo breve ad alta potenza, vengono prodotti più radicali, il che si traduce in una maggiore velocità di polimerizzazione e quindi più calore di polimerizzazione, che può portare a una conversione più elevata. Se la stessa dose viene applicata in un tempo più lungo, la velocità di polimerizzazione è più lenta, i radicali si formano in tempi più lunghi e il calore è più in basso. Ciò può portare a una ridotta mobilità dei radicali propaganti e quindi a una conversione inferiore^{[19][20][21]}.

Per la progettazione di una strumentazione per la polimerizzazione UV, bisogna tenere conto di diversi parametri per la scelta della lampada come:

1. L'energia applicata sulla superficie del rivestimento.
2. L'irradianza e il profilo di potenza radiante (W / cm²).
3. La distribuzione spettrale ossia la potenza radiale in funzione della lunghezza d'onda.
4. La densità di energia (l'integrale temporale dell'irradianza) e quindi il tempo di polimerizzazione. ^{[22][23]}.

1.2.1.1 lampada UV a mercurio

Quasi tutte le lampade utilizzate nella regione UV e disponibili sul mercato sono basate su tubi di mercurio^[23].

Queste lampade vengono chiamate così perché sono costituite da un tubo di quarzo sigillato ad entrambe le estremità, al cui interno è contenuto una piccola quantità di mercurio e gas inerte (Figura 1.16). La scelta del tubo di quarzo come involucro per la produzione di lampade UV non è casuale, infatti, questo materiale, noto per le sue caratteristiche di alta stabilità sia termica che meccanica, ha una trasmissività elevata ed è altamente trasparente alla radiazione UV. L'Hg può essere eccitato mediante scarica ad arco, ossia applicando un elevato voltaggio, grazie a due elettrodi, in atmosfera inerte.

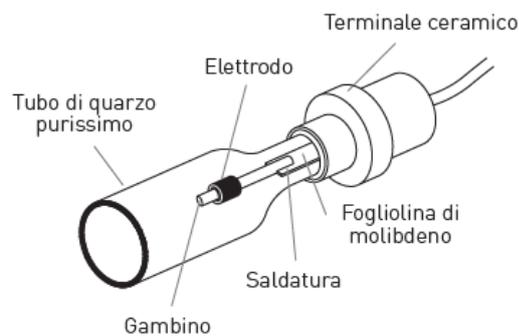


Figura 1.16: Schema lampada a mercurio.

Le lampade a mercurio possono essere:

- lampade UV a Media pressione,
- lampade UV a Bassa pressione,
- lampade UV ad Amalgama,
- lampade UV a Luce Nera (luce di Wood).

Le lampade comunemente usate sono lampade ad arco a mercurio a media pressione, queste infatti sono apprezzate per applicazioni di essiccazione e polimerizzazione UV. Tali lampade sono azionate a circa 1 bar e 80 W ed emettono

nell'intero spettro dell'ultravioletto (UVA, UVB ed UVC) con picco massimo di emissione nella gamma UVA a 366 nm/cm (Figura 1.17).

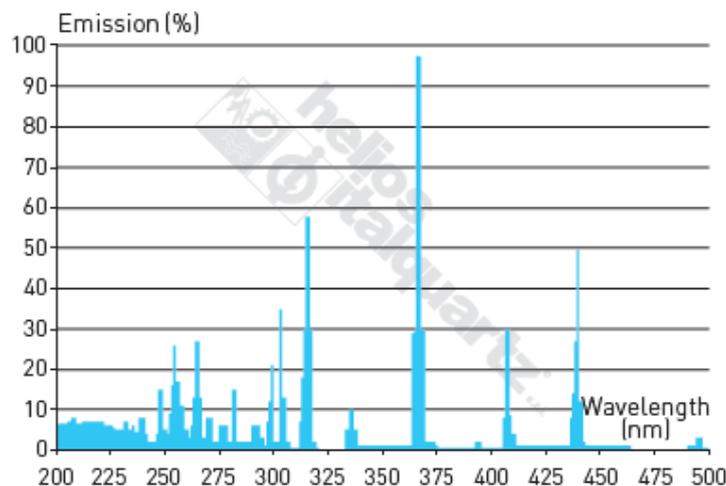


Figura 1.17: spettro di emissione lampada ad arco a mercurio.

L'aumento di pressione riduce il percorso libero per le collisioni di elettroni e porta a una maggiore lunghezza d'onda di emissione nella regione UV, principalmente a 256, 303, 313 e 356 nm. Anche se la potenza di ingresso nominale di queste è di circa 80 W/cm, l'uscita totale (integrale della lunghezza d'onda emessa) è di 38 W/cm e poiché solo circa il 35% è nell'UV, solo 14 W/cm vengono emessi nella regione UV. L'energia rimanente si perde sotto forma di calore. L'emissione di tali lampade si riduce dopo circa 1000-2000 ore di vita, a causa del degrado degli elettrodi e della nebulizzazione sulle pareti del quarzo.

La selezione dei fotoiniziatori deve essere eseguita per abbinare il loro assorbimento alla lunghezza d'onda di picco della sorgente della lampada, al fine di ottenere la massima conversione di energia luminosa nel processo chimico di eccitazione e, infine, la formazione di radicali, che iniziano la polimerizzazione. Questa sintonizzazione può essere eseguita facilmente quando il fotoiniziatore è l'unico materiale assorbente nello strato di rivestimento. Tuttavia, in un sistema di rivestimento altri componenti, come pigmenti o stabilizzanti alla luce, possono assorbire la luce e quindi competere con il fotoiniziatore. Pertanto, le lampade sono state sviluppate per fornire

energia e assorbimento sufficienti a lunghezze d'onda al di fuori delle bande di assorbimento dei pigmenti e degli stabilizzanti alla luce. In tali lampade lo spettro di emissione delle lampade al mercurio può essere modificato dall'aggiunta di alogenuri di altri metalli, come gli ioduri di ferro o gallio.

Aggiungendo ferro alla lampada al mercurio, lo spettro della lampada mostra ulteriori bande nell'intervallo da 350 a 400 nm (Figura 1.18), quindi nella zona UV-A. Tali tipologie di lampade sono utilizzate quando gli additivi nel rivestimento hanno un forte assorbimento nella gamma UV-C, come gli assorbitori UV, e la migliore sovrapposizione con i fotoiniziatori deve essere regolata su lunghezze d'onda più alte. Tali lampade al mercurio modificate (drogate) standard a ioduri metallici sono disponibili con ingressi elettrici di circa 80-200 W/ m.

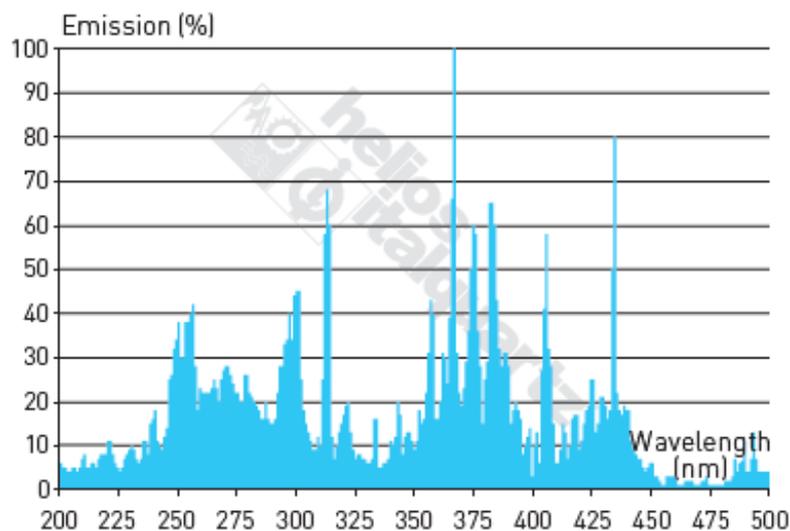


Figura 1.18: Spettro lampada a mercurio con aggiunta di ferro.

Le lampade UV a bassa pressione, chiamate anche “lampade germicida”, sfruttano luce UVC per ottenere la rapida sterilizzazione di batteri, muffe, funghi, virus e microrganismi sia in aria che in acqua. Infatti, in questa tipologia di lampade, circa il 40% di energia elettrica è convertito direttamente in radiazioni UVC con emissione monocromatica a 254 nm per applicazioni germicida ed a 185 nm per l’ossidazione di superfici (Figura 1.19). Tali lampade

funzionano a 10^{-6} bar (12 W/cm), ma presentano come svantaggio il fenomeno delle fluttuazioni di intensità^{[24][25]}.

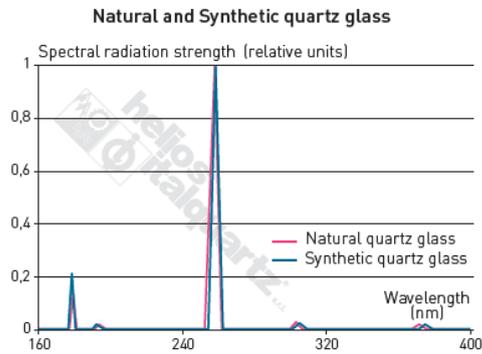


Figura 1.19: Spettro lampada a bassa pressione

1.2.2 Polimerizzazione radicalica fotoiniziata

Le poliaddizioni radicaliche fotoiniziate permettono la solidificazione e reticolazione del manufatto partendo da una resina liquida, quando questa viene esposta ad una lampada UV (Figura 1.20). Queste reazioni radicaliche a catena possono essere suddivise in tre fasi: inizio, propagazione e terminazione.

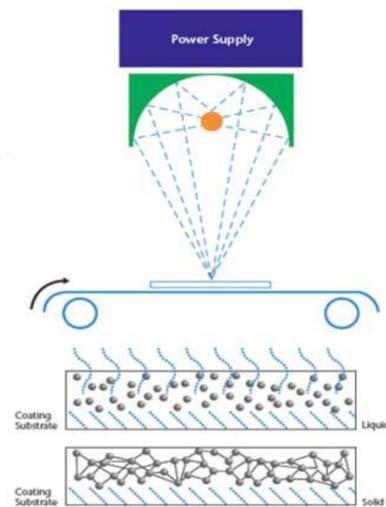


Figura 1.20: schema processo UV-curing.

- INIZIO

Il processo inizia con l'assorbimento della radiazione da parte del iniziatore che causa transizioni energetiche degli elettroni esterni della molecola, sia impegnati che non impegnati in un legame. Questi elettroni possono essere:

- di tipo sigma (σ), costituiti da una nube elettronica addensata lungo l'asse di unione dei nuclei degli atomi interessati al legame (i legami semplici sono di tipo σ);
- di tipo pi-greco (π), costituiti da coppie di elettroni la cui maggior densità elettronica è situata al di fuori dell'asse di unione dei nuclei (come accade nei legami doppi o tripli).

L'energia fornita è responsabile delle transizioni elettroniche tra orbitali leganti e antileganti. In modo particolare le interazioni maggiormente interessate sono quelle $\pi-\pi^*$ e le $n-\pi^*$, ossia le più deboli considerando un doppio legame tra due atomi.

L'assorbimento della radiazione comporta nel fotoiniziatore, un passaggio da uno stato fondamentale di singoletto, S_0 (2 elettroni nello stesso orbitale legante aventi spin opposto) ad uno stato di singoletto eccitato S_1 , S_2 etc. a più alta energia (1 elettrone in un orbitale legante e 1 in uno antilegante con spin opposti). Una volta eccitata allo stato di singoletto S_2 , essa può o ricadere allo stato a minor energia S_1 , dando un decadimento non radiativo tra stati isoenergetici di uguale molteplicità (IC), come mostrato nel diagramma di Jablonski in Figura 1.21. Questo stato, tuttavia, ha un tempo di vita di 10^{-9} sec, troppo breve per dar luogo ad una polimerizzazione radicalica. La molecola eccitata nello stato S_1 può invece prendere tre percorsi: ricadere nello stato fondamentale senza emettere radiazioni (IC), emettere una radiazione fluorescente (F) oppure avere un cambio di molteplicità da singoletto a tripletto (T_1) attraverso un decadimento non radiativo isoenergetico tra stati elettronici di diversa molteplicità (ICS), ossia un passaggio da uno stato di singoletto eccitato a uno di tripletto eccitato (1 elettrone in un orbitale legante e 1 in uno antilegante con spin uguali). Lo stato di tripletto (T_1) ha un tempo di vita 1000 volte più grande (10^{-6} sec) dell' S_1 ed è lo stato che può dar inizio alla reazione radicalica. L'inizio e quindi la formazione di radicali liberi, ha

luogo quando la molecola di fotoiniziatore raggiunge lo stato di tripletto eccitato, dove essa possiede due elettroni spaiati, piuttosto che dallo stato di singoletto (Figura 1.21).

La formazione delle specie reattive, compete con ulteriori processi di disattivazione, come il quenching di monomeri, il quenching dell'ossigeno e la fosforescenza (Figura 1.21).

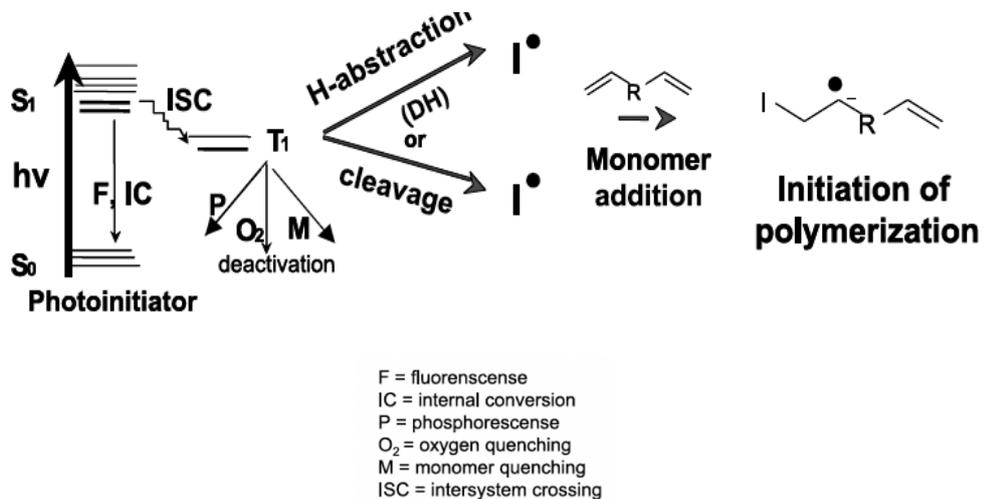


Figura 1.21: Diagramma di Jablonski

L'efficienza della fotoiniziazione è una funzione di diversi rendimenti quantici, dal momento che possono verificarsi diverse reazioni collaterali in ogni fase ed è espressa in resa quantica (ϕ). Essa rappresenta il numero di catene in crescita per fotone assorbito, riflette l'importanza dei processi che portano all'iniziosu tutti i processi di disattivazione descritti ed illustrati nel diagramma di Jablonski^{[26][27]}:

$$\phi_{\text{iniz}} = \phi_{\text{ICS}} * \phi_{\text{cleavage}} * \phi_{\text{addizione al monomero}}$$

Nella fase di inizio si verifica la produzione di radicali liberi mediante dissociazione omolitica di un iniziatore. Dallo stato di tripletto (T₁) solo due reazioni principali possono portare alla creazione di specie reattive e alla scissione intramolecolare di un legame:

1. Reazioni di fotoscissione (α o β cleavage): a seguito dell'irradiazione si ha la scissione di un legame di tipo σ in posizione α rispetto al gruppo carbonilico (Figura 1.22).

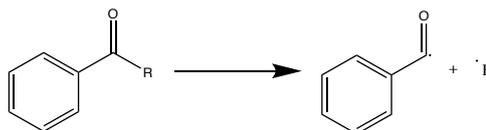


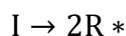
Figura 1.22: reazione di fotoscissione α cleavage

2. Estrazione di idrogeno intermolecolare: avviene per fotoriduzione di una specie assorbente attraverso l'estrazione di un atomo di idrogeno da una molecola donatrice (Figura 1.23).



Figura 1.23: estrazione di idrogeno intermolecolare.

La scissione intramolecolare è il processo più efficace nella formazione dei radicali, poiché l'estrazione dell'idrogeno è una reazione di tipo bimolecolare, controllata dalla diffusione e può essere accompagnata da diverse reazioni di disattivazione. Una volta generato il radicale, esso si addiziona al monomero formando una nuova specie radicalica M_1^* :



I: iniziatore

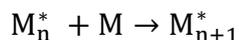
R: radicale

M: monomero

M_n^* =macroradicale

- PROPAGAZIONE

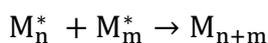
La reazione di propagazione vede un nuovo monomero addizionarsi al radicale del monomero reattivo, generando una macromolecola con massa molecolare maggiore, e la migrazione del radicale sull'ultimo monomero addizionato alla catena, rendendolo in grado di formare legami con altre molecole di monomero. La reazione si può descrivere nel modo seguente:



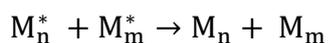
- TERMINAZIONE

Il processo di terminazione avviene quando le estremità radicaliche di due diverse catene si incontrano e la loro unione genererà un'unica lunga catena. La terminazione può avvenire in due diversi modi:

- Terminazione per combinazione: incontro di due molecole radicaliche che combinandosi generano una macromolecola a più lunga catena:



- Terminazione per disproporzione: le molecole non si combinano, ma una perde un atomo di idrogeno che verrà trasferito all'altra. In questo modo si ottengono due molecole, una satura e un'insatura^{[28][29]}:



1.2.2.1 Cinetica della reazione di fotopolimerizzazione

Nella poliaddizione radicalica fotoiniziata i radicali primari sono generati per via fotochimica in presenza di radiazione visibile o ultravioletta. In questa fase è utile determinare la velocità della reazione di inizio che nel caso della fotopolimerizzazione è :

$$R_I = 2\Phi P_{a/t}$$

dove P_a è l'irradianza della luce assorbita e Φ è la resa quantica della fase di inizio, ovvero il numero di catene in crescita iniziate per ogni fotone assorbito. L'equazione descrive la velocità della fase di inizio della fotopolimerizzazione, dove il fattore 2 è usato per indicare che ogni molecola di fotoiniziatore genera due specie radicaliche.

La velocità di polimerizzazione è data dalla velocità di propagazione della polimerizzazione descritta nell'equazione seguente:



Dove R_p indica la velocità di propagazione, ossia la velocità di scomparsa del monomero, mentre k_p è la costante di velocità di propagazione.

Assumendo valida l'approssimazione dello stato stazionario e in assenza di reazioni trasferimento di catena, si possono eguagliare la velocità di polimerizzazione di inizio con quella di terminazione. Quest'ultima velocità è determinata, sia per la disproporzione che per la terminazione, nel seguente modo:

$$R_t = 2 k_t [M_n^*]^2$$

Dove k_t rappresenta la costante di velocità di terminazione.

Ponendo $R_i = R_t$, per l'ipotesi dello stato stazionario, e sostituendo gli opportuni valori all'equazione di R_p si ottiene la velocità di polimerizzazione per una reazione di poliaddizione con iniziatori radicalici^{[18][30][31]}:

$$R_p = k_p [M] \sqrt{\frac{k_i}{k_t} P_{a/t} \Phi}$$

In conclusione la velocità di polimerizzazione UV è in funzione:

- delle costanti cinetiche k_i , k_p , k_t ,
- dalla resa quantica Φ , che dipende dai processi che si instaurano negli stati elettronici della molecola dell'iniziatore,
- dalla concentrazione di monomero,
- della potenza radiante che è a sua volta influenzata dal tempo di esposizione e dell'assorbanza (quindi dal coefficiente di estinzione molare e tipologia di fotoiniziatore e dallo spessore del materiale) nonché dalla radianza della lampada.

1.2.3 Fotoiniziatori radicalici

I fotoiniziatori radicalici sono molecole, usate da sole o in combinazione con altre, che a seguito dell'assorbimento di luce ultravioletta o visibile di opportuna intensità formano specie reattive (radicali) che possono iniziare reazioni a catena. Assieme a questi possono essere utilizzati anche coiniziatori che sono specie che non assorbono direttamente la luce, ma tuttavia partecipano alla formazione delle specie reattive e fotosensibilizzatori, ossia molecole che dopo avere assorbito la luce trasferiscono l'eccitazione con processi di energy transfer o electron transfer ad un'altra molecola che fa da fotoiniziatore.

Le proprietà richieste a un fotoiniziatore sono:

1. facilità di sintesi e costo contenuto,

2. assenza di tossicità e odori,
3. eccellente conservabilità e stabilità una volta disciolto nella miscela reattiva,
4. elevato assorbimento della luce incidente.

E' possibile classificare i fotoiniziatori in due classi in base al tipo di reazione che sviluppa:

- Fotoiniziatori di tipo 1: fanno parte di questa classe i fotoiniziatori che generano radicali primari per fotolisi di legami carbonio-carbonio in posizione alfa ad un gruppo carbonilico. Appartengono a questo gruppo composti come: i benzil-dimetil-chetali, gli eteri del benzoino, gli idrossialchil-fenilchetoni, gli di-alcossi-acetofenoni, il benzoil-cicloesano, il trimetil-benzoilfosfinossido.
- Fotoiniziatori di tipo 2: appartengono a questa classe i sistemi che generano radicali primari con processi bimolecolari, questi sono costituiti da un iniziatore e da un coiniziatore. Gli iniziatori sono benzofenoni, tioxantoni, benzili, camforchinoni, chetocumarine; mentre i coiniziatori sono specie che donano idrogeno come alcol, tetraidrofurano e tioli, oppure donatori di elettroni come le ammine.

I fotoiniziatori sono scelti in base al loro profilo di assorbimento, tenendo conto della massima lunghezza d'onda a cui assorbono, e alla tendenza con cui assorbono la radiazione che dipende dal coefficiente di estinzione molare (ϵ nella legge di Lambert Beer). Essi sono quindi selezionati in base allo spettro di uscita della sorgente di luce UV (lampada), poiché la reazione inizia in modo efficiente quando le bande di assorbimento del fotoiniziatore si sovrappongono allo spettro di emissione della lampada^{[18][31][32][33]}.

1.2.3.1 *Fotoiniziatori multipli per migliorare le prestazioni*

Per migliorare la velocità di cura, si ricorre spesso all'aumento delle dosi di fotoiniziatore; questo può aumentare la velocità di reazione generando più radicali liberi, ma a livelli più alti può inibire la polimerizzazione a causa dell'assorbimento della luce sulla superficie, limitando la quantità di radiazione che raggiunge l'interfaccia del substrato. Inoltre, l'utilizzo di elevate dosi può rivelarsi controproducente perché può ridurre la resistenza agli agenti atmosferici, limitare lo spessore del film e aumentare i costi^[31].

Per ridurre queste problematiche, è possibile utilizzare miscela di fotoiniziatori ognuno di questi a basso dosaggio. In questo modo vengono sfruttati i diversi spettri

di assorbimento UV di più fotoiniziatori per utilizzare in maniera più ampia l'intera uscita UV della lampada. Anche se, ancora oggi, sebbene ci siano stati grandi miglioramenti in questo campo, non vi è un fotoiniziatore in grado di sfruttare appieno l'energia della lampada disponibile^{[32][33]}.

In questo studio sono stati utilizzati tre fotoiniziatori che rappresentano due classi ampiamente impiegate in questo settore e sono:

- 2-idrossi-2 -metil-fenilpropanone che appartiene alla classe degli α -idrossichetoni;
- TPO (2,4,6- trimetilbenzoildifenilfosfin-ossido) e il BAPO (Fenil bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfin ossido) che appartengono alla classe dell'ossido di acilfosfina^[34].

La combinazione di questi ultimi due, inizia già ad avere dei vantaggi poiché sfruttano al meglio l'uscita della lampada UV. Il TPO e il BAPO hanno spettri significativamente differenti con il TPO che ha un forte assorbimento nel range spettrale compreso tra 360-395 nm e il BAPO ha un assorbimento ancora più forte nell'intervallo 360-410 nm^[31].

1.2.4 Svantaggi dei sistemi UV

Due tra i più importanti inconvenienti della tecnologia di polimerizzazione radicalica fotoiniziata sono legati agli stessi intermedi radicali, che in primo luogo ostacolano la reazione di indurimento in superficie (inibizione dell'ossigeno) e in secondo luogo contribuiscono all'ingiallimento (ingiallimento iniziale), finché non sono completamente decaduti. Il terzo inconveniente principale è associato alla mancanza di formazione di radicali in aree in cui la luce non penetra (zone d'ombra) e quindi che non polimerizzano.

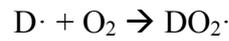
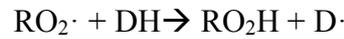
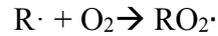
1.2.4.1 Inibizione dell'ossigeno

L'inibizione dell'ossigeno sulla polimerizzazione radicalica porta a una reazione più lenta e basso grado di cura. L'ossigeno può interagire con:

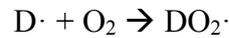
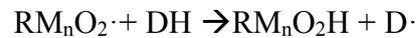
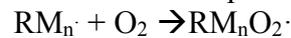
- il fotoiniziatore disattivandolo ossia riportando lo stato eccitato di tripletto T_1 allo stato fondamentale S_0 . Questo meccanismo è un processo di spegnimento basato sulla collisione che prevede un trasferimento di elettroni dal radicale, in configurazione T_1 allo stato eccitato, all'ossigeno

tripletto allo stato base, con il risultato che il primo torna allo stato di base (singoletto) e il secondo passa allo stato eccitato di singoletto;

- i radicali prodotti dal fotoiniziatore formando inizialmente il perossido e poi dando luogo a reazioni di terminazione:



- i radicali polimerici, bloccando la reazione di polimerizzazione:



Dove:

R·= radicale monomero

DH= molecola donatrice di H

RM_n·= oligomero radicale.

In altre parole, in presenza di aria, l'ossigeno reagisce molto più rapidamente con il fotoiniziatore o il radicale di propagazione per formare un perossiradiale relativamente stabile^[35], che non avvia la polimerizzazione, ma piuttosto agisce da inibitore. Questa inibizione si traduce in un periodo di induzione della polimerizzazione fino a quando tutto l'ossigeno si consuma.^{[36][37]} Pertanto, nei film sottili la polimerizzazione completa viene ritardata e in film più spessi la polimerizzazione all'interfaccia con l'aria è molto lenta, dando luogo a superfici che risultano appiccicose (Figura 1.22).

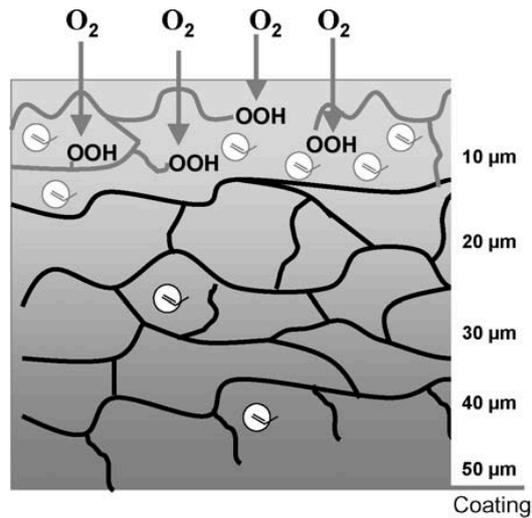


Figura 1.22: schema di azione dell'ossigeno sul laminato.

È stato dimostrato, che questi effetti dell'inibizione dell'ossigeno sono limitate da:

- diminuzione della concentrazione di ossigeno nell'atmosfera,
- maggiore viscosità della formulazione o diminuzione della temperatura del campione,
- alta velocità di polimerizzazione dovuta alle elevate concentrazioni di fotoiniziatori e / o fotoiniziatori efficienti,
- formulazioni altamente reattive,
- elevata irradiazione luminosa^{[38][39]}.

Esistono quindi diversi metodi per ridurre l'effetto dell'inibizione dell'ossigeno:

- **Metodi fisici**

1. Alta irradianza e / o alta densità di energia,
2. Inertizzazione dell'atmosfera di esposizione,
3. Barriere fisiche, come pellicole di cera o protettive.

Alta irradianza e alta densità di energia

Il metodo più applicato per evitare l'inibizione dell'ossigeno è l'uso di alta irradianza e alta densità di energia al fine di produrre un'alta concentrazione di radicali, che consumano velocemente l'ossigeno in modo efficace e, infine, producono un'alta velocità di polimerizzazione e una superficie senza appiccicosità. Lo svantaggio associato a questo metodo è la sovraesposizione multipla del materiale rispetto alla densità di energia necessaria per polimerizzare la massa del rivestimento.

Inertizzazione dell'atmosfera di esposizione

Gli effetti dannosi dell'ossigeno possono essere superati con successo inertizzando l'atmosfera di esposizione. Il tipo di agente utilizzato come inertizzante, che sia azoto, argon, anidride carbonica o altri gas inerti, non incide sul meccanismo cinetico della polimerizzazione.

L'uso del biossido di carbonio rispetto all'azoto presenta i seguenti vantaggi:

- facilmente disponibile ed economico,
- più pesante dell'aria e può quindi essere conservato in un contenitore senza molte perdite^[18].

Barriere fisiche

L'inertizzazione si ottiene coprendo il substrato rivestito con un foglio protettivo trasparente.

➤ **Metodi chimici**

1. Elevate concentrazioni di fotoiniziatori,
2. Elevata reattività del monomero,
3. Formulazioni viscosi.

Elevate concentrazioni di fotoiniziatori

Poiché l'ossigeno reagisce prontamente con il fotoiniziatore sottraendo radicali, un'alta concentrazione di radicali nel sistema previene la diffusione di ossigeno in strati più profondi.

Elevata reattività del monomero

La reattività dei monomeri o degli oligomeri governa la velocità di polimerizzazione e quindi il tempo di reazione durante il quale l'ossigeno può penetrare nel campione.

La fotopolimerizzazione non si verificherà se la diffusione dell'ossigeno è molto alta (ad esempio resina con bassa viscosità), anche se la reattività della resina è molto elevata. Fino a quando la concentrazione dell'ossigeno disciolto nel campione non scende di due ordini di grandezza, e il monomero può competere con successo con l'ossigeno nella reazione con i radicali iniziatori^[40].

Formulazioni viscosi

La velocità di diffusione dell'ossigeno nel film liquido non polimerizzato è determinata in modo significativo dalla viscosità della formulazione. Riducendo la viscosità della resina, ad esempio aumentando la temperatura, si ha una maggiore

diffusione dell'ossigeno con conseguente riduzione della velocità di polimerizzazione^[41].

1.2.4.2 Zona d'ombra

La cura di oggetti tridimensionali relativamente complessi non è banale. Tali oggetti, parti di carrozzerie o porte di automobili possono ad esempio avere zone vuote interne in cui la luce UV non riesce a penetrare e pertanto rimarranno non curati. Per risolvere questo problema sono noti in letteratura diversi approcci:

- Gallerie luminose con lampade che illuminano l'oggetto da tutti i lati,
- Posizionamento delle lampade su robot,
- Indurimento in condizioni inerti mediante pareti riflettenti
- Sistemi a doppia polimerizzazione UV e termico,
- Essiccazione UV e ossidativa.

Recentemente sono stati realizzati sistemi a doppia polimerizzazione che combinano la radiazione UV con la polimerizzazione termica. La doppia polimerizzazione può essere ottenuta con diversi tipi di iniziatore, vale a dire un iniziatore radicalico fotoindotto e un perossido attivabile termicamente^[18].

1.2.4.3 Ingiallimento

Uno degli effetti della polimerizzazione UV è la fotoincisione iniziale che si sviluppa nel rivestimento direttamente dopo l'esposizione alla radiazione ultravioletta (UV), che deve essere distinta dall'ingiallimento (con quasi tutti i rivestimenti) durante l'invecchiamento e gli agenti atmosferici. Questo primo fotorilevamento è almeno in parte reversibile e, quindi, si scolorirà in una certa misura nelle prime ore dopo l'esposizione. Questa variabilità nel colore del rivestimento rende molto difficile l'esatta corrispondenza dei colori fino a diverse ore dopo la fase di polimerizzazione della radiazione, che a sua volta rende difficile il controllo di qualità in linea.

L'ingiallimento iniziale, risultante dalla reazione di polimerizzazione, diminuisce nelle ore successive all'esposizione e la velocità dipende dalle condizioni di conservazione. La velocità di sbiancamento varia in funzione della temperatura; più è veloce, maggiore è la temperatura di conservazione. Lo sviluppo dell'ingiallimento non dipende esclusivamente dalla presenza di un fotoiniziatore, ma piuttosto dal decadimento ritardato dei radicali formati^{[18][41]}

2 SCOPO

In questo lavoro di tesi sperimentale, svolto prevalentemente presso il laboratorio tecnologico “LinseT” di Fano in collaborazione con il Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari” dell’Università di Bologna” è stato messo appunto un processo per rendere alcune resine vinilestere per materiali compositi UV fotoreticolabili.

L’interesse nei confronti della fotopolimerizzazione UV è dovuto al fatto che, in un intervallo di pochi minuti, è possibile convertire la resina polimerica allo stato liquido in un solido termoindurente, cosa non possibile con una polimerizzazione termica classica attivata con perossidi che necessitano di due cicli di riscaldamento: la cura che in genere dura ventiquattro ore e la post-cura in forno per un tempo di 9-10 ore.

Lo scopo di questo studio è l’ottenimento di resine vinilestere fotopolimerizzabili da applicare in situazioni di emergenza che richiedono quindi rapidità e facilità di applicazione in pochi minuti. Le resine UV curabili infatti, potrebbero essere utilizzate o come matrici di compositi rinforzati con fibra di vetro, da utilizzare per esempio per la sostituzione di parti danneggiate di imbarcazioni o pale eoliche, oppure per la riparazione “on-line” di fratture o crepe in materiali compositi di grandi dimensioni evitando quindi le operazioni di smonto e rimonto (es. riparazione in situ di pale eoliche, aerei, navi, auto, ecc).

Le tre diverse resine vinilestere commerciali utilizzate nel presente lavoro sono:

- Distriton VE370 SC fornita dalla Polynt; una resina a bassa viscosità intorno ai 110-150 mPa*s a 25°C, adatta per infusione con sacco sottovuoto^[42].
- AME 6001 INF-135 fornita da “Ashland”; con viscosità di 170 mPa*s a 25°C adatta per l’infusione con sacco a vuoto^[43].
- AME 6000 T-35 fornita da “Ashland”; con viscosità di 300 mPa*s a 25°C adatta per applicazioni di Lay-Up manuale^[44].

Le resine sono state additivate con una miscela di tre diversi fotoiniziatori forniti da Lambson:

- SpeedCure 73 (A in Figura 2.1) cioè 2-idrossi-2 -metil-fenilpropanone^[45];
- SpeedCure BPO (B in Figura 2.1) cioè Fenil bis (2,4,6-trimetilbenzoi)-fosfin ossido^[46];

- SpeedCure TPO (C in Figura 2.1) cioè 2,4,6- trimetilbenzoildifenilfosfinossido^[47].

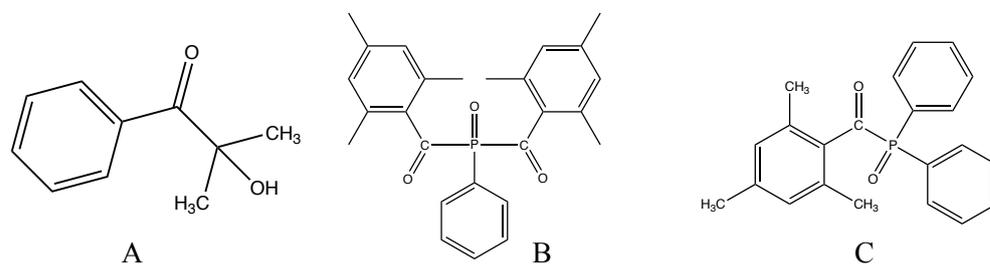


Figura 2.1: A SpeedCure 73, B SpeedCure BPO, C SpeedCure TPO.

Questi sono stati addizionati in diverse quantità relative alle resine e sono state studiate le loro cinetiche di reticolazione, le proprietà finali delle resine e dei compositi ottenuti, al fine di ottimizzare la formulazione e ottenere nuovi materiali adatti all'uso.

Al fine di valutare le proprietà dei formulati preparati sono stati realizzati pannelli di materiali compositi utilizzando undici strati di un tessuto biassiale in fibra di vetro E come rinforzo e le resine sopra descritte, UV modificate, come matrice. Le resine Ashland AME 6001 INF-135 e Distriton VE 370 SC UV modificate sono state utilizzate mediante infusione sotto vuoto, mentre la Ashland AME 6000 T-35 mediante Lay-up manuale. La reticolazione è avvenuta esponendo i materiali ad una sorgente posta ad una distanza e un tempo ottimizzati in base alle numerose prove eseguite.

Allo stesso modo sono stati realizzati laminati standard utilizzando le resine in esame con iniziatori termici applicando come dosi, tipologia di iniziatori, tempi e temperature di cura e post cura quelli descritti nelle rispettive schede tecniche.

I laminati ottenuti, sia con metodo UV che con quello standard, sono stati caratterizzati mediante:

- analisi fisiche:
 - determinazione della densità (ASTM 792-13),
 - determinazione del contenuto di fibra (ASTM D3171-15),
 - determinazione del grado di vuoto (ASTM 2734),
- analisi termiche:
 - determinazione delle temperature di transizione e delle entalpie di reticolazione (ASTM D3418),

- analisi meccaniche:
- prove di resistenza alla trazione (ASTM D3039),
 - prove di resistenza alla compressione (ASTM D6641),
 - prove di taglio (ASTM D3518),
 - prove di resistenza al taglio interlaminare (ISO 14130).

I risultati ottenuti dai provini delle nuove resine UV reticolate sono stati confrontati con quelli degli standard. Infine, è stata valutata la loro possibile industrializzazione tenendo conto, oltre alle caratteristiche meccaniche, termiche e fisiche, dell'economicità del processo (compreso il costo delle materie prime) e il tempo necessario per la realizzazione dei manufatti: caratteristiche indispensabili per poter concretizzare commercialmente le nuove resine.

,

3 RISULTATI E DISCUSSIONI

3.1 Preparazione dei compositi standard mediante reticolazione termica

3.1.1 Formulazione degli standard

Per la preparazione degli standard le resine utilizzate sono state miscelate con la quantità adeguata degli iniziatori termici riportati nelle rispettive schede tecniche.

In particolare, per la reticolazione della resina Distriton VE370 SC è stato utilizzato l'Idroperossido di cumile (Figura 3.1 A), commercializzato da AkazoNobel come Trigonox 239 VR, all'1,6% in peso assieme allo 0,4% in peso di un acceleratore fornito da AkazoNobel siglato come "Accelerator NL-51P", chimicamente chiamato "2-etilxanoato di cobalto (II)" (formula in Figura 3.1B)^[48].

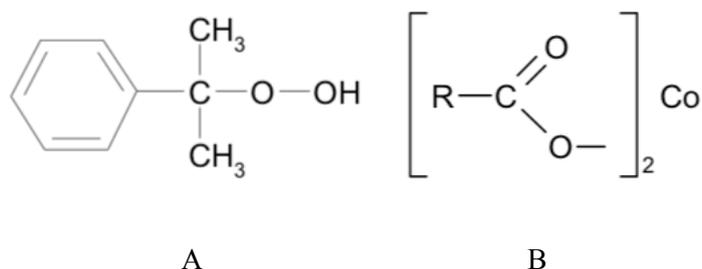


Figura 3.1: Struttura chimica del Trigonox 239 VR (A) e del Accelerator NL-51P (B).

AME 6001 INF-135 stata curata utilizzando il 2% in peso di metil-etil cheton-perossido, fornito da AkaoNobel con il nome commerciale di Butanox M-50 (Figura 3.2)^[49], mentre per l'AME 6000 T-35 è stato utilizzato il 2% in peso di una miscela di perossidi, acquistata da United Initiators come Curox CM-75, costituita da cumene idroperossido e metil-etil-chetone-perossido in rapporto 1:1 al 75% in peso (Figura 3.3)^[50].

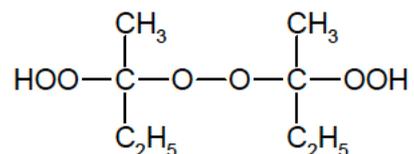


Figura 3.2: struttura chimica del metil-etil cheton-perossido.

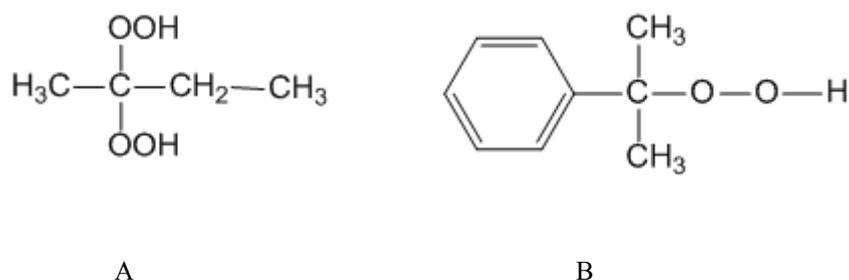


Figura 3.3: Struttura chimica del metil- etil-cheton-perossido” (A) e del cumene idroperossido (B).

3.1.2 Realizzazione dei laminati Standard

Con le resine così formulate sono stati preparati come standard tre laminati, uno per Lay up manuale e due per infusione con sacco a vuoto utilizzando tessuti in fibra di vetro come rinforzo del composito.

Per ogni laminato sono stati tagliati undici strati con dimensioni 60*30 cm di EBX 400, un tessuto in fibra di vetro di tipologia E orientata a $\pm 45^\circ$ con grammatura 400 g/cm², della Selecom s.r.l.^[51].

Per facilitare il distacco del manufatto, una volta terminato il processo di reticolazione, gli strati sono stati posti tra due tessuti di Peel-ply (Aereovac A100PS) di dimensioni 66*36 cm, un tessuto distaccante in nylon in grado di resistere a temperature di cura intorno ai 180°C^[52].

La superficie su cui sono stati depositi i tessuti è stata pulita attentamente e incerata con più mani di una cera acquistata da Zyvac Composite Shield, per facilitare la successiva rimozione del materiale.

I rinforzi sono stati pesati in modo da determinare il quantitativo di resina da utilizzare; in genere la regola prevede un quantitativo di resina pari al peso dei tessuti più un eccesso per ovviare ad eventuali perdite o sprechi.

3.1.2.1 Realizzazione dei laminati Standard mediante Lay-Up manuale.

Sulla superficie, precedentemente pulita e levigata, è stata deposita un po' di resina AME 6000 T-35, formulata con il 2% in peso di Curox CM75, e su di essa è stato posizionato il primo strato di Peel-ply. Attraverso l'utilizzo di rulli frangi bolle il tessuto è stato impregnato di resina in maniera omogenea evitando l'accumulo di bolle d'aria che comprometterebbero le proprietà finali del laminato.

Sopra il Peel-ply è stato versato un altro quantitativo di resina e su di esso è stato posto il primo tessuto di EBX 400, anch'esso impregnato poi omogeneamente di resina con i rulli e così via fino all'ultimo tessuto tagliato di Peel-ply (Figura 3.4). I tessuti sono stati orientati nella medesima direzione.

Una volta terminata questa fase il materiale è stato lasciato reticolare per ventiquattro ore dopodiché, una volta raffreddato, è stato staccato e posto in forno per la post cura a 90°C per sei ore, come riportato sulla scheda tecnica.



Figura 3.4: fotografia rappresentante la realizzazione del composito standard per lay up manuale.

3.1.2.2 Realizzazione dei laminati Standard mediante vacuum bag molding.

I laminati con le resine VE370 SC e AME 6001 INF-135 sono stati realizzati utilizzando la metodologia con sacco per il vuoto sotto riportata:

- Sono stati posti sulla superficie incerata i tessuti nel seguente ordine (Figura 3.5):
 1. lo strato di Peel-ply A100PS di dimensioni 66 x 36 cm,
 2. gli undici strati di EBX400 60*30 cm,
 3. un altro strato di Peel-ply di dimensioni 66 x 36 cm,
 4. un tessuto per facilitare il distacco tra il Peel-ply e il Flow media dimensioni 66*36 cm, conosciuto con il nome commerciale di Aereovac B2000^[54].
 5. Uno strato Airtechs Greenflow 75, una rete di colore verde che funge da Flow media in grado quindi di migliorare la capacità di diffusione della resina, facendo scorrere quest'ultima tra le maglie evitando di essere schiacciata tra il sacco e il Peel-ply^[55]. Questa rete è stata tagliata con

dimensioni 70*80 cm e posizionata in modo che sporga da un lato.

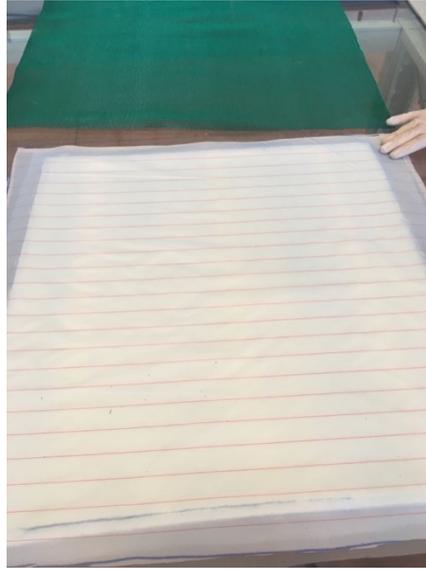


Figura 3.5: disposizione dei tessuti per il sistema con sacco sotto vuoto.

- Una volta disposti i tessuti sono state montate la via di ingresso della resina e la via di aspirazione del vuoto. Per questo sono stati posti a due estremi due tubi in PVC ritagliati a spirale come mostrato in Figura 3.6.



Figura 3.6 : tubo in PVC ritagliati a “vite senza fine”.

Il primo dei due viene posto nella zona dove eccede il Flow media (che lo ricopre) ed ha la funzione di disperdere la resina in infusione su tutta la lunghezza del laminato mentre, il secondo serve per omogeneizzare su tutta la superficie il vuoto e quindi far scorrere a flusso costante la resina su tutta la lunghezza. Esso viene posto dalla parte opposta del primo, in prossimità di una trappola, costituita da 7 strati di Peel ply 60x15 cm che ha lo scopo di rallentare il flusso di resina in prossimità della bocca di aspirazione, evitando che la resina raggiunga la pompa da vuoto. A metà di questi due tubi vengono inseriti due torrette (in Figura 3.7 sono di colore arancione) che fungono da aggancio tra i due tubi e le vie che trasportano una la resina e l'altra che crea il vuoto.

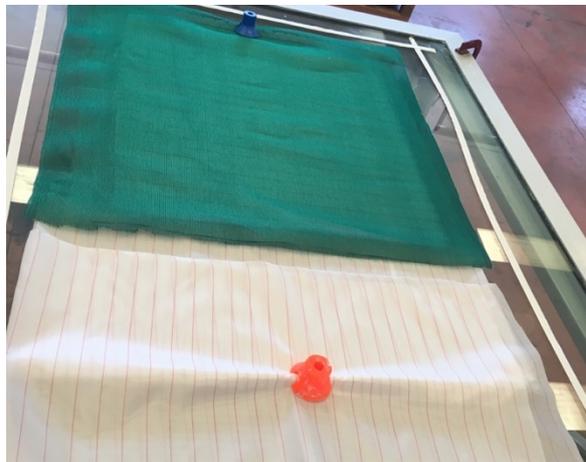


Figura 3.7: disposizione del sistema prima dell'aggiunta del sacco.

- A questo punto è stato applicato il sacco Aereovac Elastomax 1000, un film di colore rosastro in nylon modificato, capace di resistere a temperature fino a 200°C^[50]. Questa fase rappresenta la parte più critica dell'infusione poiché bisogna avere la massima accortezza di non avere spazi aperti che immagazzinino aria all'interno. Per posizionare il sacco è stato prima disegnato il perimetro attorno agli strati con della gomma adesiva e poi su di questa, facendo molta attenzione, è stato attaccato il film in Nylon. Dopodiché sulla testa delle torrette sono stati inseriti le due vie, quella da vuoto e quella di alimentazione ricoprendo le giunzioni con del nastro adesivo in modo da evitare l'ingresso di aria. A questo punto è stata azionata la pompa da vuoto.

- Prima di infondere la resina, il sistema è stato sottoposto al test del vuoto. Tale prova consiste nel sigillare la via di alimentazione e applicare il vuoto in modo da eliminare tutta l'aria presente all'interno del sacco. Poi si spegne la pompa per 10 minuti e si misura il grado di vuoto mantenuto all'interno. Nel caso ci siano delle perdite è necessario chiudere eventuali aperture con nastro adesivo.
- La resina per infusione, formulata con gli iniziatori termici, è stata posta in prossimità della via di alimentazione e al suo interno è stata immersa l'estremità del tubo sigillato. A questo punto è stato azionato il vuoto e aperta la via; In questo modo la resina ha potuto impregnare i tessuti all'interno del sacco, seguendo il percorso che va dalla via di alimentazione a quella di aspirazione (Figura 3.8).

Le specifiche del vuoto utilizzato sono le seguenti:

- pressione di 0,2 atm,
- temperatura di $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,
- umidità relativa: $50 \pm 6\%$.

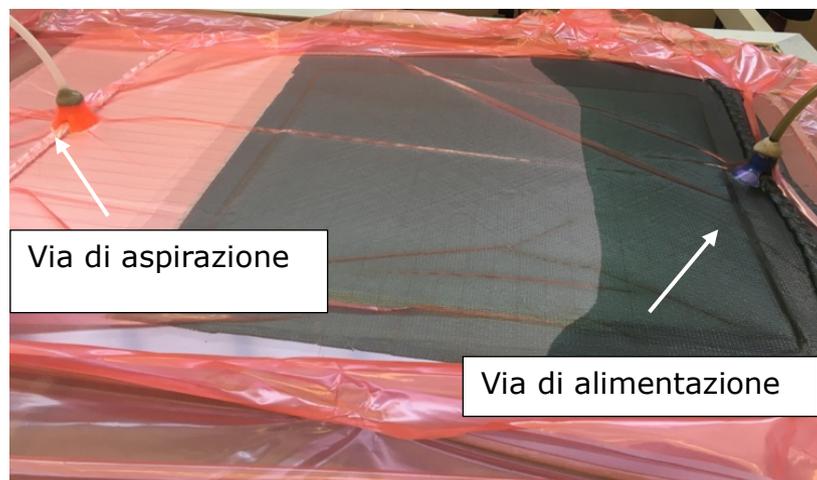


Figura 3.8: processo Bag Molding con iniziatori termici durante la fase di avanzamento della resina

- Una volta terminato il processo, il materiale è stato lasciato a reticolare per ventiquattro ore, raffreddato, e poi sottoposto alla post cura per sei ore a 90°C .

3.2 Preparazione dei campioni UV

3.2.1 Formulazione campioni UV

I fotoiniziatori sono stati selezionati tenendo conto dei seguenti fattori:

1) *Lo spettro di emissione della lampada*

E' stata utilizzata una lampada fornita da Helios-Quarz a bassa pressione drogata con alogenuri di ferro, dotata di un filtro che taglia le residue emissioni UV con lunghezza d'onda < 340 nm (Figura 3.9)^[56]. Lo spettro di emissione della lampada è riportato in Figura 3.9. I fotoiniziatori sono stati scelti cercando quelli che avessero uno spettro di assorbimento che coprisse il più possibile tutta la regione di emissione.

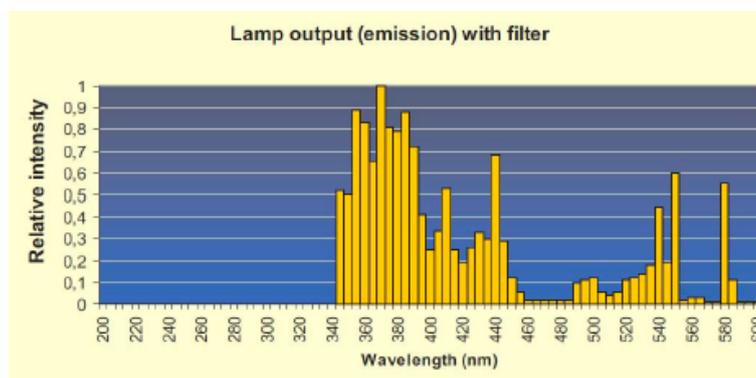


Figura 3.9: Spettro emissione lampada utilizzata con filtro.

2) *Stabilità della resina in assenza di radiazioni UV*

I fotoiniziatori devono garantire una certa stabilità alla resina quando non sono sottoposti all'azione della lampada, per esempio durante i processi di lavorazione, trasporto e applicazione la soluzione deve rimanere il più possibile liquida senza reticolare.

3) *L'economicità del prodotto*

Questo fattore incide enormemente sulla selezione e sul quantitativo di fotoiniziatore poiché, affinché questi sistemi vinilestere-fotoiniziatori possano essere utilizzati devono concorrere anche sotto il profilo del prezzo con le resine con iniziatori termici, in modo da essere una valida proposta alternativa per l'acquirente.

4) Problema dell'inibizione da parte dell'ossigeno

Evitare il problema dell'ossigeno che inibisce la fase di inizio della polimerizzazione^[30].

Sulla base di questi punti, stati scelti tre fotoiniziatori commercializzati da Lambson sotto il nome di SpeedCure (Figura 2.1):

- SpeedCure 73 (2-idrossi-2 -metil-fenilpropanone);
- SpeedCure BPO (Fenil bis (2,4,6-trimetilbenzoi)-fosfin ossido);
- SpeedCure TPO (2,4,6- trimetilbenzoildifenilfosfin-ossido).

SpeedCure TPO e BPO appartengono alla classe degli ossidi di acilfosfina, e differiscono tra loro per la reattività e per le diverse lunghezze d'onda a cui assorbono la radiazione.

Speed Cure TPO presenta massimi di assorbimento a 368, 380 e 393 nm e dà luogo a due radicali (Figura 3.10) capaci di dare inizio al processo di cura^[47].

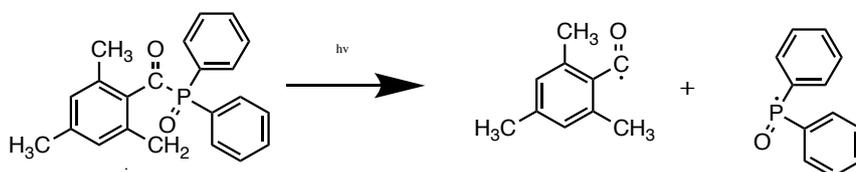


Figura 3.10: formazione dei radicali dallo SpeedCure TPO a seguito di esposizione alla luce UV

Molto più reattivo ed efficiente è lo SpeedCure BPO, un fotoiniziatore versatile per la fotopolimerizzazione radicalica con massimo di assorbimento a 370 nm, adatto per la reticolazione di sistemi poliestere/stirene rinforzati con fibra di vetro. Questo, a differenza del TPO, è in grado di generare quattro radicali liberi per molecola a seguito della irradiazione della sorgente luminosa, come mostrato in Figura 3.11^{[48][57]}.

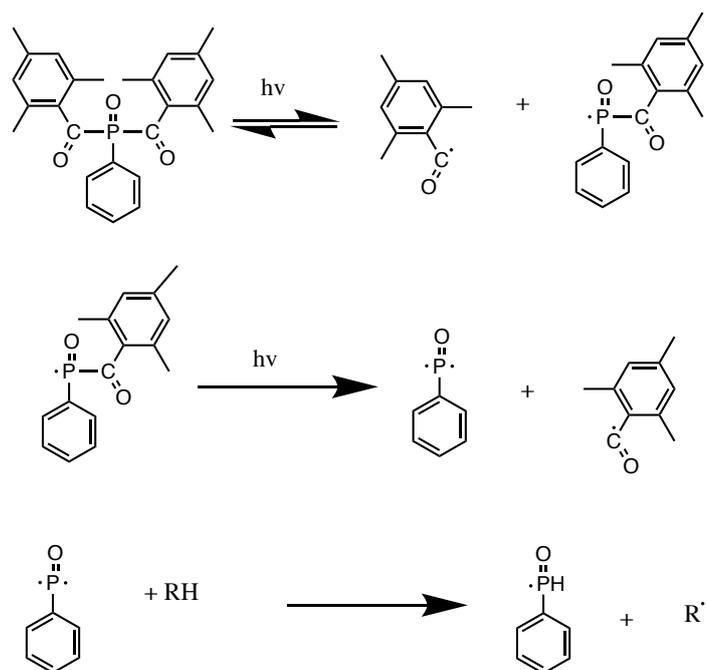


Figura 3.11: formazione dei radicali dallo SpeedCure BPO a seguito di esposizione alla luce UV.

Per sfruttare tutta la radiazione emessa dalla lampada, questi due fotoiniziatori sono stati usati in miscela e contemporaneamente. . Va ricordato comunque che BPO e TPO hanno coefficienti di assorbimento molare elevati, il che gli consente di assorbire una quantità significativa di fotoni ^[30].

Essendo ambe due gli iniziatori in polvere, allo scopo di ottenere una buona miscelazione e una maggiore efficacia contro l'effetto inibitorio dell'ossigeno, questi sono stati disciolti in un terzo iniziatore liquido, SpeedCure 73, appartenente alla classe degli α -idrossichetoni, che si presenta in forma liquida e capace di solubilizzare sia SpeedCure TPO che BPO.

Seppur lo spettro di assorbimento di questo fotoiniziatore, con picchi massimi di assorbimento a 244, 280 e 333 nm^[45], non coincide con quello dell'emissione della lampada, esso presenta una bassa sensibilità all'azione inibente dell'ossigeno^[45], che ostacola il processo di reticolazione. Lo SpeedCure 73 in presenza di radiazione UV, forma due radicali indicati come A e B in Figura 3.12.

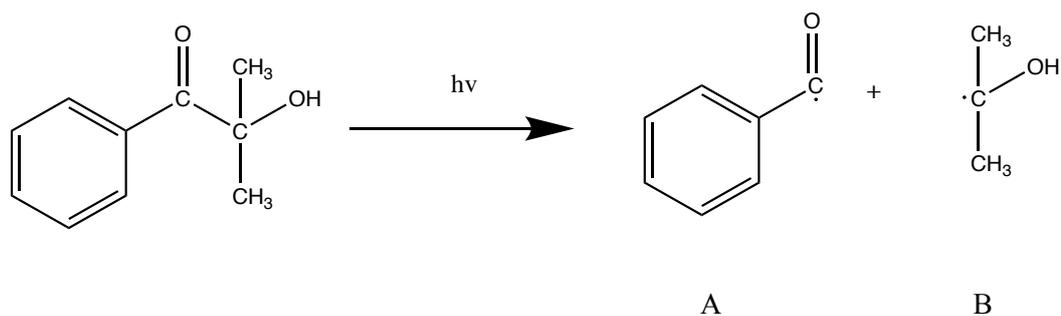


Figura 3.12: formazione dei radicali dallo SpeedCure73 a seguito di esposizione alla luce UV.

A è un radicale poco ingombrato rispetto a quelli generati dalla scissione del TPO e BPO, perciò è più facilmente accessibile dall'ossigeno, il quale reagirà prioritariamente con esso piuttosto che con gli altri radicali permettendo a quest'ultimi di proseguire la polimerizzazione

Il fornitore consiglia l'uso dei seguenti intervalli di dosi di fotoiniziatori, utilizzati in maniera singola, rispetto alla massa in peso della resina:

- SpeedCure 73 1-5% peso/peso.
- SpeedCure TPO 1-3% peso/peso.
- SpeedCure BPO 0,5-1% peso/peso.

Partendo da questi valori sono state create numerose formulazioni dei tre fotoiniziatori variando la loro percentuale relativa ed assoluta nella resina. Ogni formulazione è stata utilizzata per preparare un materiale composito per Lay-up manuale, utilizzando undici strati di EBX400 15x10 cm come rinforzo e AME 6000 T-35 come matrice polimerica. I vari laminati sono stati reticolati con la lampada per dieci minuti ad una distanza di 30 cm e sono state valutate le sue caratteristiche salienti al fine di valutare l'efficacia dei fotoiniziatori. In particolare, è stata valutata l'inibizione da ossigeno e il grado di reticolazione residuo mediante DSC prelevando un campione di composito da tutti e due i lati del laminato, quello esposto direttamente alla luce e quello sotto.

Da queste analisi preliminari è stato possibile dedurre che:

- Tutti e tre i fotoiniziatori sono indispensabili per ottenere una buona cura del prodotto finale; eliminare SpeedCure 73 infatti, porta alla

formazione di resina appiccicosa superficiale (dovuta alla presenza di ossigeno), mentre usare solo una delle due acilfosfine rallenta il processo di fotoreticolazione.

- La concentrazione ottimale di SpeedCure 73 è risultata essere del 3%. Un suo incremento genera un'elevata velocità di reticolazione superficiale che crea un film rigido che ostacola il passaggio della radiazione negli strati interni e inibisce la polimerizzazione in profondità. Sotto il 3% gli altri due iniziatori non sono più solubili in questo.
- SpeedCure BPO essendo molto reattivo va aggiunto in quantità molto basse (0,5%) poiché ad elevate concentrazioni non permette la lavorazione della resina in assenza della lampada (in quanto tende a fotoiniziare già con la radiazione solare) ed inoltre genera una quantità di radicali molto elevata.
- SpeedCure TPO è stato aumentato gradualmente fino a trovare la concentrazione ottimale del 2,5% sopra la quale le prestazioni del laminato e della cinetica di reticolazione rimangono costanti.

La formulazione ottimizzata dei fotoiniziatori è risultata essere: SpeedCure 73 3% in peso rispetto alla resina.

- SpeedCure TPO 2,5% in peso rispetto alla resina SpeedCure BPO 0,5% in peso rispetto alla resina.
- peso/peso.

La miscela di fotoiniziatori è stata preparata disciogliendo in un becker per 5 minuti sotto agitazione i due solidi nel fotoiniziatore liquido. La miscela ottenuta si presenta di colore giallo paglierino ed è pronta per essere aggiunta alle resine commerciali (Figura 3.13).



Figura 3.13: Beaker contenente la miscela di fotoiniziatori

3.2.2 Preparazione laminati per polimerizzazione UV

I laminati in fibra di vetro EBX 400 \pm 45 come rinforzo con leresine AME 6000 T-35, Distriton VE370 SC e AME 6000 INF-135 UV modificate con la soluzione dei tre fotoiniziatori, sono stati realizzati mediante la stessa procedura precedentemente descritta per gli Standard, applicando però alcune modifiche necessarie alla fotopolimerizzazione con lampada.

La prima modifica effettuata è stata quella di aggiungere uno strato di materiale riflettente in alluminio, dello spessore di 11 micron, sopra alla superficie su cui vengono disposti i tessuti.

Questa modifica si è resa necessaria perché la parte di resina esposta direttamente alla lampada assorbe più energia rispetto a quella inferiore a contatto con la superficie incerata, dando luogo a un diverso grado di reticolazione tra il sopra e il sotto. Ponendo come ultimo strato l'alluminio si riesce a recuperare la parte riflessa della radiazione facendola riflettere sul sistema da curare, migliorando così l'assorbimento da parte dei fotoiniziatori e quindi aumentando il grado di reticolazione.

Per confermare questa teoria sono stati preparati due laminati in Lay-up manuale, con undici strati di EBX 400 \pm 45 e matrice Distriton VE370 SC UV modificata, uno però equipaggiato con alluminio sul fondo e l'altro no.

Dopo il processo di cura, l'analisi DSC (Figura 3.14) dimostra l'introduzione del film di alluminio ha portato un incremento di circa 10°C nel valore delle temperature di transizione vetrosa della parte inferiore del laminato.

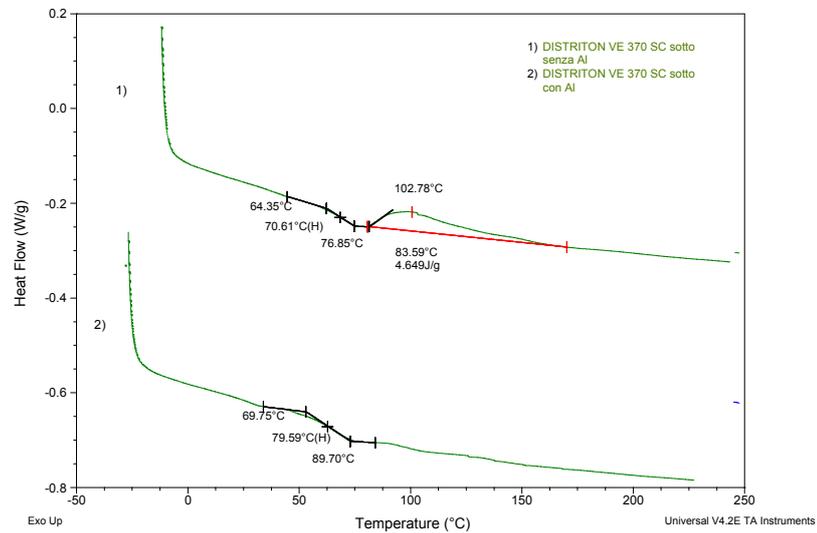


Figura 3.14: termogramma DSC di una resina VE370 DC. L'andamento 1) è riferito a un campione prelevato da un laminato ottenuto senza impiego della lamina in alluminio, mentre 2) è stato ottenuto con l'utilizzo del materiale riflettente.

3.2.2.1 Realizzazione dei laminati UV polimerizzati mediante Lay-Up manuale

La superficie sulla quale verranno deposti gli strati è stata prima incerata (Zyvax Composite Shield) e poi ricoperta con il film in alluminio (Figura 3.15) facendo attenzione a porre verso l'alto il lato riflettente.



Figura 3.15: Deposizione del film in alluminio.

Sopra il materiale riflettente sono stati posti, in ordine, il peel-ply e gli undici strati EBX 400 e di nuovo il Peel-ply con la metodica vista per il Lay-up manuale degli standard (capitolo 3.2.2.1), utilizzando come matrice AME 8000 T-35 UV modificata con la formulazione di fotoiniziatori.

Una volta disposti tutti i tessuti e la resina (Figura 3.16), il laminato è stato suddiviso in sei zone ognuna delle quali è stata irradiata per 10 minuti ad una distanza fissata di 30 cm (Figura 3.17). Dopo un'ora il laminato si è indurito completamente ed è stato lasciato raffreddare.



Figura 3.16: Pre-laminato formato per lay-up manuale.

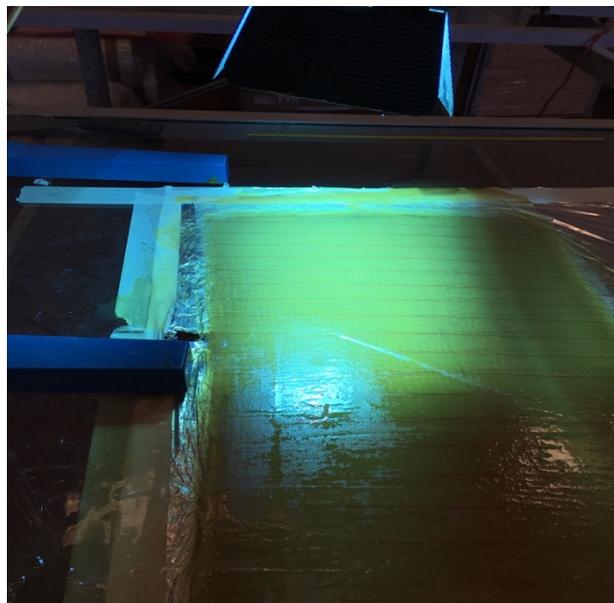


Figura 3.17: Una delle sei zone del laminato esposta alla radiazione UV.

3.2.2.2 Realizzazione dei laminati UV polimerizzati mediante vacuum bag molding

Sulla superficie incerata sono stati posti in ordine i seguenti stati/tessuti:

1. il film di alluminio riflettente,
2. lo strato di peel-ply A100PS di dimensioni 60x70 cm,
3. gli undici strati di EBX400 60x30 cm,
4. un altro strato di peel-ply di dimensioni 66x36 cm,
5. il tessuto trasparente G135 fornito da “Owens Corning” di dimensioni 70*80 cm che funge da flow media. Il tessuto Greenflow 75 utilizzato per la preparazione degli standard è di colore verde e questo poteva influire negativamente sulla prova.

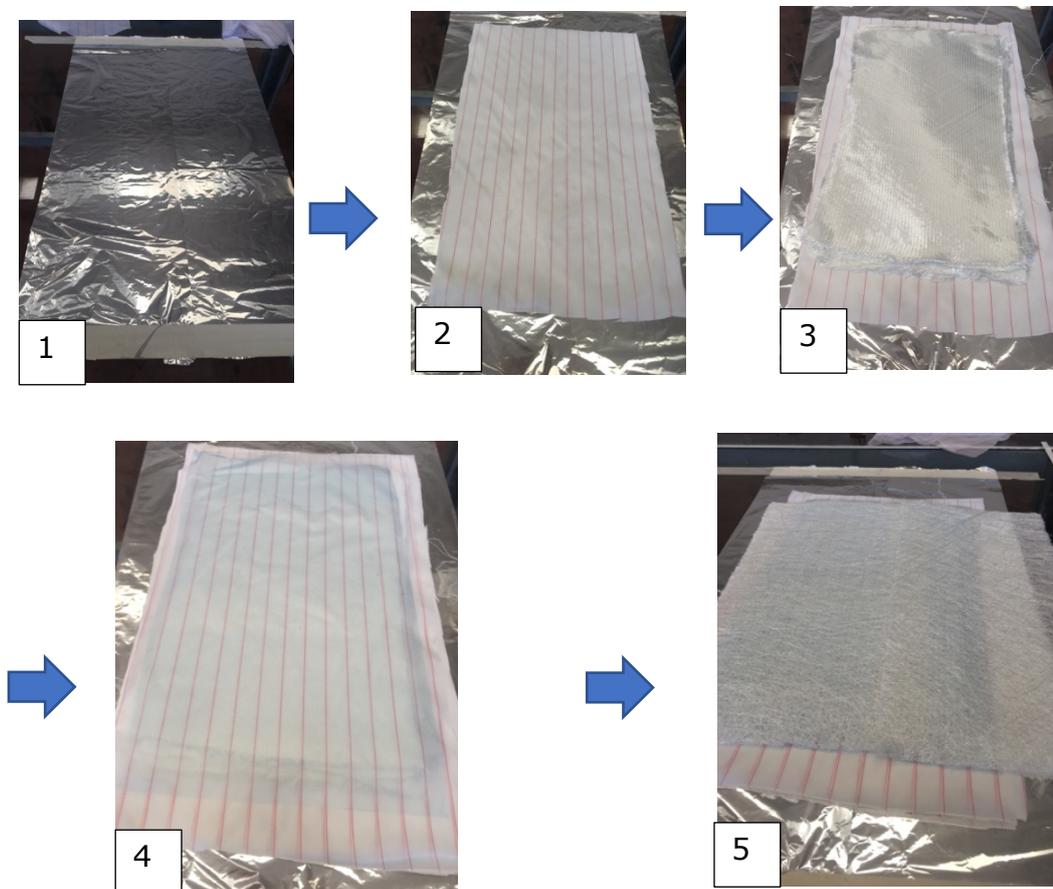


Figura 3.18: ordine della stratigrafia dei tessuti per il laminato nel processo sottovuoto.

Una volta disposti i tessuti (Figura 3.18) si è proceduto con la preparazione del sacco a vuoto e dell’infusione con la stessa metodica vista nel “Capitolo 3.1.2.2”.

Il pre-composito (Figura 3.19) è stato suddiviso idealmente in sei parti e ognuna di queste aree è stata irradiata dalla lampada per dieci minuti.

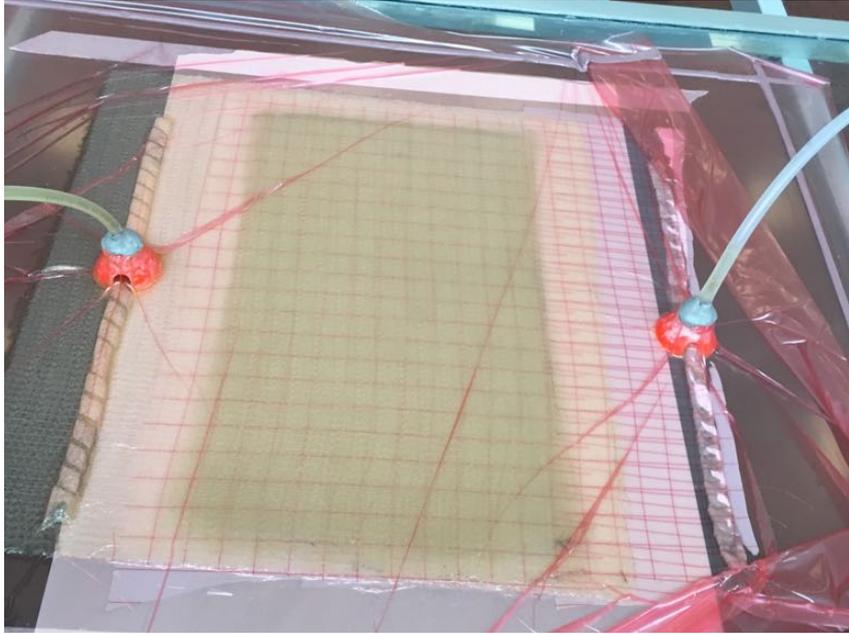


Figura 3.19: Laminato pronto per la fotopolimerizzazione.

3.3 Analisi della densità, del contenuto di fibra e del grado di vuoto

Mediante l'uso della Fresatrice MDX 450 Roland DC sono stati ritagliati da ciascun laminato, sia quelli utilizzati come riferimento che quelli ottenuti per polimerizzazione UV, dei campioni di dimensioni 20x30mm, utilizzati per determinare la densità, il contenuto di fibra e il grado di vuoto.

La densità è stata determinata secondo la norma ASTM 792-13 basandosi sul principio secondo cui, sfruttando un liquido di densità nota si può determinare la densità di un corpo solido immerso nel liquido stesso, sulla base della spinta idrostatica da esso subita ed il peso dell'oggetto.

Inizialmente è stato pesato il campione in aria posizionandolo sul piatto della bilancia (A). Successivamente è stato appoggiato un beaker riempito con acqua distillata a 23°C sulla bilancia, tarando il peso misurato.

Dopodiché è stato posto un piedistallo sopra il beaker e attraverso un filo, legato da una estremità al supporto e dall'altra al campione, è stato immerso perpendicolarmente il provino nell'acqua facendo attenzione a non toccare le pareti del recipiente. Si misura il peso dell'oggetto immerso nell'acqua (B).

Il peso specifico è stato ricavato dal seguente rapporto:

$$Sp(23^{\circ}C) = \frac{A}{A + W - B}$$

A = massa apparente del campione in aria

B = massa del campione totalmente immerso in acqua

W = massa del filo parzialmente immerso

La densità è stata calcolata moltiplicando il peso specifico per la densità dell'acqua a 23°C^[5]:

$$\text{Densità} = Sp * 0,9975 \text{ cm}^3$$

I valori di densità ottenuti sono riportati in Tabella 3.1.

Sample	Composite Density (g/cm ³)	COV (%)
AME 6000 STANDARD	1,566	3,2
AME 6001 STANDARD	1,845	1,6
VE 370 STANDARD	1,869	1,6
AME 6000 STANDARD	1,572	1,9
AME 6001 STANDARD	1,841	0,8
VE 370 UV STANDARD	1,804	2,3

Density	$\frac{A}{B} * 0,9975$	A = Sample mass in air B = Sample mass suspended in water @23°C ρ _{H₂O} = Water Density @23°C = 0,9975 g/cm ³
Standard Deviation	$\sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{1}{N} * (X_i - \bar{X})^2}$	\bar{X} = Sample mean (average)
Coefficient Of Variance	$\frac{1}{\bar{X}} * \text{Std.Dev.} * 100$	\bar{X} = Sample mean (average)

Tabella 3.1

Per la *determinazione del contenuto di fibra* è stata eseguita la procedura in muffola a 650°C per 45 minuti riportata nella norma ASTM D3171-15.

Il *contenuto di vuoti* è stato calcolato, secondo la norma ASTM D2734, utilizzando come valori di densità del composito quelli riportati in Tabella 3.1 e come densità media della matrice e della fibra rispettivamente i valori noti di 1,15 g/cm³ e 2,60 g/cm³.

I risultati ottenuti sia per il contenuto di fibra che per il grado di vuoto sono riportati in Tabella 3.2. Tutti i compositi presentano un grado di vuoto inferiore al 4% in volume. Questo valore è considerato accettabile per l'applicazione a cui sono destinati i laminati.

Sample	Composite Density (g/cm ³)	Fiber Fraction by weight (%)	COV (%)	Fiber Fraction by volume (%)	Void content Volume (%)
AME 6000 STANDARD	1,566	51,2	1,3	30,9	2,8
AME 6001 STANDARD	1,845	69,2	1,7	49,1	1,5
VE 370 STANDARD	1,869	69,7	0,7	50,1	0,6
AME 6000 STANDARD	1,572	52,0	0,7	31,4	2,9
AME 6001 STANDARD	1,841	68,1	0,1	48,2	0,7
VE 370 UV STANDARD	1,804	69,0	1,1	47,9	3,5

Fiber Fraction by weight	$\frac{W_F}{W_0} * 100$	W ₀ = Sample mass before ignition W _F = Sample mass after ignition
Fiber Fraction by volume	$FWF * \frac{\rho_c}{\rho_f}$	FWF = Fiber weight Fraction (%) ρ _c = Composite Density (g/cm ³) ρ _f = Fiber Density (g/cm ³)
Void Content Volume	$100 - \rho_c * (\frac{R}{\rho_r} + \frac{F}{\rho_f})$	R = Resin content by weight (%) F = Fiber content by weight (%) ρ _r = Resin Density (g/cm ³) ρ _f = Fiber Density (g/cm ³) ρ _c = Composite Density (g/cm ³)
Standard Deviation	$\sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{1}{N} * (X_i - \bar{X})^2}$	̄X = Sample mean (average)
Coefficient Of Variance	$\frac{1}{\bar{X}} * Std.Dev. * 100$	

Calculation input:

- Composite Density: Experimental data (see Tab.3.1).
- Fiber Density: 2,60 g/cm³ (indicated by SELCOM TDS).
- Cured Matrix Density: 1,15g/cm³

Tabella 3.2

Queste proprietà fisiche sono state eseguite inizialmente per studiare al meglio le proprietà meccaniche che risultano naturalmente correlate a queste (es. contenuto di fibra e matrice). Per quel che riguarda il contenuto di fibra, i valori ottenuti, sia per gli standard che per i campioni, rispecchiano quelli teorici, che prevedono un contenuto di fibra per il Lay-up manuale (resina AME 6000) intorno al 50% e per un processo in infusione con sacco a vuoto intorno al 70%.

I compositi ottenuti mediante laminazione manuale presentano quindi un contenuto di fibra inferiore a quelli ottenuti con sacco a vuoto e per questo avranno proprietà meccaniche inferiori.

3.4 Analisi termica DSC dei laminati

L'efficienza della polimerizzazione UV dei campioni, rispetto a quella termica utilizzata per la realizzazione dei laminati standard, è stata valutata mediante DSC a modulazione di temperatura, determinando sia la temperatura di transizione vetrosa (T_g) della matrice che è correlata alle proprietà meccaniche, e l'entalpia di reticolazione residua che fornisce una indicazione sull'avanzamento della reazione di cura.

Le analisi sono state eseguite su campioni di circa 3-13 mg prelevati sulla superficie dei compositi usando un DSC Q1000 della TA Instrument, tarato secondo la norma ASTM 968-02. Per i compositi ottenuti mediante polimerizzazione UV sono stati effettuati campionamenti su entrambe le superfici (quella superiore esposta direttamente alla lampada e quella inferiore) per valutare la differenza dei parametri provocata dalla non esposizione alla luce dallo spessore del manufatto.

L'analisi è stata eseguita secondo la norma ASTM D3418-15 in azoto seguendo due cicli di riscaldamento, il primo che consente di determinare la temperatura di transizione vetrosa e l'entalpia di reticolazione del materiale e il secondo che fornisce il valore della massima temperatura di transizione vetrosa che si ha quando tutta l'entalpia del primo ciclo è stata consumata.

Il materiale, introdotto nello strumento, è stato quindi sottoposto alle seguenti rampe di riscaldamento/raffreddamento:

1^a rampa di riscaldamento: il campione viene mantenuto in isoterma a -10°C per 5 minuti, poi è stato riscaldato da -10°C , alla velocità di $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, fino ad arrivare a 250°C .

Rampa di raffreddamento: raffreddamento a -10°C con una velocità di $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2^a rampa di riscaldamento: il provino subisce un ulteriore riscaldamento da -10°C a 200°C alla velocità di $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ registrando il secondo termogramma usato per determinare le temperature di transizione massima ottenute ($T_{g\text{onset}}$, $T_{g\text{midpoint}}$, $T_{g\text{end}}$)

Un tipico termogramma ottenuto con questa analisi è riportato in Figura 3.20, mentre in Tabella 3.3 sono mostrati i valori di temperatura di transizione vetrosa e di entalpia residua dei campioni analizzati. I termogrammi completi sono riportati Allegato 1.

Sample	1ª SCANSIONE Da -10°C a 250°C rate 20°C/min			2ª SCANSIONE Da -10°C a 200°C rate 20°C/min	
	TG ONSET (°C)	TG MIDPOINT (°C)	Residual Enthalpy (J/g)	TG MAX ONSET (°C)	TG MAX MIDPOINT (°C)
AME 6000 STANDARD	114,62	121,29	2,44	128,00	140,43
AME 6001 STANDARD	93,43	103,45	1,85	119,86	131,05
VE 370 STANDARD	89,68	102,40	---	114,15	120,68
AME 6000 UV Lato sopra	113,58	126,33	11,83	130,95	144,91
AME 6000 UV Lato stampo	80,7	109,8	9,58		
AME 6001 UV Lato sopra	72,66	96,55	3,35	112,29	125,14
AME 6001 UV Lato stampo	67,49	88,42	3,69		
VE 370 UV Lato sopra	93,27	105,94	---	110,47	119,37
VE 370 UV Lato stampo	77,01	87,82	3,05		

Tabella 3.3

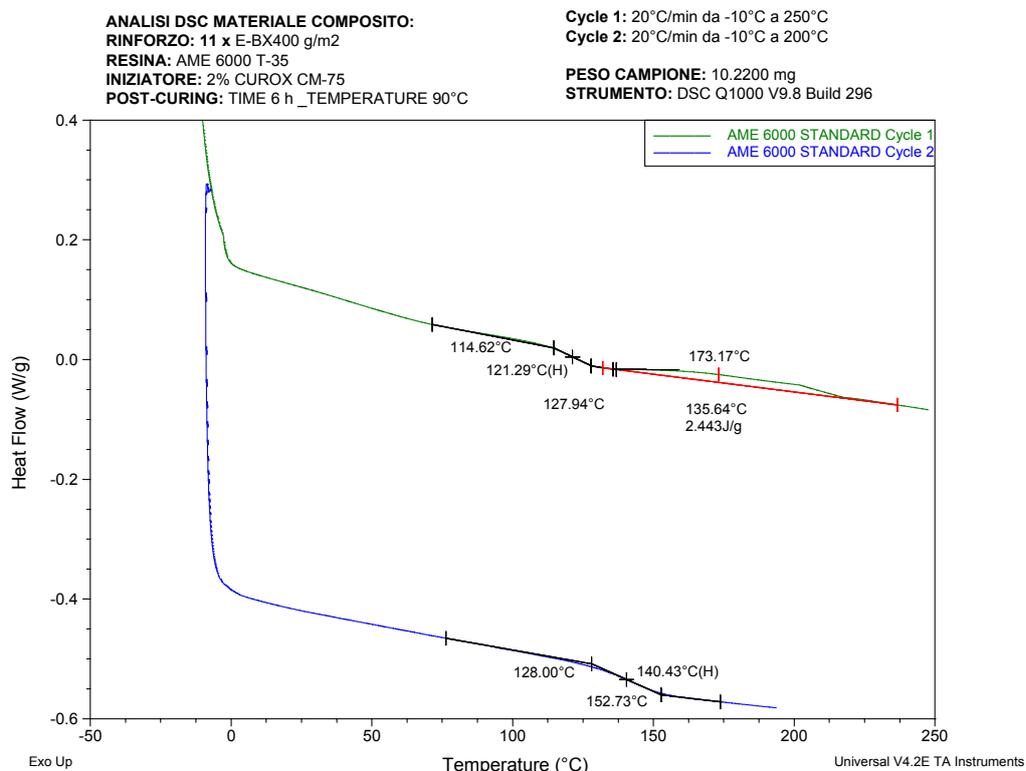


Figura 3.20: esempio di termogramma DSC ottenuto per AME 6000 T-35 reticolato per via termica.

Analizzando i dati sperimentali ottenuti è possibile affermare che:

- I valori di $Tg_{\max \text{ onset}}$ e $Tg_{\max \text{ midpoint}}$ delle resine modificate UV e degli standard, dopo il secondo ciclo di riscaldamento, sono simili. Questo comportamento indica chiaramente che l'aggiunta di fotoiniziatori non altera le caratteristiche termiche della resina.
- Tutti e tre i campioni con matrice modificata UV dopo il primo ciclo di riscaldamento mostrano Tg , della superficie esposta alla luce, simili a quella degli standard di confronto.
- Tra lo strato superiore del laminato UV modificato e quello inferiore non esposto a luce diretta c'è una differenza di temperatura di transizione vetrosa di circa 20°C. questo comportamento è causato dalla diversa esposizione che hanno i due lati nei confronti della radiazione.
- Analizzando le entalpie residue di reticolazione si nota che i campioni standard presentano un leggero aumento del grado di avanzamento rispetto alle resine UV modificate.

I risultati indicano che le resine UV modificate presentano proprietà simili a quelle degli standard, anche se la fotoreticolazione deve essere ancora messa appunto per consentire una maggiore reticolazione soprattutto nella parte non esposta alla luce diretta.

3.5 Analisi prove meccaniche

3.5.1 Preparazione dei provini

I laminati sono stati tagliati in forme e dimensioni opportune in modo da ricavare i provini necessari per eseguire le analisi delle proprietà meccaniche. Per fare questo sono state disegnate tramite il programma Autocad le forme dei provini, inserendo le misure desiderate, il computer ha poi trasferito l'informazione alla fresatrice MDX 450 Roland DC che ha eseguito le incisioni. Questo strumento è composto da tre assi che lavorano asportando il materiale fino a ottenere il prodotto finito (figura 3. 21).

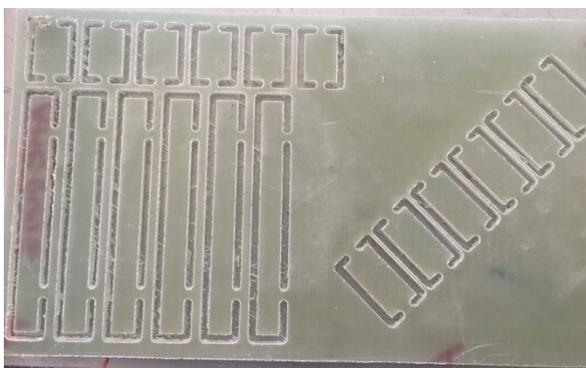


Figura 3.21: laminato tagliato in fresa e forma dei rispettivi provini.

Le dimensioni dei provini per ciascuna prova meccanica sono riportate di seguito:

- n° 5 campioni (25x250) mm per la prova di trazione a 0° (ASTM D3039);
- n° 5 campioni (13x138-gage10) mm per la prova di compressione 0° (ASTM D6641);
- n° 5 campioni (10xt)x(5xt) per l'analisi ILSS (EN ISO 14130);
- n° 5 campioni (25x250) mm per le prove di taglio sul piano (ASTM D3518).

3.5.2 Prove di trazione ASTM D3039

Sui provini da analizzare (Figura 3.22) sono stati montati degli estensimetri adesivi (Figura 3.23) per determinare la deformazione del campione durante la prova. Le prove meccaniche sono state effettuate mediante il dinamometro di prova universale MTS Alliance RF/300 accoppiata con un video estensometro Messphistik (Figura 3.24).

Le estremità del provino sono state fissate ad una parte fissa e ad un elemento mobile mediante delle pinze (Figura 2.25). La parte mobile viene alzata gradualmente a velocità controllata, grazie un opportuno meccanismo di movimento. Al termine della prova il materiale subisce deformazioni irreversibili come mostrato in Figura 2.26.



Figura 3.22: campioni utilizzati per le prove di trazione.

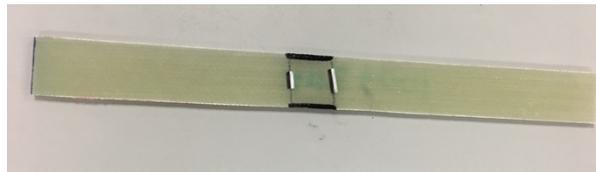


Figura 3.23: montaggio estensimetri adesivi.

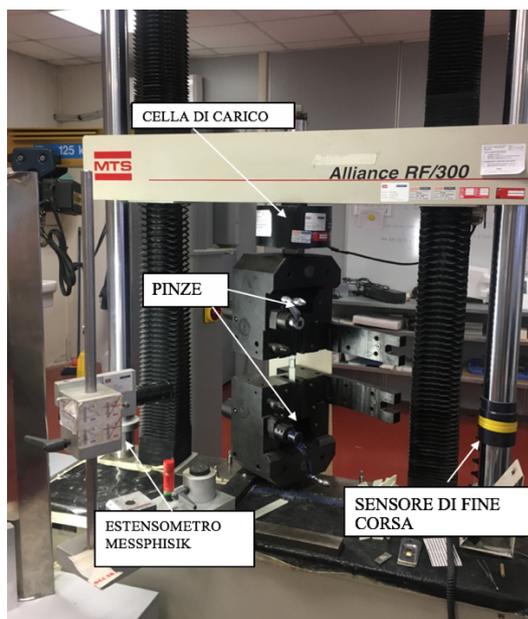


Figura 3.24: macchina di prova universale MTS Alliance RF/300 accoppiata con un video estensometro Messphsik.



Figura 3.25: bloccaggio dei provini con le pinze



Figura 3.26: esempio di deformazione avvenuta sui provini dopo l'esecuzione della prova a trazione

In questo modo è possibile ottenere un classico grafico sforzo-deformazione dei 5 provini testati (Figura 3.27 riferita allo standard di AME 6000 INF-135) da cui è possibile calcolare (eliminando gli esperimenti che divergono dal comportamento medio) le principali proprietà meccaniche desiderate riportate in Tabella 3.4. Per consultare gli andamenti degli altri laminati testati si rimanda all'Allegato 2.

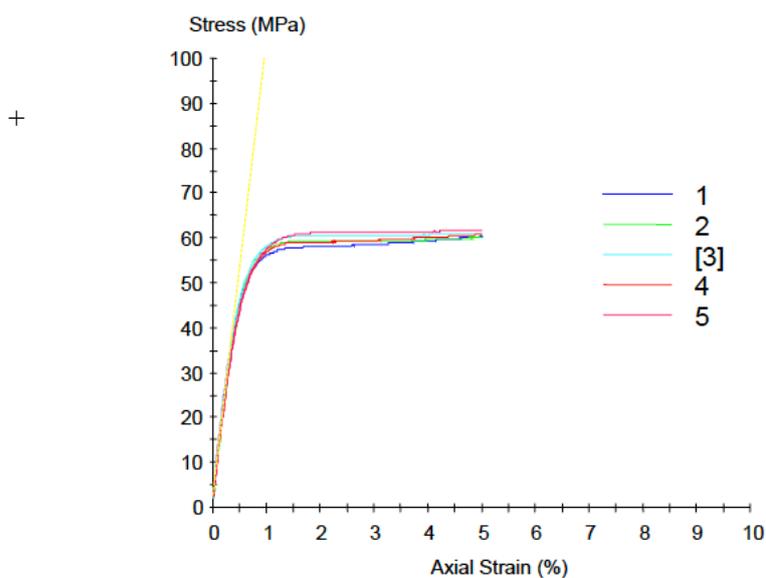


Figura 3.27: grafico sforzo/deformazione AME6000 INF-135 standard.

Sample	Sampling Direction (°)	Sample Thickness (mm)	CO V (%)	Tensile Stress (MPa)	COV (%)	Tensile Strain* (%)	COV (%)	Tensile Young Modulus (GPa)	COV (%)
AME 6000 STANDARD	0°	5,52	3,2	83	4,1	5,01	0,2	8,81	8,2
AME 6001 STANDARD	0°	3,75	0,9	82	2,0	5,02	0,4	11,38	8,9
VE 370 STANDARD	0°	3,87	1,7	80	1,2	5,01	0,3	10,52	4,6
AME 6000 UV	0°	5,08	3,8	84	7,3	5,01	0,3	7,97	8,7
AME 6001 UV	0°	3,40	0,8	60	1,2	5,01	0,1	10,05	3,4
VE 370 UV	0°	3,40	0,9	61	1,0	5,01	0,1	9,67	3,2

Tensile Stress	$\frac{P}{b_0 * s}$	P = Maximum load before failure s = Specimen thickness b ₀ = Specimen initial width b' = Specimen width at i-th data point l ₀ = Specimen initial length l' = Specimen length at i-th data point m = Slope load/long. strain between (0,1-0,3)%
Longitudinal Strain	$\frac{l' - l_0}{l_0}$	
Transverse Strain	$\frac{b' - b_0}{b_0}$	
Tensile Young Modulus	$\frac{m * l_0}{b_0 * s}$	
Standard Deviation	$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N 1}{N} * (x_i - \bar{x})^2}$	
Coefficient Of Variance	$\frac{1}{\bar{x}} * \text{Std.Dev.} * 100$	

*Test suspended at 5% of axial strain

Tabella 3.4

Dai dati riportati in Tabella 3.4, si può affermare che tutti e tre gli standards possiedono resistenze alla trazione molto simili, mentre per il modulo elastico si sono ottenuti valori più bassi per l' AME 6000 T-35 rispetto a quelle ottenute in infusione con sacco a vuoto, in accordo con le prove fisiche effettuate.

Il composito con AME 6000 T-35 UV modificata registra valori, sia di resistenza sia di modulo elastico, leggermente più alti dello standards, cosa che non è verificata per AME 6001 INF-135 e VE 370 SC UV reticolate, le quali mostrano moduli simili ai rispettivi standards, ma resistenze più basse di circa 20 MPa.

3.5.3 Prove di compressione ASTM D6641.

Per le prove di compressione sono stati preparati provini standard come mostrato in Figura 3.28. A questi sono stati applicati gli estensimetri e sottoposti a prova di compressione mediante l'uso di CLC (Combined Loading Compression) Test Fixture (Figura 3.29 e Figura 3.30). L'analisi è stata interrotta quando la deformazione raggiunge il 7%. In Figura 3.31 sono riportate alcune immagini che mostrano la deformazione a compressione subita dai provini.

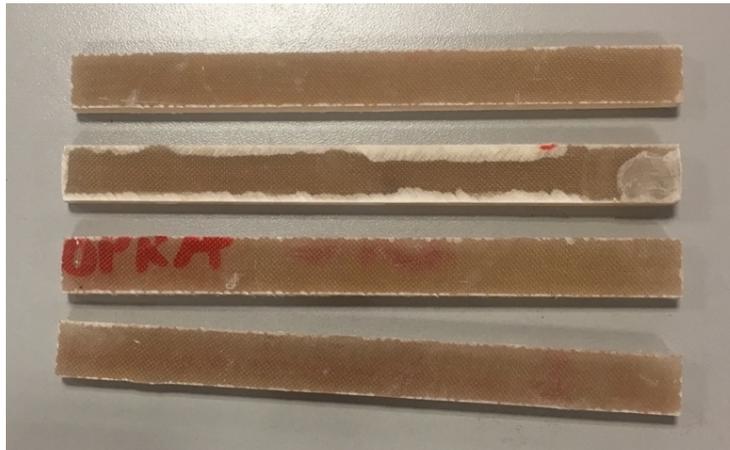


Figura 3.28: provini per prove di compressione.

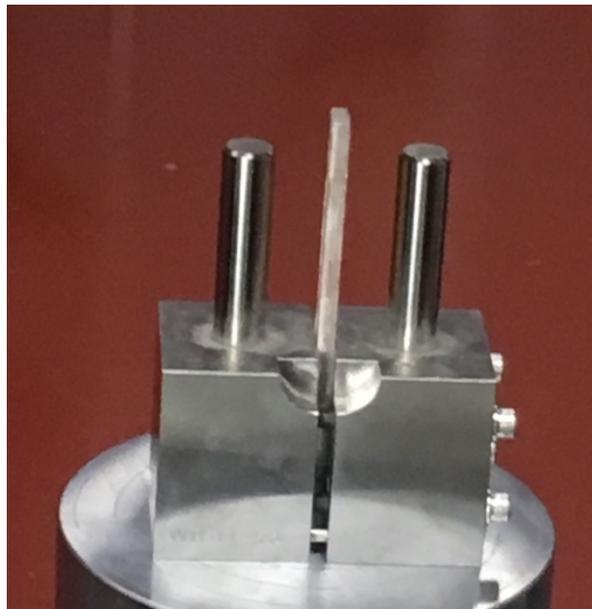


Figura 3.29: provino inserito nella parte inferiore del CLC.



Figura 3.30: il CLC completo della parte superiore viene posto tra i due piattelli di compressione.



Figura 3.31: esempio di deformazione avvenuta sui provini dopo l'esecuzione della prova di compressione.

I risultati mediati così ottenuti sono riportati in tabella 3.5. La figura 3.2 mostra il tipico andamento a compressione del grafico sforzo-deformazione di uno dei laminati investigati (il comportamento dei vari campioni è riportato in dettaglio in Allegato 3.

Sample	Sampling Direction (°)	Gage Length (mm)	Sample Thickness (mm)	COV (%)	Compressive Stress (MPa)	COV (%)	Compressive Strain (%)	COV (%)	Comp. Young Modulus (GPa)	COV (%)
AME 6000 STANDARD	0°	10	5,29	1,4	120	2,1	4,06	7,4	7,98	7,7
AME 6001 STANDARD	0°	10	3,68	5,3	140	3,4	4,02	5,9	10,67	6,3
VE 370 STANDARD	0°	10	3,81	0,9	128	2,4	5,52	7,1	10,82	7,9
AME 6000 UV	0°	10	5,16	1,7	124	3,7	2,76	7,8	9,27	7,0
AME 6001 UV	0°	10	3,46	1,1	117	2,4	4,43	7,6	9,11	8,3
VE 370 UV	0°	10	3,56	1,7	108	2,9	4,74	8,1	8,53	2,4

Compressive Stress	$\frac{P}{b_0 * s}$	P = Maximum load before failure s = Specimen initial thickness
Longitudinal Strain	$\frac{l_0 - l'}{l_0}$	b_0 = Specimen initial width l_0 = Specimen initial length l' = Specimen length at i-th data point
Comp. Young Modulus	$\frac{m * l_0}{b_0 * s}$	m = Slope load/long. Strain between (0,1-0,3)%
Standard Deviation	$\sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{1}{N} * (x_i - \bar{x})^2}$	\bar{x} = Sample mean (average)
Coefficient Of Variance	$\frac{1}{\bar{x}} * \text{Std.Dev.} * 100$	

Tabella 3.5

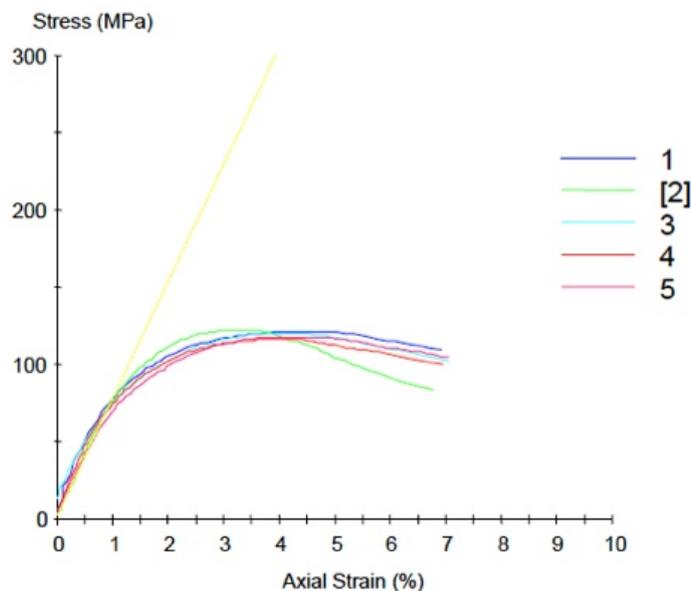


Figura 3.32: esempio di grafico sforzo/deformazione ottenuto per le prove di compressione

Osservando i risultati degli standards, riportati in Tabella 3.5, si può constatare che essi sono in linea con le prove fisiche effettuate (es. contenuto di fibra); AME 6000 T-35, ottenuta per Lay-Up manuale, ha un contenuto di fibra minore rispetto a

quelle dei compositi realizzati in infusione con sacco a vuoto e mostra perciò modulo elastico più basso ma resistenza simile.

AME 6000 UV modificata mostra proprietà meccaniche di compressione leggermente superiori a quelle dello standard, mentre per le due resine applicate nel vacuum molding, AME 6001 INF-135 e VE 370 SC, si riscontrano moduli leggermente inferiori e valori di resistenza alla compressione più bassi di circa 20 MPa.

3.5.4 Prove di taglio nel piano ASTM D3518

In questa prova, i provini (Figura 3.33) sono stati fissati ad una parte fissa e ad un elemento mobile dello strumento mediante delle pinze (stessa modalità della prova di trazione ASTM 3039). La parte mobile viene alzata gradualmente a velocità controllata (secondo la norma ASTM D3518), grazie un opportuno meccanismo di movimento fino alla sua frattura (Figura 3.34).



Figura 3.33: esempio di provino per prove di taglio in piano.

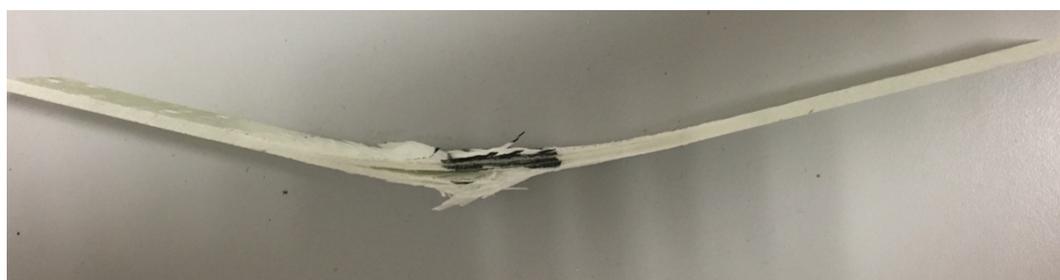


Figura 3.34: provino deformato dopo la prova di taglio.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.6 e in Figura 3.35 è mostrato un andamento tipico della prova (in Allegato 4 sono riportati tutti i risultati ottenuti).

Sample	Sampling Direction (°)	Sample Thickness (mm)	COV (%)	Shear Stress at 5% (MPa)	COV (%)	Shear Strain* (%)	COV (%)	Shear Modulus (GPa)	COV (%)
AME 6000 STANDARD	0°	5,52	3,2	40,2	4,0	4,97	1,1	2,77	5,4
AME 6001 STANDARD	0°	3,75	0,9	40,8	1,1	5,00	0,3	3,49	4,4
VE 370 STANDARD	0°	3,87	1,7	39,6	0,9	5,00	0,4	3,11	2,2
AME 6000 UV	0°	5,08	3,8	41,0	6,7	5,00	0,5	2,83	4,0
AME 6001 UV	0°	3,40	0,8	29,6	1,0	5,01	0,3	2,99	7,7
VE 370 UV	0°	3,40	0,9	29,9	1,7	5,01	0,5	2,81	6,3

Shear Stress	$\frac{P_m}{2 \cdot b_0 \cdot s}$	Pm = Maximum load at or below 5% Shear Strain s = Specimen initial thickness b0 = Specimen initial width
Shear Strain	$\epsilon_{long.} - \epsilon_{tras.}$	$\epsilon_{long.}$ = Longitudinal Strain at i-th data point $\epsilon_{tras.}$ = Transverse Strain at i-th data point □ 1 = Shear Stress at 0,2% of Shear Strain □ 2 = Shear Stress at 0,6% of Shear Strain
Shear Modulus	$\frac{\tau_2 - \tau_1}{\gamma_2 - \gamma_1}$	□ 1 = Shear Strain point at 0,2% □ 2 = Shear Strain point at 0,6%
Standard Deviation	$\sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{1}{N} \cdot (x_i - \bar{x})^2}$	\bar{x} = Sample mean (average)
Coefficient Of Variance	$\frac{1}{\bar{x}} \cdot \text{Std.Dev.} \cdot 100$	

*Test suspended at 5% of shear strain

Tabella 3.6

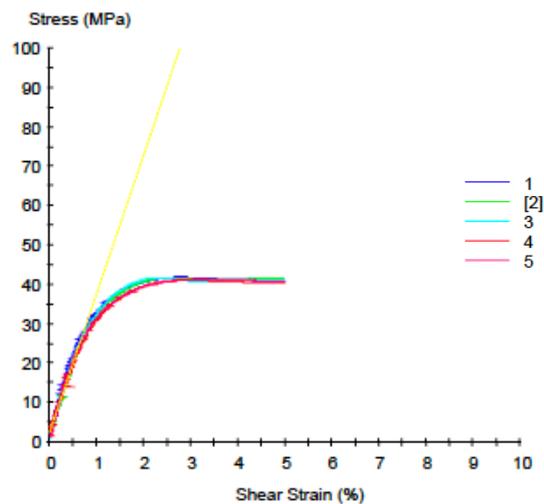


Figura 3.35: grafico sforzo di taglio / deformazione

La Tabella 3.6 mostra che per gli standards si ottengono proprietà meccaniche di taglio sul piano inferiori nei compositi ottenuti per Lay-Up manuale rispetto a quelli per infusione con sacco sotto vuoto.

Tra le resine UV modificate, AME 6000 T-35 mostra valori, sia di modulo che di resistenza, migliori e leggermente superiori a quelli dello standard.

Le proprietà peggiorano invece per AME 6001 INF-135 e VE370 SC UV modificate, i quali mostrano moduli più bassi e resistenze minori di circa 20 MPa.

3.5.5 Prove sul piano interlaminare (ILSS) ISO 14130

I provini, secondo la norma ISO 14130, sono stati posti sugli appositi supporti (Figura 3.35) e sottoposti a deformazione fino a rottura come mostrato in Figura 3.36 e Figura 3.37.

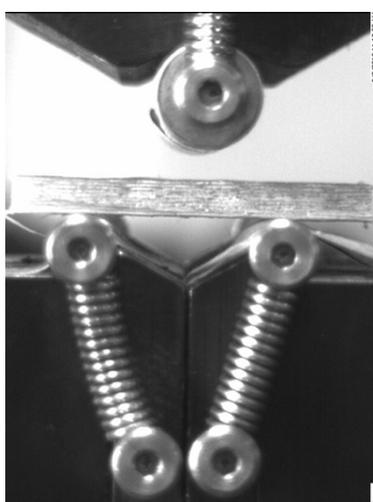


Figura 3.35: campione posizionato sui due supporti.

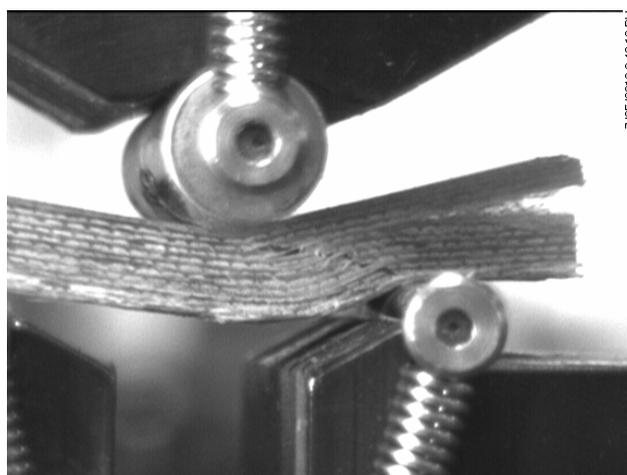


Figura 3.36: fotografia scattata durante la prova ILSS che mostra il momento della rottura del campione e la delaminazione.



Figura 3.37: Campione subito dopo la prova.

I dati sperimentali ottenuti sono riportati in tabella 3.7, mentre In figura 3.38 è mostrato l'andamento tipico della prova (tutti i grafici sforzo/deformazione ottenuti sono riportati in allegato 5).

Sample	Sampling Direction (°)	SPAN (L:s)	Sample Thickness (mm)	COV (%)	Short Beam Strength (MPa)	COV (%)
AME 6000 STANDARD	45°	5:1	5,83	1,9	34,8	5,1
AME 6001 STANDARD	45°	5:1	3,71	1,2	41,9	2,3
VE 370 STANDARD	45°	5:1	3,77	0,7	41,8	1,7
AME 6000 UV	45°	5:1	5,20	1,9	33,8	8,7
AME 6001 UV	45°	5:1	3,53	2,4	34,1	3,7
VE 370 UV	45°	5:1	3,54	4,6	33,4	5,7

Short-Beam Strength	$\frac{0,75*P}{b*s}$ P = Maximum load before failure s = Specimen thickness b = Specimen width
Standard Deviation	$\sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{1}{N} * (x_i - \bar{x})^2}$ \bar{x} = Sample mean (average)
Coefficient Of Variance	$\frac{1}{\bar{x}} * \text{Std.Dev.} * 100$

Tabella 3.7

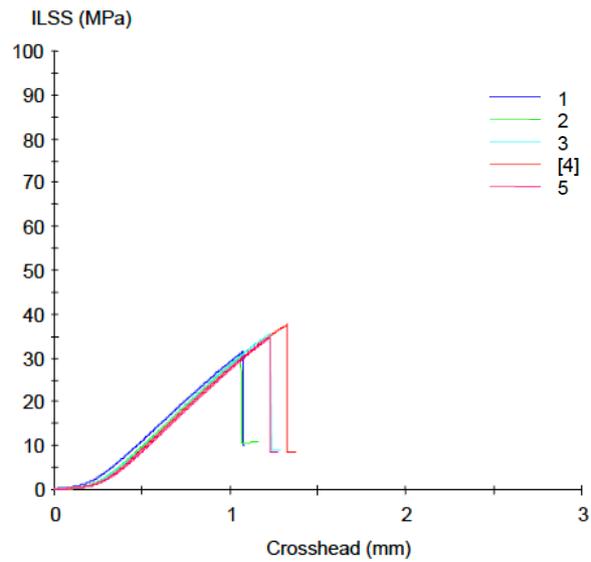


Figura 3.38: Andamento tipico delle prove ILSS

Osservando la Tabella 3.7 si può affermare che AME 6000 T-35 standard mostra proprietà inferiori rispetto agli altri standards, in accordo con i risultati ottenuti nei test fisici.

Le resine UV modificate mostrano resistenze inferiori a quelle degli standards; tra queste AME 6000 T-35 mostra i valori di resistenza più alti.

3.6 Valutazione economica

Per valutare la possibile commercializzazione delle formulazioni studiate occorre effettuare una stima dei costi delle nuove formulazioni fotopolimerizzabili studiate e messe appunto rispetto a quelle delle formulazioni classiche a base di iniziatori termici.

I fotoiniziatori Lambson sono venduti al prezzo di mercato di:

SpeedCure 73 circa 20 €/Kg,

SpeedCure BPO circa 60 €/Kg,

SpeedCure TPO circa 40 €/Kg.

Tenendo conto delle percentuali di fotoiniziatori miscelati, il costo della miscela ternaria da aggiungere a 1Kg di resine risulta essere di 1,9 € (Tabella 3.8).

Photoinitiators	Price (€/kg)	% of photoinitiators	Price of photoinitiators in 1Kg of resin (€)	Price of solution for 1 Kg of resin (€)
SpeedCure 73	20	3	0,6	1,9
SpeedCure BPO	60	0,5	0,3	
SpeedCure TPO	40	2,5	1	

Tabella 3.8

Il prezzo medio delle resine, indicato da Polynt, di 4,5€ al Kg. Quindi una resina vinil estere così modificata UV potrebbe avere un costo stimato intorno ai 6,4€/Kg.

I prezzi degli iniziatori termici classici forniti da Akzo Nobel sono:

Butanox M50: 2.28€/Kg,

Trigonox 239 VR: 7,00€/Kg + Accelerator NL 51-P: 9,00 €/Kg .

Quindi il costo di un Kg di resina Distriton VE 370 SC (costo di circa 4,5€ al Kg) con la concentrazione di iniziatori di 1,6% Trigonox 239 VR+ 0,4% NL 51-P ha un costo di circa 4,65 €/Kg.

Risulta chiaro che le resine fotopolimerizzabili costano circa un 45% in più rispetto alle materie prime di quelle classiche polimerizzate termicamente, ma occorre poi tenere conto della lavorazione (facilità, utensili, manodopera e tempistica) che

rende questa differenza di costo irrisoria e rende i nuovi sistemi preparati estremamente competitivi.

4 CONCLUSIONI

Sono state studiate diverse miscele di fotoiniziatori UV per la reticolazione di laminati (di 11 strati) di resine vinil estere preparati sia tramite laminazione manuale che per infusione e successivo sacco a vuoto. Queste sono state confrontate con provini prodotti nelle medesime condizioni, ma utilizzando iniziatori termici. In questo modo è stata messa a punto una formulazione ternaria di fotoiniziatori che è risultata ottimale sia in termini di prestazioni fotochimiche, termiche, meccaniche che di costi.

Da questa è possibile ottenere una resina UV polimerizzabile, e quindi compositi UV reticolabili (con spessore intorno ai 5 mm), come alternativa valida agli standard ottenuti con iniziatori termici.

Dai termogrammi DSC si riscontrano temperature di transizioni vetrose leggermente inferiori agli standard, ma comunque accettabili tenendo anche in considerazione che il processo di fotoreticolazione (es. lampada, ecc) possono essere ulteriormente ottimizzati.

Dai test meccanici si riscontrano ottime proprietà meccaniche, superiori a quelli dello standard, per quello che riguarda l'AME 6000 T-35 UV modificata, ottenuta con Lay-up manuale.

Le proprietà meccaniche dei compositi ottenuti con Distriton VE 370 SC e AME6001 INF-135 risultano leggermente inferiori a quelli degli standard. Questo è dovuto al fatto che nel processo ad infusione in sacco a vuoto, il tessuto rosso del sacco e il Flow media utilizzati causano una perdita di radiazione utile (misurata mediante un radiometro ASSIcontrol PCE-UV34) del 27%. Questa rallenta il processo di polimerizzazione e provoca sia una diminuzione di Tg che delle proprietà meccaniche.

Le materie prime del processo UV messo appunto risultano di soli 2 €/Kg superiori a quello termico; fattore che unito ai brevi tempi di processo e alle buone proprietà meccaniche e termiche, rendono la polimerizzazione UV una valida alternativa facilmente commercializzabile.

Ulteriori studi dovranno essere svolti allo scopo di migliorare la penetrabilità della radiazione nel processo di vacuum molding, ricercando ad esempio materiali di rivestimento più trasparenti alla radiazione delle lampade.

5 MATERIALI E METODI

5.1 Materiali

5.1.1 Iniziatori UV

5.1.1.1 SpeedCure 73

Speedcure 73, il cui nome IUPAC è “2-idrossi-2 -metil-fenilpropanone” (formula mostrata in Figura 5.1), è un fotoiniziatore di tipo I altamente efficiente e ampiamente utilizzato. Questo che si presenta allo stato liquido, trasparente tendente al giallo, ha un massimo di assorbimento a 244, 280 e 333 nm come mostra lo spettro mostrato di seguito^[45].

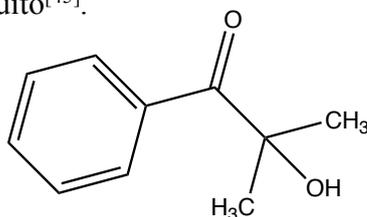


Figura 5.1: Struttura molecola SpeedCure73.

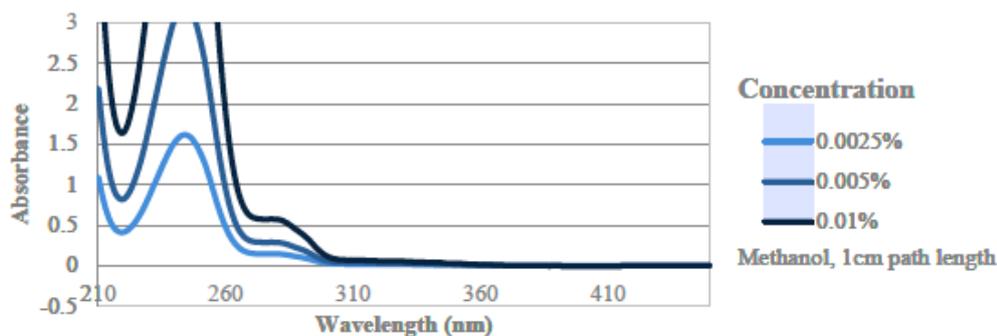


Figura 5.2: Spettro di assorbimento SpeedCure 73.

Nelle formulazioni contenenti resine poliestere insature, l'ossigeno atmosferico ha un forte effetto inibente sulla polimerizzazione della superficie del film. L'indurimento superficiale può essere promosso aggiungendo altri iniziatori tra cui SpeedCure 73.

Lo schema qui sotto riportato (Figura 5.3) mostra come dallo Speedcure 73, per mezzo della radiazione luminosa, si formano i radicali che daranno inizio alla polimerizzazione^[2].

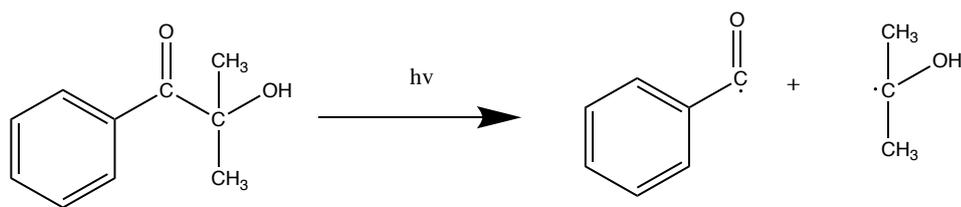


Figura 5.3: formazione dei radicali dallo SpeedCure73 a seguito di esposizione alla luce UV.

5.1.1.2 SpeedCure BPO

Il “Fenil bis (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfin ossido”, commercializzato da Lambson sotto l’acronimo di SpeedCure BPO (Figura 5.4), è un fotoiniziatore di tipo I altamente reattivo in grado di indurre la fotopolimerizzazione rapida quando esposto ai raggi UV (lo schema di dissociazione è mostrato in Figura 5.5).

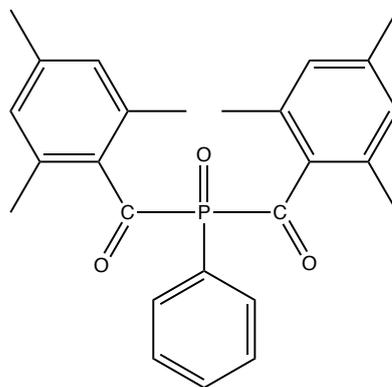


Figura 5.4: Struttura molecola SpeedCure BPO.

La concentrazione consigliata è di 0,5 - 1,0% peso/peso e spesso viene utilizzato anche in combinazione con altri co-iniziatori.

Lo Speedcure BPO si presenta sotto forma di polvere giallastra con un massimo di assorbimento alle lunghezze d’onda di 295, 370 (spettro Figura 5.6).

Quando lo SpeedCure BPO viene sottoposto alla luce, subisce una scissione α nello stato di tripletto eccitato del legame C-P, che può verificarsi due volte, con la capacità di generare quattro radicali liberi per molecola (Figura 5.5). Tali radicali in presenza di monomeri insaturi daranno inizio alla polimerizzazione radicalica^{[46][60][32]}.

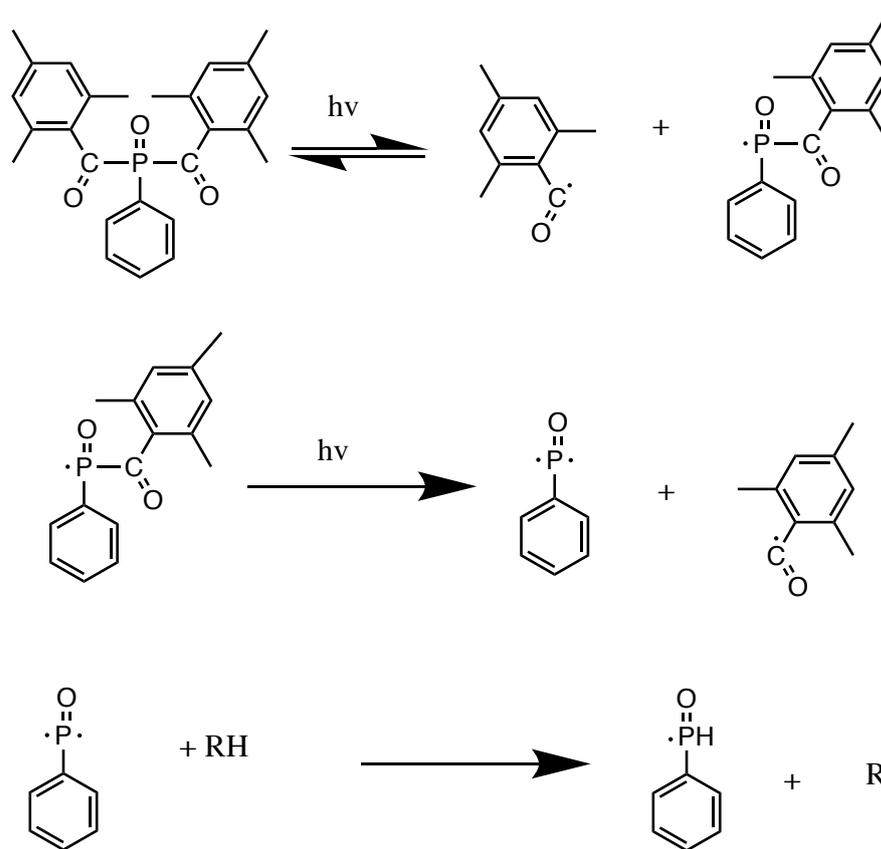


Figura 5.5: formazione dei radicali dallo SpeedCure BPO a seguito di esposizione alla luce UV.

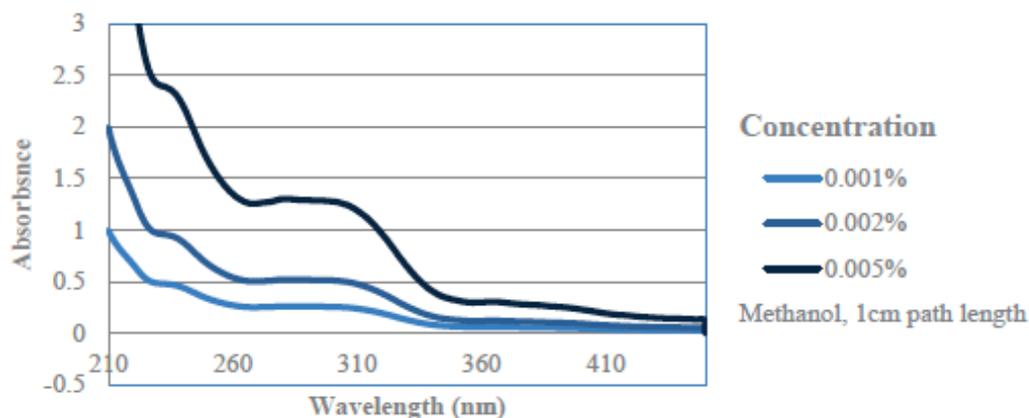


Figura 5.6: Spettro di assorbimento SpeedCure BPO.

5.1.1.3 SpeedCure TPO

Speedcure TPO è una acilfosfina indicata per la polimerizzazione di resine. Il nome IUPAC di questa molecola è “2,4,6- trimetilbenzoildifenilfosfin-ossido” e la sua formula è illustrata in Figura 5.7. La caratteristica principale di questo fotoiniziatore è il suo comportamento di assorbimento nella gamma di onde lunghe dello spettro UV (massimo di assorbimento 295, 368, 380, 393 nm vedi spettro Figura 5.8), che lo rende utile per la cura di rivestimenti pigmentati.

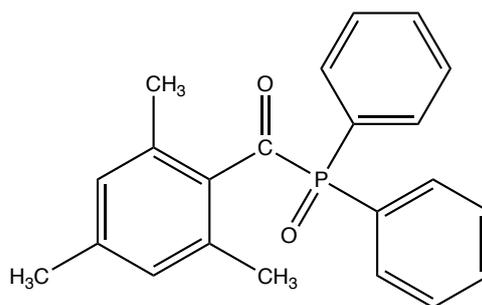


Figura 5.7: Struttura molecola SpeedCure TPO.

A causa della sua capacità di assorbire la luce UV a onda lunga, SpeedCure TPO è sensibile alla luce del giorno. Nel immagazzinamento, così come nella produzione, dovrebbe essere esclusa una luce con lunghezze d'onda inferiore ai 500 nm, ad esempio ricoprendo lampade e finestre con pellicole gialle.

SpeedCure TPO non deve essere utilizzato per rivestimenti di articoli destinati a venire a contatto con alimenti o da utilizzare in campo cosmetico o medico^{[61][62]}.

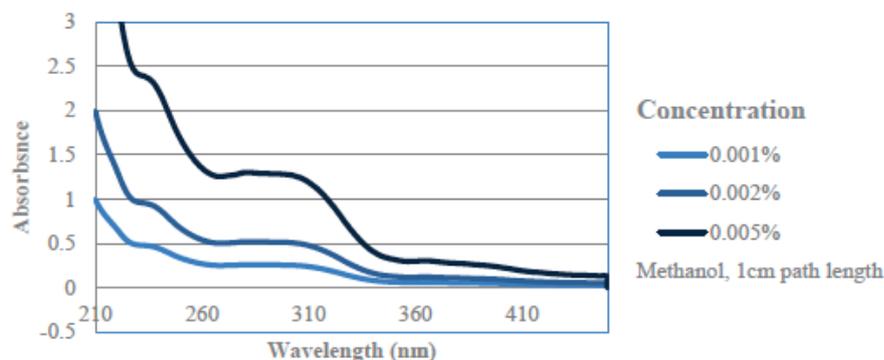


Figura 5.8: Spettro di assorbimento SpeedCure TPO.

Lo schema di dissociazione del fotoiniziatore sottoposto alla radiazione UV è rappresentato nella figura qui sotto riportata^[47]:

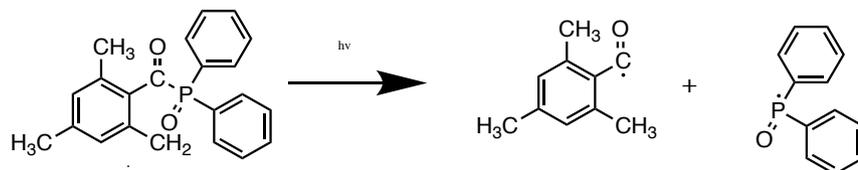


Figura 5.9: formazione dei radicali dallo SpeedCure TPO a seguito di esposizione alla luce UV.

5.1.2 Iniziatori Termici

5.1.2.1 *Trigonox 239 VR*

Il nome IUPAC di questo iniziatore è “Idroperossido di cumile”, la cui formula è illustrata in Figura 5.10. Tale composto si presenta dallo stato liquido ed essendo molto instabile AzkoNobel consiglia una conservazione di massimo tre mesi a una temperatura massima di 25°C.

La sua temperatura di decomposizione autoaccelerata (SADT), temperatura alla quale la molecola si decompone formando i radicali, è di 55°C.

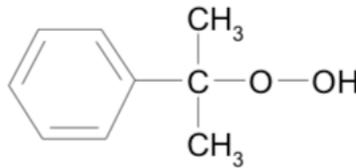


Figura 5.10: formula IUPAC del Trigonox 239 VR.

Trigonox 239 VR viene ampiamente utilizzato per la cura di resine vinil estere e, decomponendosi a una temperatura di 55°C, viene accoppiato con un acceleratore che ha lo scopo di abbassare la temperatura di formazione di radicali; esso è fornito sempre da AkazoNobel che è siglato come “Accelerator NL-51P”, chimicamente chiamato “2-etilxanoato di cobalto (II)” (formula in Figura 5.11). Tale Acceleratore si presenta allo stato liquido e presenta una colorazione blu chiara tendente al viola dovuta alla presenza del Co al 6%.

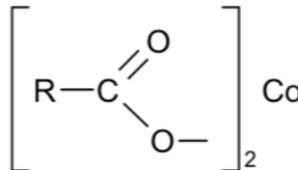


Figura 5.11: formula IUPAC del Accelerator NL-51P.

L'utilizzo dell'accelerante è indispensabile per migliorare la velocità di reticolazione a temperatura ambiente e in assenza di questi la maggior parte dei perossidi organici forma radicali piuttosto lentamente.

La scheda tecnica riporta che la dose di iniziatore e acceleratore da utilizzare è:

Trigonox 239 VR 2-3%,

Accelerator NL-51P 0,2-1% [48][63][42].

5.1.2.2 Curox CM-75

Il Curox CM-75 si presenta come liquido giallastro, mobile, costituito da perossidi a base di “metil-etil-cheton-perossido” e “cumene idroperossido” nel rapporto 1:1 al 75% in volume, desensibilizzati con ftalato plastificante. Questa miscela è usata come iniziatore radicalico nella cura di resine poliestere insature, in particolare per l’infusione sottovuoto di queste.

Dosaggio ottimale 1-2,5% anche in combinazione con acceleranti come il cobalto^[50].

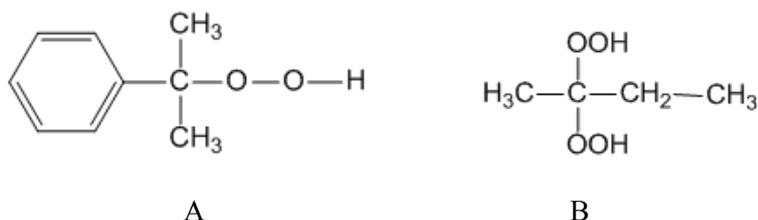


Figura 5.12: Rappresentazione del metil- etil-cheton-perossido” (B) e del cumene idroperossido (A).

5.1.2.3 Butanox M-50

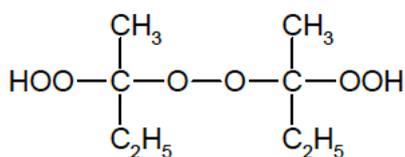


Figura 5.13: formula del metil-etil cheton-perossido”.

Butanox M-50 è un “metil-etil cheton-perossido” in una soluzione di ftalati che viene impiegato per la polimerizzazione di resine poliestere insature. A causa della natura relativamente instabile dei perossidi organici Akzo Nobel raccomanda una

temperatura massima di conservazione (T_s max.) di 25 ° C. A questa temperatura il Butanox M-50 mantiene le sue proprietà per un periodo di almeno 3 mesi. La SADT di questo iniziatore è di 60°C e le dosi consigliate sono circa 1-4%^[49].

5.1.3 Resine vinil estere

5.1.3.1 *Distitron VE 370 SC*

Questa resina è adatta per creare compositi mediante infusione con sacco sotto vuoto, ed è costituito da una resina epossidica, a base di bisfenolo A, che è stata modificata con un acrilato e solubilizzata in stirene al 45%. Si presenta di colore giallo-trasparente ed è caratterizzato da un aspetto chiaro ed è da una bassa viscosità (110-150 mPa*s a 25°C, misurata con viscosimetro Brookfield)^[42].

La VE 370 reticola utilizzando iniziatore 1,6% Trigonox 239 VR e 0,4% Accelerator NL-51P. Dopo una post cura di 24h a 23°C + 2h a 100°C + 1h a 100°C con questa resina si ottengono i termogrammi DSC riportati di seguito.

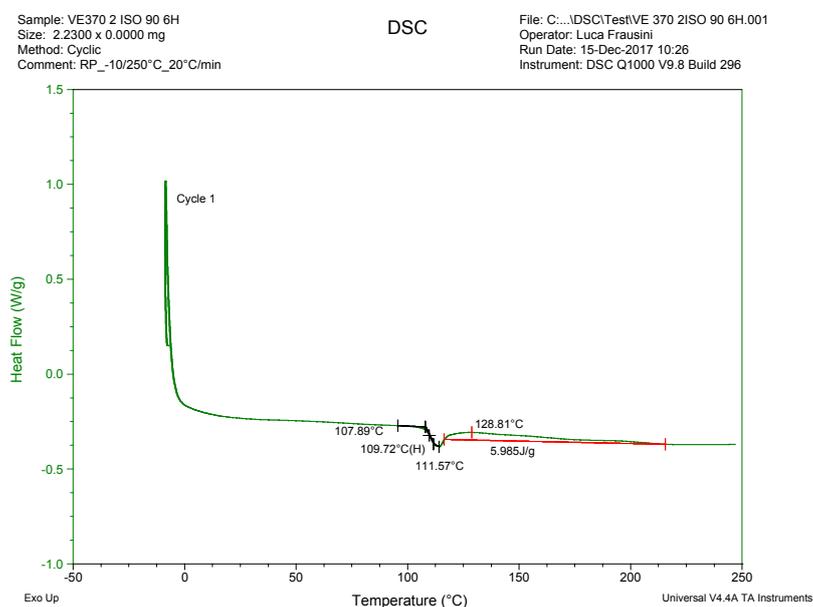


Figura 5.14: termogramma VE370 primo ciclo da -10°C a 250°C, rate 20°C/min.

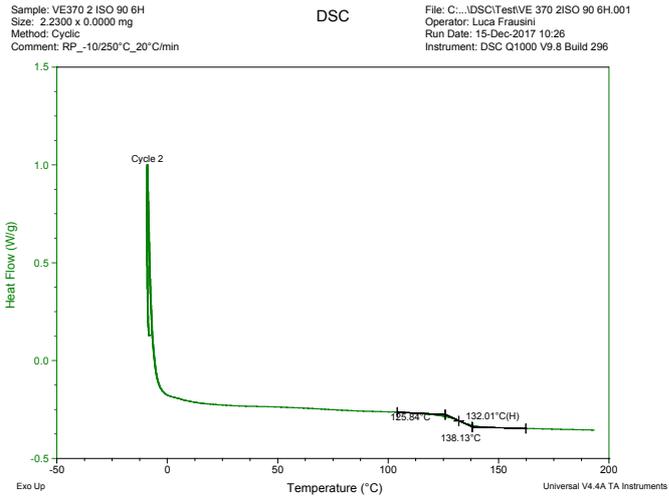


Figura 5.15: termogramma VE370 secondo ciclo da -10°C a 200°C, rate 20°C/min.

Sample	1 ^a SCANSIONE Da -10°C a 250°C rate 20°C/min			2 ^a SCANSIONE Da -10°C a 200°C rate 20°C/min	
	TG ONSET (°C)	TG MIDPOINT (°C)	Residual Enthalpy (J/g)	TG MAX ONSET (°C)	TG MAX MIDPOINT (°C)
VE370	107,89	109,72	5,99	125,84	132,01

Tabella 5.1

L'entalpia massima di reticolazione, determinata mediante analisi DSC è rappresentata in Figura 5.16:

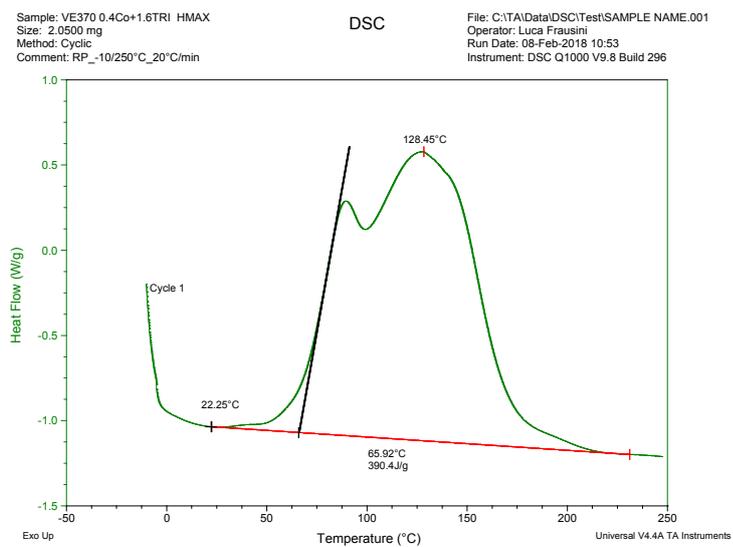


Figura 5.16: termogramma rappresentante la massima entalpia di reticolazione della resina VE 370.

5.1.3.2 AME 6001 INF-135

La resina per infusione AME 6001 INF-135 è una resina epossidica vinilestere al 100% sciolta in stirene al 39% che possiede alte prestazioni, un'eccellente processabilità e proprietà meccaniche superiori.

La sua viscosità a 25°C è di circa 170 mPa^[43], mentre le temperature di transizioni ottenute, sottoponendo un campione di AME 6001 con il 2% di Curox 75 , con un post cura di 24 ore a 60°C, al DSC sono riportate in Figura 5.17 e 5.18.

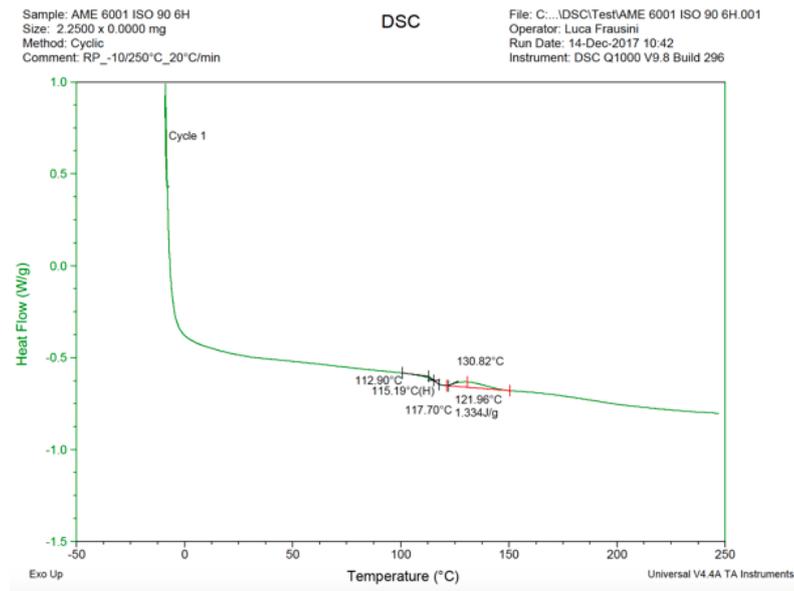


Figura 5.17: termogramma AME 6001 INF-135 primo ciclo da -10 a 250°C, rate 20°C/min..

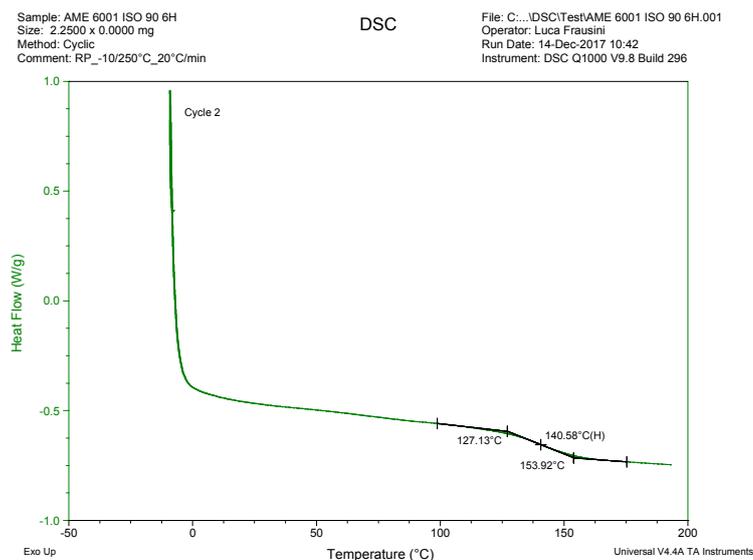


Figura 5.18: termogramma AME 6001 INF-135 secondo ciclo.

Sample	1ª SCANSIONE Da -10°C a 250°C rate 20°C/min			2ª SCANSIONE Da -10°C a 200°C rate 20°C/min	
	TG ONSET (°C)	TG MIDPOINT (°C)	Residual Enthalpy (J/g)	TG MAX ONSET (°C)	TG MAX MIDPOINT (°C)
AME 6001 INF-135	102,90	115,19	1,33	127,13	140,58

Tabella 5.2

L'entalpia massima di reticolazione calcolata è di 372,8 J/g, come riporta il grafico in Figura 5.17.

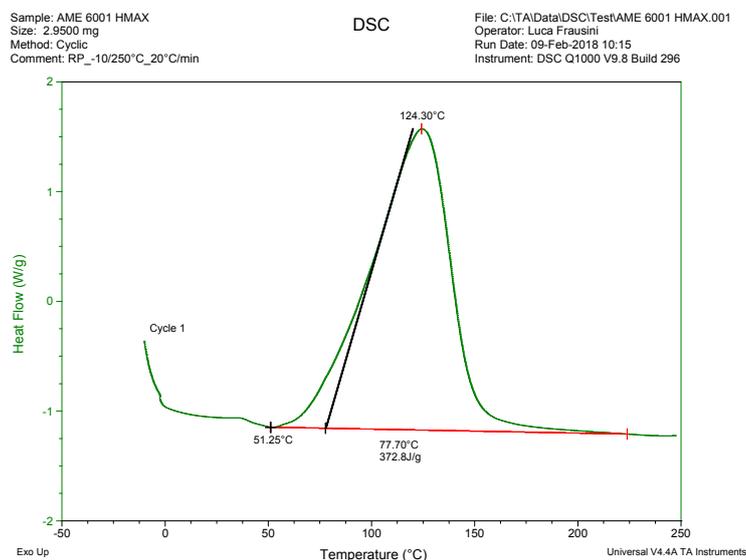


Figura 5.18: termogramma rappresentante la massima entalpia di reticolazione della resina AME 6001 INF-135

5.1.3.3 AME 6000 T-35

La resina marina premium AME 6000 T-35 è una resina, utilizzata per la laminazione manuale, a base di resine epossidiche modificate con acrilati, solubilizzati in stirene al 35%

I compositi marini ad alte prestazioni possono essere realizzati con questo tipo di resina poiché garantisce le caratteristiche di:

- resistenza del laminato superiore,

- elevata resistenza al calore,
- buona qualità della superficie,
- eccellente resistenza all'idrolisi,
- facile lavorazione.

Questa resina viene reticolata aggiungendo il 2,0% di Curox 75 e post curata per 2 ore a 60°C. I termogrammi sono riportati in Figura 5.19 e 5.20).

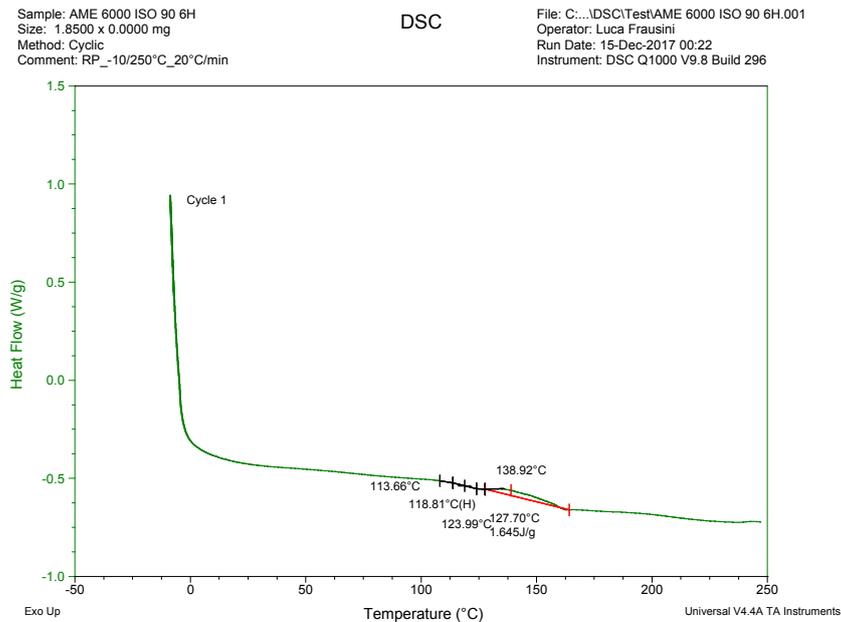


Figura 5.19: termogramma AME 6001 T-35 primo ciclo da -10 a 250°C, rate 20°C/min..

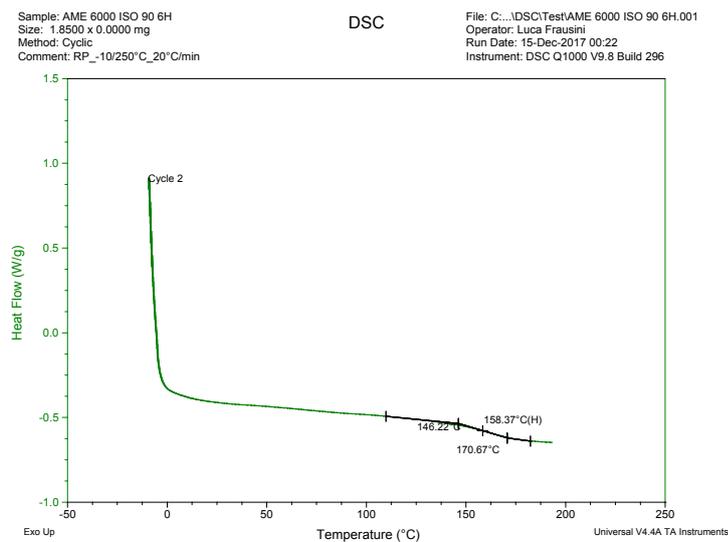


Figura 5.20: termogramma AME 6000 T-35 secondo ciclo da -10 a 200°C, rate 20°C/min.

L'entalpia di reticolazione massima determinata è di 403,2J/g.

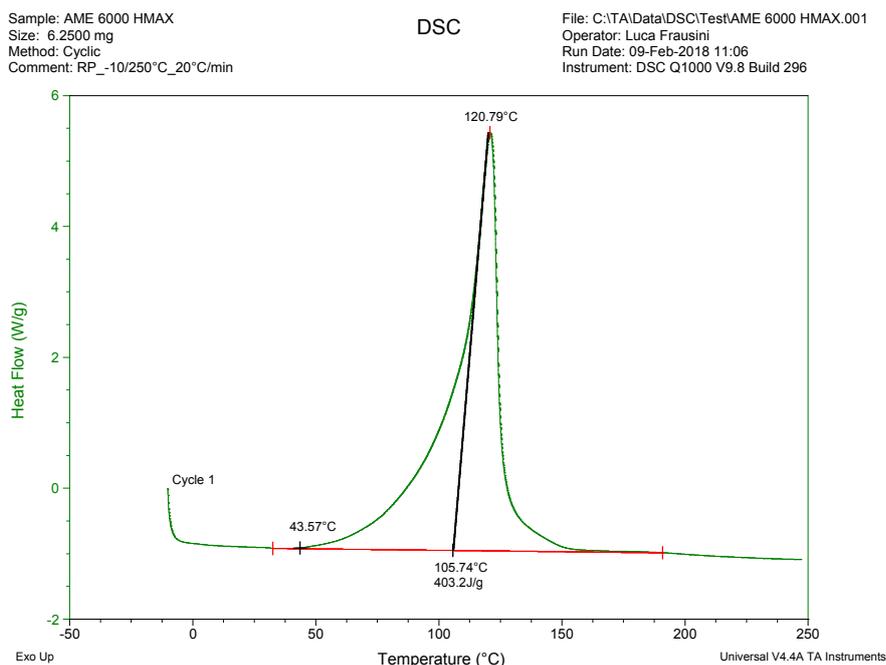


Figura 5.21: termogramma rappresentante la massima entalpia di reticolazione della resina AME 6000 T-35.

Sample	1 ^a SCANSIONE Da -10°C a 250°C rate 20°C/min			2 ^a SCANSIONE Da -10°C a 200°C rate 20°C/min	
	TG ONSET (°C)	TG MIDPOINT (°C)	Residual Enthalpy (J/g)	TG MAX ONSET (°C)	TG MAX MIDPOINT (°C)
AME 600° T-35	113,66	118,61	1,65	146,22	158,22

Tabella 5.3

5.1.4 Tessuti utilizzati

- *Tessuto Peel-ply*

Il tessuto distaccante utilizzato nel processo a vuoto è stato fornito da “Richmond Aereovac” ed è conosciuto come A100PS. Esso si presenta come un tessuto poroso di Nylon con una striscia rossa ogni 30 mm. Questo Peel-ply è in grado di resistere a temperature di cure intorno ai 180°C^[52].

- *Sacco per processo infusione sotto vuoto Elastomax 1000*

Per il processo sottovuoto è stato scelto un sacco fornito da “Richmond Aereovac”, conosciuto con il nome di Elastomax 1000. Questo film si

presenta di colore rosa ed è composto da Nylon modificato. La scelta di questo materiale è stata effettuata osservando la temperatura di lavorazione, poiché questo materiale deve resistere alle energie di reticolazione che si liberano nel processo di polimerizzazione. Dalla scheda tecnica si legge che l'Elastomax 1000 ha una temperatura di uso di 200°C.^[53]

- *Tessuto G135 nel processo con sacco sotto vuoto*

Questo film viene utilizzato per controllare il trasporto della resina nel processo con sacco per la formazione dei campioni e viene posto sopra il Peel-ply. Il materiale utilizzato è stato fornito da “Owens Corning” ed è siglato con il codice G-135. Esso è costituito da un'anima in fibra di vetro lavorata a maglia incollata tra due strati di chopped strand in vetro (Figura 5.22).^[55]

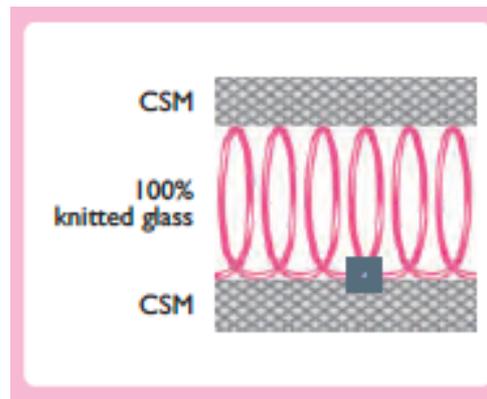


Figura 5.22: schema tessuto TDS G135.

- *Tessuto Airtechs Greenflow 75*

Airtechs Greenflow 75 è un mezzo di distribuzione di resina a basso profilo ad alte prestazioni progettato per favorire il flusso di resina durante il processo di infusione sotto vuoto. Essa è una rete a maglie larghe che viene posata al di sopra della seconda pelle, e sopra al peel ply. La funzione di questa rete è di migliorare la capacità di diffusione della resina che altrimenti sarebbe schiacciata fra il peel ply e la seconda pelle sotto l'azione del sacco del vuoto. La rete, tipica del metodo ad infusione sottovuoto, crea dei piccoli spazi vuoti attraverso i quali la resina si muove passando da una maglia della rete alla successiva.

Lo schema incrociato, stretto e poco profilato delle maglie del tessuto di infusione distribuisce un flusso controllato e prevedibile di resina su tutto il laminato in modo efficiente e con pochi scarti.^[55]

In Figura 5.23: sono ripotate le caratteristiche fisiche di questo tessuto.

Physical Properties	
Weight	2.89 oz/yd ²
Thickness	.030"
Material	Polypropylene
Color	Green
Configuration	Extruded (Rhombic)
Manufacturer	Airtech International
Manufacturer Part Number	Greenflow 75
Technical Properties	
Maximum Temperature Use	302°F
Melt Point	320°F

Figura 5.23: caratteristiche fisiche tessuto Airtechs Greenflow 75.

- *Tessuto B2000*
Questo tipo di tessuto è stato posto tra il Peel-Ply e il Airtechs Greenflow 75 allo scopo di facilitare il distacco tra questi due, una volta raffreddato il sistema. Esso è fornito da “Richmond Aereovac” ed è in polipropilene, con una temperatura massima di lavoro di 100°C ^[54].
- Pellicola in alluminio, spessa 11 micron, per riflettere la luce che attraversa il campione durante la polimerizzazione. Tale tecnica è stata utilizzata per implementare l’efficacia della polimerizzazione UV.

5.2 Strumentazione

5.2.1 Lampada UV

La lampada utilizzata in questo lavoro è stata fornita da Helios-Quarz ed è a bassa pressione drogata con ferro, composta da due moduli distinti, alimentatore e illuminatore, collegati attraverso un cavo a doppio isolamento con connettori polarizzati e sistema di chiusura stagno. L'alimentazione a circa 220 V e di 400 W di potenza, è munita di un timer con avvisatore acustico in modo da facilitare il controllo dei tempi di irraggiamento. La lampada copre un'area di circa 30-35 cm di lato con una intensità UV-A di 35mW/cm².

Lo spettro di tale strumentazione è raffigurato qui sotto (Figura 5.24), tuttavia grazie all'uso di un filtro posto nella parte frontale vengono tagliate le residue emissioni UV con lunghezza d'onda < 340 nm (Figura 5.25)^[56].

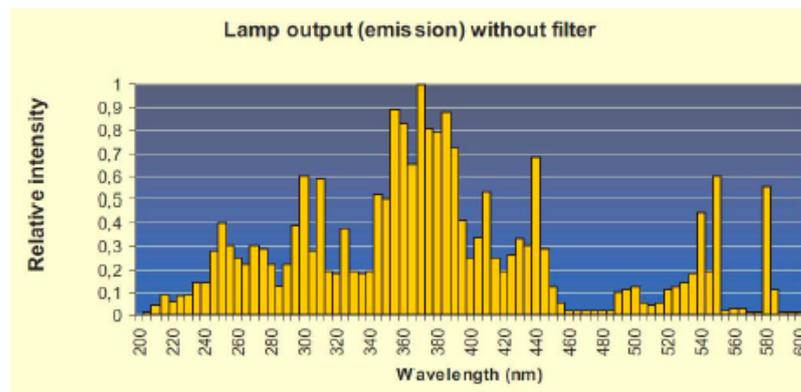


Figura 5.24: Spettro emissione lampada utilizzata.

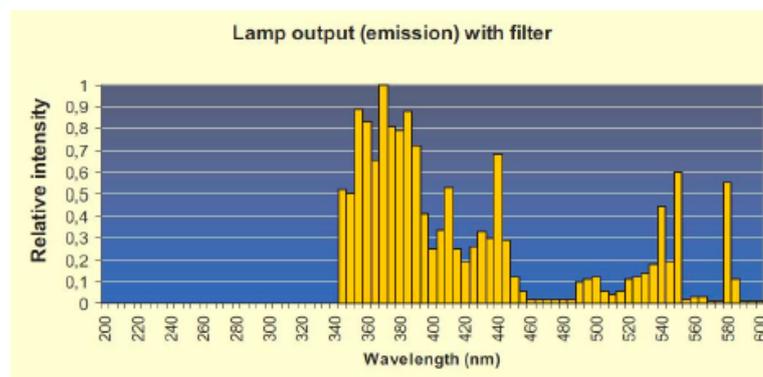


Figura 5.25: Spettro emissione lampada utilizzata con filtro.

5.2.2 DSC Q1000 V9.8 Build 296



Figura 5.26: DSC Q1000 V9.8 Build 296.

I DSC Q1000 è uno strumento adatto per la ricerca poiché possiede prestazioni ineguagliabili di stabilità, sensibilità e risoluzione di base. È una DSC innovativa e lo dimostra il fatto che è munita della funzione a “modulazione di temperatura” (MDSC). Lo strumento è raffigurato in Figura 5.21 ed è composto di:

- Autocampionatore a 50 posizioni e controllori di portata massica digitale composto da un disco rotante che il portacampioni e un braccio metallo che preleva il pan e lo posiziona all’interno della cella. Questo autocampionatore è munito anche della funzione scarico, che consiste nel gettare il pan in un apposito raccoglitore dopo aver effettuato l’analisi.



Figura 5.27: Rappresentazione autocampionatore.

- La cella Tzero™ che è progettata per le operazioni di riscaldamento e raffreddamento. Al suo interno le piattaforme su cui sono posizionati i pan, di riferimento e contenente il campione, sono sollevate e il sensore è costituito da un singolo pezzo di parete resistente e sottile, con una costante di risposta elevata, saldato al blocco di riscaldamento in argento. Questa cella è in grado di fornire una risposta del segnale più veloce, linee di base piatte, sensibilità e risoluzione superiori, oltre a una migliore

precisione dei dati. La termocoppia Tzero chromel è situata a metà a metà strada tra il campione e le piattaforme del sensore di riferimento. Le termocoppie ad area cromata sono invece saldate sul lato inferiore di ciascuna piattaforma del sensore.

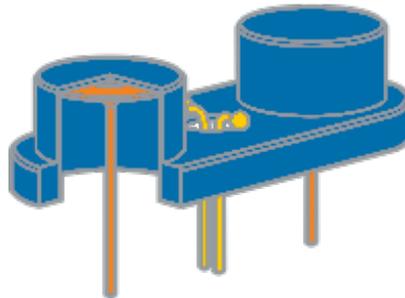


Figura 5.28: Schema cella TzeroTM.

- Un coperchio automatico costituito da due coperchi argentati e uno schermo termico a forma di cupola. Il coperchio automatico copre e scopre automaticamente la cella quando necessario.

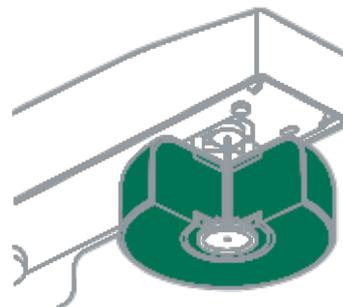


Figura 5.29: Schema coperchio automatico.

- Canne e anello di raffreddamento che comprende una serie di 54 barre al nichel ad alta conduttività disposte simmetricamente che collegano il forno d'argento con l'anello di raffreddamento.

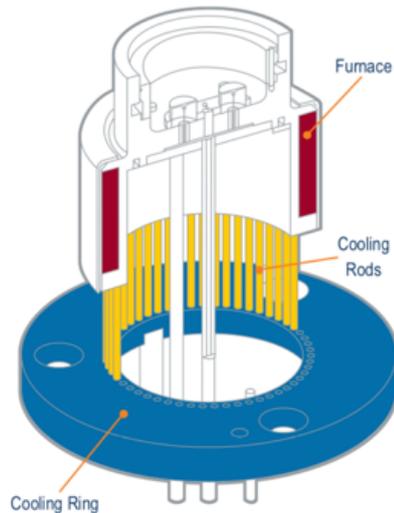


Figura 5.30: Schema sistema di raffreddamento.

- Il forno d'argento, che utilizza avvolgimenti PlatiniTM robusti e di lunga durata. I gas di spurgo vengono misurati con precisione dai regolatori di flusso di massa e riscaldati uniformemente fino alla temperatura della cella, prima dell'introduzione nella camera del campione.
- Portacampione che è costituito da due parti, il Pan su cui è posto il campione e il Lid che è il coperchio che chiude il Pan. Il sistema viene chiuso applicando una pressione con una pressa. Pan e Lid sono in alluminio.



Figura 5.31: A sinistra è rappresentato il Pan, a destra il Lid, tutti e due in alluminio.

- Sistema di raffreddamento refrigerato (RCS) che funziona da $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Figura 5.32: Schema DSC con il sistema di raffreddamento

- Linea per il trasferimento del gas inerte, l'azoto^[64].

5.2.3 Pressa elettromeccanica MTS Alliance RF/300

Per i test distruttivi si è utilizzata una pressa elettromeccanica MTS Alliance RF/300 accoppiata con un video estensometro Messphistik. Ciascuno strumento è pilotato via software, tramite due pc in rete.

Nella macchina di prova (Figura5.33) si distingue:

- la parte fissa,
- l'elemento mobile o attuatore,
- il meccanismo di movimento con velocità regolabile azionato da un motore elettrico,
- le pinze,
- il pannello di controllo.

Il carico viene trasmesso al provino dall'elemento mobile, su cui è montata una cella di carico di 300 kN, tramite le pinze e, in pratica, durante la prova viene controllato proprio lo spostamento della traversa.

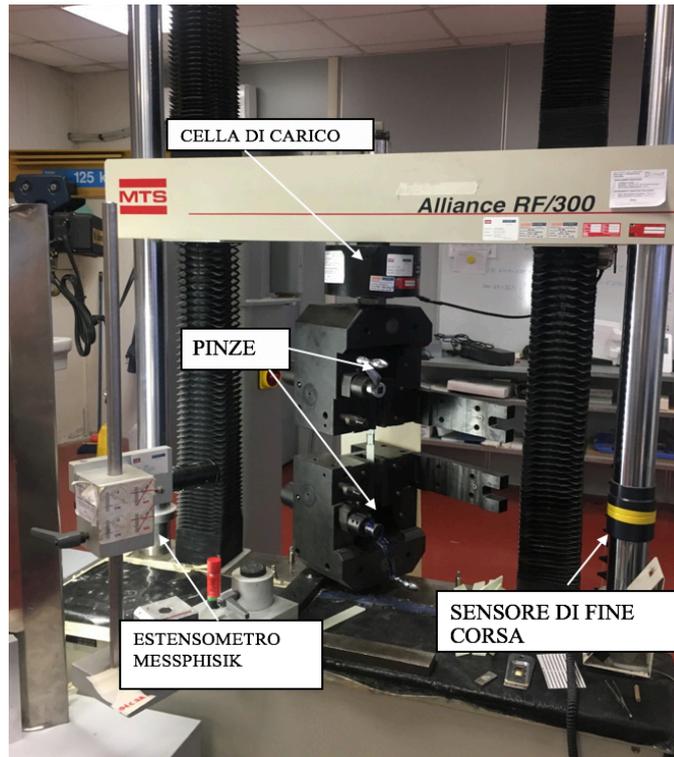


Figura 5.33: pressa elettromeccanica MTS Alliance RF/300.

Il Software che pilota la pressa, il “Testworks 4”, ha la funzione di registrare il segnale della cella di carico. Le dimensioni geometriche del provino vengono fornite a Testworks dall’utente, per cui il software calcola la tensione.

La deformazione è fornita dal software dell’estensometro, grazie al quale Testworks è in grado di tracciare la curva di tensione, ossia la deformazione di un provino sottoposto a trazione, flessione o taglio interlaminare.



Figura 5.34: Telecamera CCD.

Il software dell'estensometro calcola la deformazione analizzando il segnale della videocamera CCD. È necessario applicare dei target visivi sul provino come si vede in Figura 5.36 (si tratta di strisce adesive nere e bianche). La deformazione misurata è quella tra i due punti di intersezione tra il target e l'asse di misura (linea gialla in Figura 4.32), che può essere posizionato dall'utente.

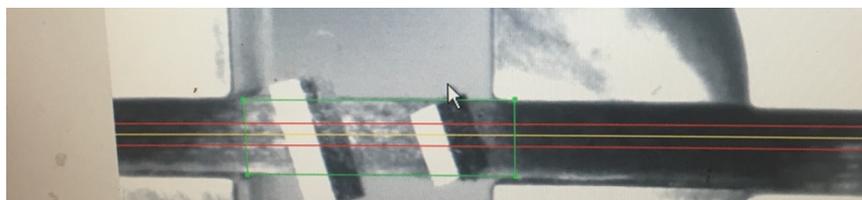


Figura 5.35: Rappresentazione, in giallo, dell'asse di misura.

I target vengono posizionati obliqui, con inclinazione di 2° - 5° rispetto all'asse del provini, per evitare problemi di risoluzione spaziale legati alla tecnologia CCD^[65].



Figura 5.36: target neri e bianchi posizionati in obliquo.

5.2.4 Altre strumentazioni utilizzate

Altre strumentazioni utilizzate in questo progetto di tesi sono qui sotto elencate:

- Forace per la carbonizzazione di campioni a 650°C al fine della analisi standard per la determinazione del contenuto dei costituenti del materiale composito (ASTM D3171-15).
- Fresatrice MDX 450 Roland DC utilizzata per ottenere i profili dei provini. Questo strumento è costituito da un moto di taglio (la fresa), montato su un albero portafresa che lavora asportando il materiale fino a ottenere il prodotto finito. Il modellatore tridimensionale MDX-540 è già equipaggiato con il mandrino ZS-540TY^[65]. Con questo strumento si è in grado di trasmettere la forma di un oggetto, realizzata con programmi come Autocad, al materiale.



Figura 5.36: Fresatrice MDX 450 Roland DC

- Bilancia analitica a 4 cifre decimali Mettler AT 200.
- Miscelatore RE 166 fornito da IKA-WERK.
- Misuratore di radiazioni ASSIcontrol PCE-UV34

5.3 Procedura

5.3.1 Analisi termiche: La calorimetria differenziale a scansione

La calorimetria differenziale a scansione, nota anche con l'acronimo DSC (dall'inglese differential scanning calorimetry) è una tecnica di analisi termica utilizzabile per misurare la temperatura e il flusso di calore associato alle transizioni che avvengono in un campione, le entalpie di fusione e di reticolazione, le transizioni vetrose e le cinetiche di cristallizzazione di materiali polimerici. Il principio di base di queste tecnica consiste nel ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata.

Prima di passare alla descrizione dello strumento bisogna definire cos'è il calore specifico, poiché da questa analisi si ottiene un grafico di temperatura in funzione del calore specifico.

La capacità termica (C_p) di un sistema è la quantità di calore necessaria per aumentare la sua temperatura di 1 °C. Di solito viene dato in unità di Joules / °C e può essere determinata sia dal flusso di calore che dalla velocità di riscaldamento. Il flusso di calore è la quantità di calore fornita per unità di tempo:

$$\text{flusso di calore} = \frac{\text{calore}}{\text{tempo}} = \frac{q}{t}$$

La velocità di riscaldamento rappresenta la velocità con cui la temperatura varia ed è data dalla seguente equazione:

$$\text{velocità di riscaldamento} = \frac{\Delta T}{t}$$

Combinando le due equazioni si ottiene la capacità termica:

$$C_p = \frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T}$$

Ciò significa che la capacità termica può essere individuata dividendo il flusso di calore per la velocità di riscaldamento. Se la C_p di un materiale è costante su un intervallo di temperatura, l'andamento del flusso di calore rispetto alla temperatura sarà una linea con pendenza zero come mostrato nella Figura 5.37.

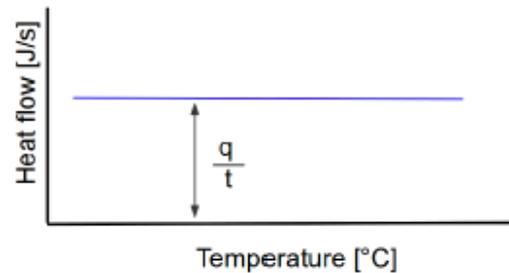


Figura 5.37: Andamento flusso di calore rispetto alla temperatura

Se la velocità di riscaldamento è costante, la distanza tra la linea e l'asse x è proporzionale alla capacità termica. Se il calore varia in funzione della temperatura, la capacità termica viene rilevata dalla pendenza.

Lo strumento per la calorimetria differenziale a scansione è costituito da due sedi all'interno di una camera di misura termostata; in queste due sedi sono posti due pans in alluminio, uno è quello di riferimento ed è vuoto l'altro contiene il campione precedentemente pesato.

Esistono due tipi di DSC, una a compensazione di potenza e l'altra flusso di calore- In un sistema DSC a flusso di calore il campione e il riferimento vengono riscaldati alla stessa velocità da una singola fonte di riscaldamento come mostrato nella Figura 5.38. La differenza di temperatura tra i pans viene registrata e convertita in una differenza di potenza. Questa differenza di potenza dà la differenza nel flusso di calore.

$$\Delta P = \frac{\Delta Q}{dt}$$

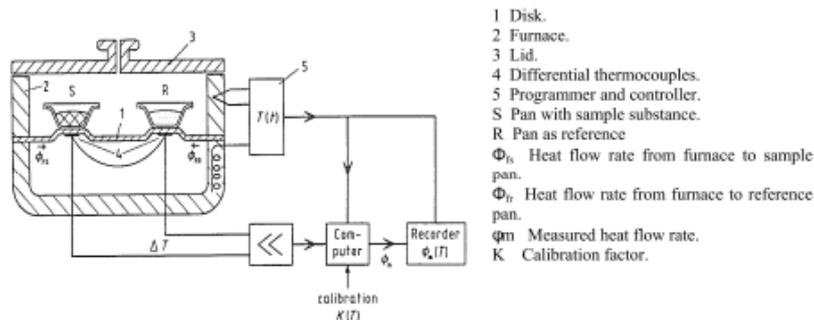


Figura 5.38: schema DSC a flusso di calore

Nella tecnologia a compensazione di potenza il campione e il riferimento sono riscaldati separatamente, rappresentata in Figura 5.39, la temperatura viene monitorata per mezzo di termocoppie collegate alla piattaforma del disco e si fa in modo che la temperatura tra le due sedi sia uguale. A seguito di cambiamenti si forniscono diverse quantità di calore, misurando la differenza di calore tra le due sedi per mantenere la stessa temperatura.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D}$$

Dove $\frac{dq}{dt}$ è la differenza di calore, T è la temperatura e R_D è la resistenza della piattaforma su cui si collegano le termocoppie.

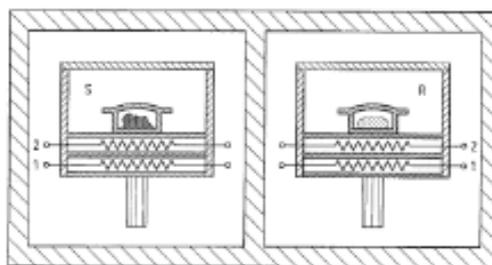


Figura 5.39: schema DSC a compensazione di potenza

Come già accennato grazie alla DSC si possono ottenere diverse informazioni utili per caratterizzare il materiale sottoposto ad analisi come;

- capacità termica,
- temperatura di transizione vetrosa,
- calore di fusione,

- stabilità termica,
- velocità di reticolazione,
- durata dei prodotti,
- cinetica delle transizioni,
- calore di fusione,
- potenziale esplosivo,
- cristallinità percentuale,
- grado di reticolazione,
- calore di cristallizzazione,
- calore di reazione.

Se si usa il DSC quello che si ottiene è il seguente grafico flusso di calore in funzione della temperatura (Figura 5.40) [66][67].

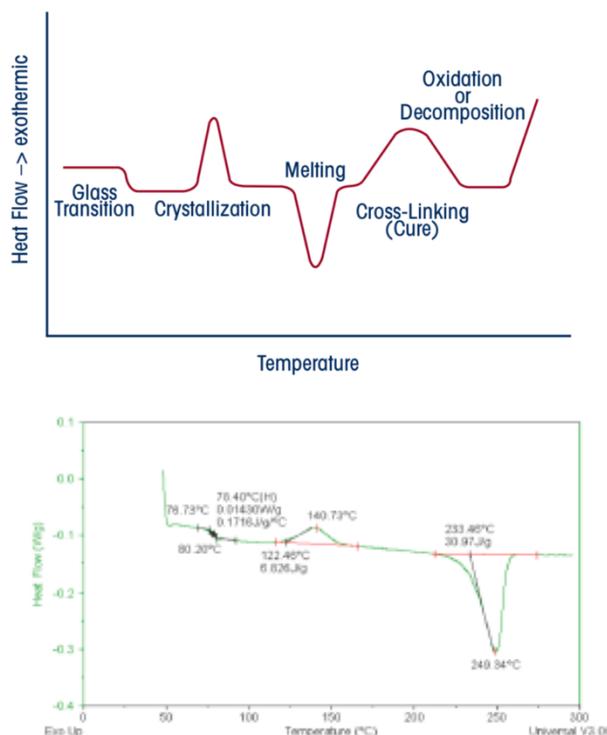


Figura 5.40: andamento DSC flusso di calore in funzione della temperatura.

Il primo salto che si ha è la temperatura di transizione vetrosa, ossia la temperatura necessaria a sbloccare i moti rotazionali delle molecole che mi rappresenta il passaggio dallo stato vetroso a gommoso. Se la molecola possiede determinate caratteristiche, una volta raggiunta la temperatura, essa può cristallizzare e ciò viene

notato dal picco esotermico di cristallizzazione; l'area sottesa al picco corrisponde all'entalpia di cristallizzazione. Continuando con l'aumentare della temperatura si raggiunge la temperatura di fusione, dove la fase cristallina precedente formata viene fusa. Se il materiale viene riscaldato partendo da una fase amorfa avremo che l'entalpia di fusione corrisponde all'entalpia di reticolazione.

Ad elevati valori di temperatura può capitare che l'energia è talmente elevata che è in grado di attivare dei gruppi funzionali e quindi di dare reazioni come le reticolazioni che avvengono nei materiali termoindurenti. Tale processo è un processo esotermico e viene visto nel grafico come un picco di cui l'area sottesa, rappresenta l'entalpia di reticolazione.

5.3.1.1 La calorimetria a scansione differenziale nello studio del processo di cura

Un materiale termoindurente non possiede le caratteristiche atte alla cristallizzazione e perciò nel grafico flusso di calore / temperatura non avremo né il picco di cristallizzazione né quello di fusione, quindi i valori a cui faremo riferimento, e che saranno utili per la valutazione dei laminati saranno la temperatura di transizione (T_g), e il grado di polimerizzazione (Figura 5.41).

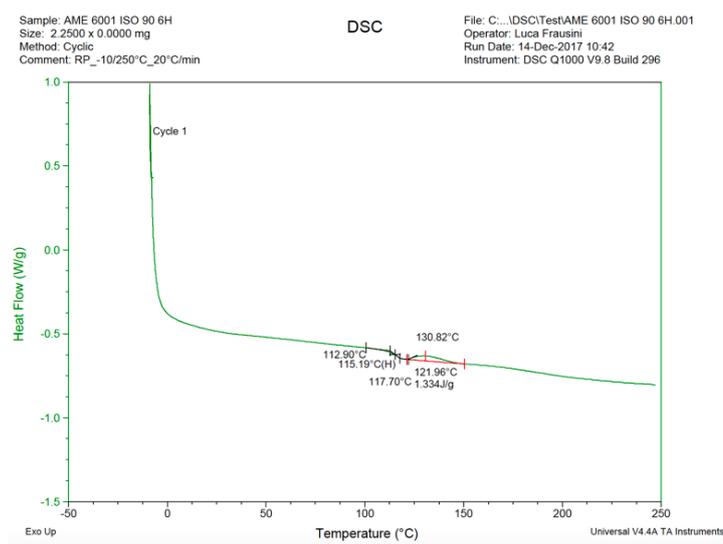


Figura 5.41: Esempio di un termogramma DSC di una resina Vinilestere

Per analizzare il grado di reticolazione massimo di una resina, temperatura alla quale inizia e cessa la trasformazione esotermica, la temperatura del picco

esotermico e la variazione di entalpia, si esegue una analisi partendo dalla resina allo stato liquido; il risultato è mostrato in Figura 5.42.

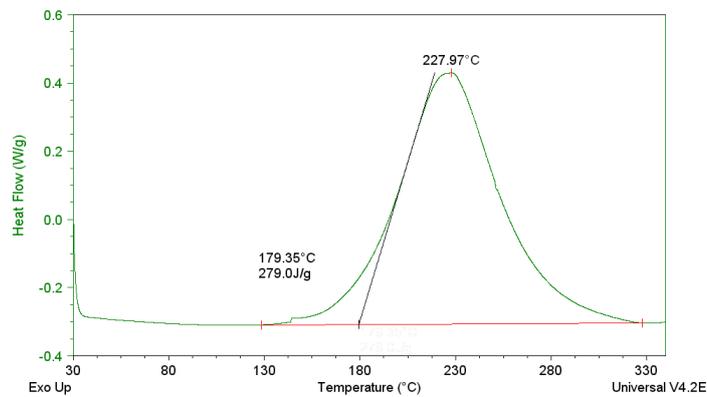


Figura 5.42: Termogramma DSC rappresentante l'entalpia massima di reticolazione di una vinilestere

Il grado di cura (D_c) o la frazione reagita (α) possono essere determinate dal calore totale (ΔH_T) della reazione di cura e dal calore residuo di reazione (ΔH_R) del materiale parzialmente polimerizzato. Infatti D_c può essere calcolato da esperimenti in dinamico al DSC come segue:

$$D_c = \left[\frac{\Delta H_T - \Delta H_R}{\Delta H_T} \right] * 100$$

Per ottenere il grafico del grado di conversione in funzione del tempo a varie temperature, molto usato nello studio dei cicli di cura e della processabilità, è necessario effettuare una serie di esperimenti isotermi seguiti da scansioni in dinamico per ottenere il calore residuo di reazione. Infatti il calore totale di reazione viene poi calcolato come segue:

il calore totale di reazione viene poi calcolato come segue:

$$\Delta H_T = \Delta H_{iso} + \Delta H_R$$

dove ΔH_{iso} è l'area sottesa dal termogramma ricavato dall'esperimento isoterma (Figura 5.43).

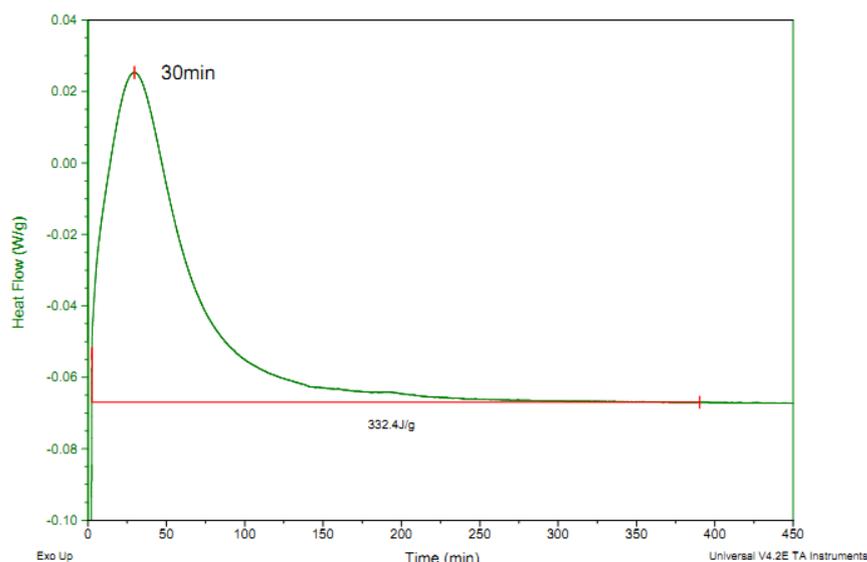


Figura 5.43: Termogramma DSC ricavato dall'esperienza in isoterma, infatti si ha calore specifico in funzione del tempo.

Una volta determinati il calore totale e parziale di reazione rispetto al tempo per ogni isoterma, si può calcolare il grado di conversione^{[66][67]}:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{iso}}{\Delta H_T}$$

5.3.1.2 DSC a modulazione di temperatura

L'analisi termica prevede condizioni isoterme o un cambiamento di temperatura costante su tutto l'intervallo di misura. In queste condizioni spesso l'interpretazione di alcune trasformazioni o la quantificazione di alcuni processi, e dell'energia in essi coinvolta, risulta complessa e talvolta impossibile.

Per ovviare a queste limitazioni, un aiuto viene offerto dalle tecniche di analisi termica cui, sovrapposto al classico profilo di temperatura, viene applicata una variazione in funzione del tempo, detta modulazione. La differenza fondamentale tra la classica tecnica DSC e MDSC sta nell'applicazione di un profilo di temperatura modulato sovrapposto alla semplice variazione lineare della temperatura (Figura 5.44), con conseguente continua variazione della Velocità di riscaldamento istantanea.

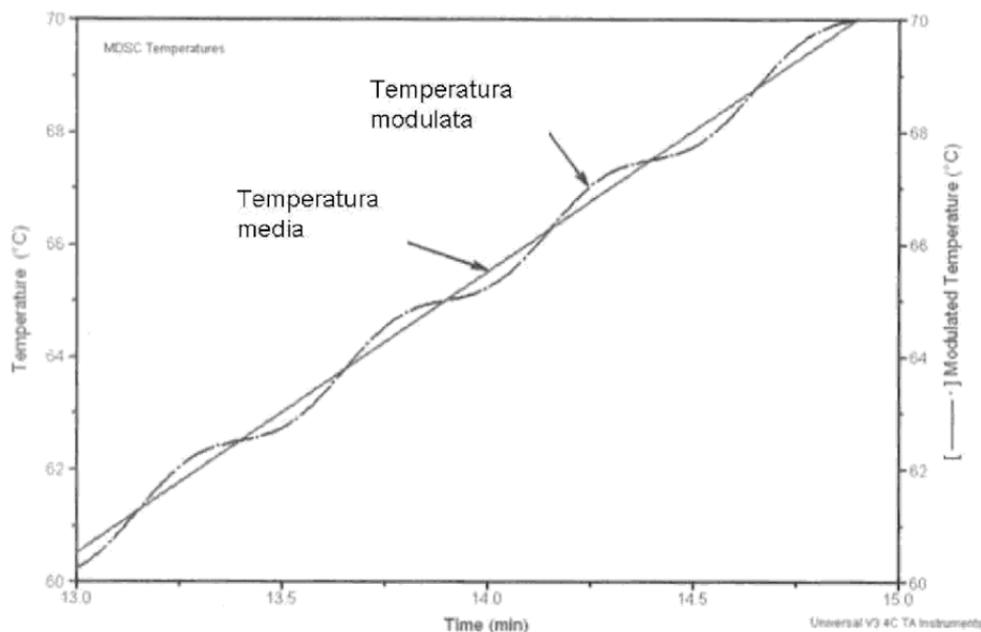


Figura 5.44: Termogramma ideale di una DSC a modulazione di temperatura

Questo permette di identificare il contributo al flusso di calore dato dai fenomeni che sono funzione della variazione di velocità di riscaldamento (segnale reversing- primo termine dell'equazione sotto riportata) e quindi del calore specifico C_p . Per differenza tra il flusso di calore totale (relativo al riscaldamento con velocità costante) e quello "reversing" si può separare il contributo dato da quei fenomeni che sono funzione del calore specifico (segnale "non reversing"- secondo termine dell'equazione riportata):

$$\frac{dH}{dt} = C_p \left(\frac{dT}{dt} \right) + f(T, t)$$

In termini pratici tale separazione di segnali significa poter facilmente distinguere i processi che normalmente avvengono nello stesso intervallo di temperatura, ad esempio le transizione vetrose e le fusioni sono tipicamente funzioni del C_p e della velocità di riscaldamento o raffreddamento, mentre le cristallizzazioni, le reticolazioni sono processi cinetici per lo più indipendenti dalla velocità di modifica della temperatura.^[68]

5.3.1.3 Metodo delle prove standard per le temperature di transizione e le entalpie di fusione mediante calorimetria a scansione differenziale (ASTM D3418-15)

Questo metodo di prova consiste nel riscaldare o raffreddare il materiale di prova ad una velocità controllata, sotto un gas di spurgo specificato (azoto) anch'esso a portata controllata, monitorando continuamente la differenza di calore tra un materiale di riferimento e un materiale di prova causati da cambiamenti di energia nel materiale. Una transizione è contrassegnata dall'assorbimento o rilascio di energia da parte del campione che si può manifestare con un picco endotermico o esotermico o spostamento basale nella curva di riscaldamento o raffreddamento.

Lo strumento è stato calibrato secondo la norma ASTM 968-02 (2014) prima di applicare la seguente procedura di analisi. Tale metodo costa di due cicli di temperatura, il primo ci consente di terminare la temperatura di transizione vetrosa e l'entalpia di reticolazione, il secondo ci fornisce il valore della massima temperatura di transizione vetrosa del materiale.

E' bene precisare che l'analisi deve essere condotta utilizzando azoto come gas di spurgo con la stessa portata utilizzata nella calibrazione inoltre i campioni, pesati e posti nei pan, devono avere una massa di circa 5 mg con una precisione di 610 µg.

Durante l'analisi si deve garantire il contatto termico tra il campione e il pan per ottenere risultati riproducibili. Il pan deve essere chiuso con un lid per assicurare un buon trasferimento di calore.

Utilizzando una bilancia vengono pesati pan e lid e poi il campione. Quest'ultimo viene inserito nel pan e coperto con il lid, infine si esercita una pressione con una pressa per chiudere il sistema.

Fasi primo ciclo

- 1) Il campione, posto nella macchina, viene raffreddato a -10°C (50°C al di sotto della temperatura di cristallizzazione^[69]) e viene mantenuta questa temperatura in isoterma per 5 minuti.

- 2) Si riscalda da -10°C alla velocità di $20^{\circ}\text{C} / \text{min}$ fino ad arrivare a 250°C e si registra la curva di riscaldamento la quale verrà utilizzata per determinare le temperature di transizione ($T_{g\text{onset}}$, $T_{g\text{midpoint}}$, $T_{g\text{end}}$) e le entalpie di reticolazione.

Fase di raffreddamento

Una volta che lo strumento arriva a 250°C il sistema viene raffreddato a -10°C con una velocità di $30^{\circ}\text{C}\text{-min}$. E' importante ridurre al minimo il tempo di esposizione a temperature elevate per evitare la sublimazione o la decomposizione del materiale^[4].

Fase secondo ciclo

- 1) Si riscalda da -10°C alla velocità di $20^{\circ}\text{C} / \text{min}$ fino ad arrivare a 250°C e si registra la curva di riscaldamento la quale verrà utilizzata per determinare le temperature di transizione massima ($T_{g\text{onset}}$, $T_{g\text{midpoint}}$, $T_{g\text{end}}$) per quel determinato tipo di resina. La T_g che si ottiene rappresenta la massima temperatura ottenuta una volta che il materiale ha reticolato completamente ed è caratteristica per quella tipologia di resina. In questa fase non si ha entalpia di reticolazione poiché si presume che sia stata consumata nel primo ciclo.

Nei laminati reticolati con fotoiniziatori UV è stata eseguita la DSC a modulazione di temperatura, in questo caso la calibrazione è stata eseguita seguendo la procedura riportata sulla guida "TA instruments" e le analisi sono state condotte eseguendo solo il primo ciclo.

Fasi primo ciclo

- 1) Il campione, posto nella macchina, viene raffreddato a -10°C (50°C al di sotto della temperatura di cristallizzazione^[69]) e viene mantenuta questa temperatura in isoterma per 5 minuti.
- 2) Si riscalda da -10°C alla velocità di $1^{\circ}\text{C} / \text{min}$ fino ad arrivare a 250°C e si registra la curva di riscaldamento la quale verrà utilizzata per determinare le temperature di transizione massima ($T_{g\text{onset}}$, $T_{g\text{midpoint}}$, $T_{g\text{end}}$) e l'entalpia

di reticolazione in due curve separate poiché si separano i processi reversibili da quelli irreversibili.

Il secondo ciclo è stato eseguito utilizzando l'analisi DSC standard poiché non si hanno fenomeni irreversibili quali l'entalpia e quindi non aveva senso eseguire tale procedura in MDSC.

5.3.2 Analisi standard per la determinazione della Densità e del peso specifico di materie plastiche (ASTM D 792-13)

Questo metodo di prova descrive la procedura per determinare la densità relativa (peso specifico) e la densità delle materie plastiche in varie forme, tra cui i laminati.

Il peso specifico o la densità di un solido sono proprietà che vengono convenientemente misurate per identificare un materiale, per seguire cambiamenti fisici in un campione, per indicare il grado di uniformità tra diverse unità di campionamento o campioni, o per indicare la densità media di un oggetto di grandi dimensioni.

La densità relativa rappresenta il rapporto tra la massa di un dato volume di materiale a 23 ° C e la massa dello stesso volume pesato in acqua distillata o demineralizzata alla stessa temperatura (Kg/m^3).^[70]

La procedura che si applica per determinare tale grandezza è la seguente:

- 1) Si misura la temperatura del campione in aria che deve essere $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.
- 2) Si posa il campione sulla bilancia e lo si pesa in aria l'approssimazione di 0,1 mg per campioni di massa da 1 a 10 g e densità inferiori a 1,00 g / cm³.
- 3) Si pone una vasca con acqua distillata all'interno della bilancia, la si stira, e si attacca un filo sottile e sufficientemente lungo che parte da un gancio, posto sopra la bilancia, e arriva alla vasca di immersione.
- 4) Si lega il campione al filo in modo che sia sospeso per circa 25 mm sopra il recipiente.
- 5) Immergere completamente il campione sospeso in acqua ad una temperatura di $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Il campione non deve toccare nel il fondo ne le pareti della vasca, la massa che si legge nello la Bilancia viene registrata.

Il peso specifico (gr) si calcola applicando la seguente formula:

$$Sp(23^{\circ}C) = \frac{a}{a + w - b}$$

a= massa apparente del campione in aria

b= massa del campione totalmente immerso in acqua

w= massa del filo parzialmente immerso.

La densità si ricava moltiplicando il peso specifico per la densità dell'acqua a 23°C^[70]:

$$\text{Densità} = Sp * 997,5m^3$$

5.3.3 Analisi standard per la determinazione del contenuto dei costituenti del materiale composito (ASTM D3171-15)

L'analisi dei costituenti dei materiali compositi è stata effettuata rimuovendo fisicamente la matrice per carbonizzazione mediante la procedura qui sotto spiegata, lasciando sostanzialmente inalterato il rinforzo e consentendo quindi il calcolo del contenuto di rinforzo o matrice (in base al peso o al volume) e il volume di vuoti percentuali.

Grazie all'utilizzo di una bilancia analitica viene pesato il crogiolo porta campioni, e poi l'analita.

Il campione viene posizionato all'interno del porta campioni e posto in una fornace capace di mantenere una temperatura in cui la matrice polimerica viene rimossa, ma il rinforzo non viene modificato. In genere la temperatura è di 650°C (600±30°C^[71]).

La combustione termina quando tutta la matrice viene bruciata e sul crogiolo rimane soltanto il materiale di rinforzo. A questo punto il tutto è stato tolto dalla fornace, lasciato raffreddare e poi pesato.

Il calcolo del contenuto dei costituenti avviene nel seguente modo:

- Contenuto del rinforzo in percentuale in peso:

$$W_r = \frac{M_f}{M_i} \times 100$$

M_f = massa finale del campione (g).

M_i = massa iniziale del campione (g).

- Contenuto del rinforzo in percentuale su volume:

$$V_r = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \times \frac{\rho_c}{\rho_r}$$

Dove ρ_c è la densità del rinforzo (g/cm^3) e ρ_r è la densità del campione (g/cm^3).

- Contenuto della matrice in percentuale in peso:

$$W_m = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100$$

- Contenuto della matrice in percentuale su volume:

$$V_m = \frac{M_f}{M_i} \times 100 \times \frac{\rho_c}{\rho_m}$$

Dove ρ_m è la densità della matrice (g/cm^3).

- Contenuto di volume vuoto in percentuale^[71]:

$$V_v = 100 - (V_r - V_m)$$

5.3.4. Analisi standard per determinare il contenuto di vuoto di rinforzi plastici (ASTM D2734)

Il contenuto di vuoto di un composito può influire significativamente su alcune delle sue proprietà meccaniche. Contenuti di vuoti più alti di solito significano minore resistenza alla fatica, maggiore suscettibilità alla penetrazione dell'acqua e agli agenti atmosferici e maggiore variazione o dispersione delle proprietà di

resistenza. La conoscenza del contenuto vuoto è utile per la determinazione della qualità dei materiali compositi.

In questo metodo vengono misurate separatamente la densità della resina, del rinforzo e del composito. A questo punto si determina il contenuto di resina e si calcola la densità composita teorica. Tale valore viene confrontato con la densità composita misurata e la differenza indica il contenuto di vuoto.

Un buon composito può avere un vuoto dell'1% o meno, mentre un composito mal fatto può avere un contenuto nullo molto più alto. I valori finiti inferiori all'1% indicano che il laminato è di qualità.

I vuoti sono stati determinati nel seguente modo:

- Si determina la densità della resina nel composito utilizzando il metodo descritto nel paragrafo 4,2 di questo capitolo (ASTM D 792-13).
- Si determina la densità della resina; in genere questa per il vetro E è di 2,53-2,59 g/cm³ e per il vetro S è di 2,46-2,49 g/cm³. In alternativa la densità si potrebbe determinare con la procedura descritta nel paragrafo 4,2 di questo capitolo (ASTM D 792-13).
- Si determina la percentuale in peso di resina (Vedi paragrafo 4.2).
- Si applica la seguente formula per determinare la densità teorica del composito:

$$T_d = \frac{100}{\frac{R}{D} + \frac{r}{d}}$$

Dove:

R= Percentuale di resina nel composito.

D= densità della resina.

r= percentuale di rinforzo nel composito.

d= densità del rinforzo.

- Si determina il numero di vuoti con la formula:

$$V = \frac{100 - (T_d - M_d)}{T_d}$$

M_d = densità del composito.^[72]

5.3.5 Analisi sulle proprietà meccaniche dei materiali

5.3.5.1 La prova di resistenza alla trazione (ASTM D3039-14)

Questo metodo di prova è progettato per ottenere dati relativi alle proprietà di trazione del materiale composito. I fattori che influenzano la risposta a trazione e che, pertanto, è utile riportare, sono i seguenti:

- Materiale.
- Metodi di preparazione del materiale e lay-up.
- Sequenza di laminazione del campione.
- Il contenuto di vuoti.
- La percentuale di rinforzo sul volume totale.
- La preparazione del provino.
- Le condizioni del provino.
- L'ambiente di test.
- L'allineamento e il fissaggio del provino.
- La velocità di test.
- L'andamento della temperatura durante la prova.

Le proprietà che possono essere ottenute da questo metodo di prova sono le seguenti:

- Resistenza a trazione.
- Carico di rottura.
- Modulo di elasticità.
- Coefficiente di Poisson.

Tale prova consiste nel prelevare un provino, realizzato tagliando una sottile striscia di materiale avente sezione trasversale rettangolare costante, è montarlo tra gli

afferraggi di un'apparecchiatura per test meccanici e caricato monoassialmente, mentre si registrano la forza applicata e le deformazioni. La tensione di rottura del materiale può essere determinata a partire dalla forza massima registrata in corrispondenza della rottura del campione. Se la prova è monitorata montando sul campione un estensimetro bidirezionale od uno strain gage (sensore per la misura di deformazioni statiche e dinamiche che si applica alla superficie di corpi sottoposti a carico), si può determinare la risposta sforzo- deformazione a trazione, da cui si ricavano a loro volta la deformazione a rottura, il modulo di elasticità e il coefficiente di Poisson.

Strumenti

Una fase molto importante della prova è la determinazione delle dimensioni del provino. Si utilizzano una riga graduata per misurarne la lunghezza, un calibro centesimale per la larghezza e un micrometro Palmer per lo spessore. La precisione degli strumenti deve essere idonea per la lettura entro della larghezza e spessore del provino.

La macchina di prova deve soddisfare i seguenti requisiti:

- Una testa stazionaria e una testa mobile.
- Il meccanismo di azionamento deve essere in grado di impartire alla testa mobile una velocità di spostamento controllata rispetto alla testa fissa.
- Deve essere presente un indicatore della forza totale applicata sul provino: questo dispositivo deve essere esente da ritardi inerziali e deve indicare la forza nell'intervallo d'interesse con una precisione del rispetto al valore indicato.
- Ogni testa della macchina di prova deve possedere un sistema di afferraggio per trattenere il provino in modo che la direzione di carico coincida con l'asse longitudinale del provino. Gli afferraggi devono applicare sufficiente pressione laterale da prevenire lo slittamento tra la superficie di presa e il provino. Se il provino è munito di tab, ovvero di zone riportate sul provino e destinate a

migliorare la presa degli afferraggi, questi devono eccedere la lunghezza del tab stesso di 10-15mm.

Se sono necessari dati sforzo-deformazione, questi devono essere determinati mediante un trasduttore di sforzo o strain gage. Bisogna porre attenzione nell'attaccare il dispositivo indicatore al provino senza danneggiare la superficie del campione. Se deve essere determinato il coefficiente di Poisson, il provino deve essere dotato di strumenti per misurare la deformazione in entrambe le direzioni longitudinali e laterali.

Specifiche e numero dei provini

Le linee guida per quanto riguarda le misure geometriche dei provini sono riportate nella Figura 5.45.

Parameter	Requirement
Coupon Requirements:	
shape	constant rectangular cross-section
minimum length	gripping + 2 times width + gage length
specimen width	as needed ^A
specimen width tolerance	±1 % of width
specimen thickness	as needed
specimen thickness tolerance	±4 % of thickness
specimen flatness	flat with light finger pressure
Tab Requirements (if used):	
tab material	as needed
fiber orientation (composite tabs)	as needed
tab thickness	as needed
tab thickness variation between	±1 % tab thickness
tabs	
tab bevel angle	5 to 90°, inclusive
tab step at bevel to specimen	feathered without damaging specimen

Figura 5.45: requisiti geometrici del provino.

Fiber Orientation	Width, mm [in.]	Overall Length, mm [in.]	Thickness, mm [in.]	Tab Length, mm [in.]	Tab Thickness, mm [in.]	Tab Bevel Angle, °
0° unidirectional	15 [0.5]	250 [10.0]	1.0 [0.040]	56 [2.25]	1.5 [0.062]	7 or 90
90° unidirectional	25 [1.0]	175 [7.0]	2.0 [0.080]	25 [1.0]	1.5 [0.062]	90
balanced and symmetric	25 [1.0]	250 [10.0]	2.5 [0.100]	emery cloth	—	—
random-discontinuous	25 [1.0]	250 [10.0]	2.5 [0.100]	emery cloth	—	—

Figura 5.46: raccomandazioni geomteriche del provino

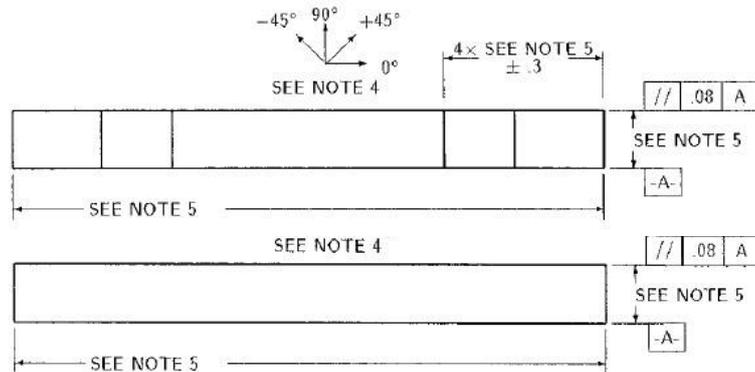


Figura 5.47: disegni del provino.

In generale la norma ASTM D3039 suggerisce di utilizzare provini di dimensioni pari a 250 mm × 15 mm per laminati uniassiali e a 250 mm × 25 mm per altri tipi di laminati. Alle estremità dei provini ottenuti è necessario applicare talloni (tabs) in fibra di vetro, alluminio o altri materiali, per evitare che il laminato venga danneggiato dagli afferraggi della macchina durante la prova.

Procedura e parametri di prova

La velocità di prova deve essere scelta in modo che risulti una velocità di deformazione quasi costante nella sezione del gage. Inoltre la velocità di deformazione deve essere scelta in modo tale da produrre la rottura del provino entro 1-10 minuti, in genere è utilizzata una velocità 2 mm/min. Per quanto riguarda la frequenza di registrazione dei dati della prova sono raccomandati una frequenza di campionamento da 2 a 3 dati al secondo ed un minimo di 100 dati per ogni prova.

La procedura di prova prevede i seguenti passaggi:

- Collegare tramite incollaggio lo strain gage al provino nella mezzaria dello stesso.
- Collegare tramite stagnatura la strumentazione di registrazione per i trasduttori sul provino.
- Posizionare il campione tra gli afferraggi della macchina di prova, avendo cura di allineare l'asse longitudinale del campione con la direzione di prova.
- Serrare gli afferraggi, registrando la pressione applicata.
- Posizionare e ancorare sul fianco del provino l'estensometro collegato alla strumentazione di registrazione.
- Annotare il metodo utilizzato per determinare la rottura iniziale (visivo, emissione acustica, ecc) registrando la forza massima, la forza di rottura e la deformazione, il più vicino possibile al momento della rottura.
- Annotare la posizione e le modalità con cui avviene la rottura, scegliendo, se possibile, una descrizione il più standard possibile utilizzando i codici riportati in Figura 5.48.

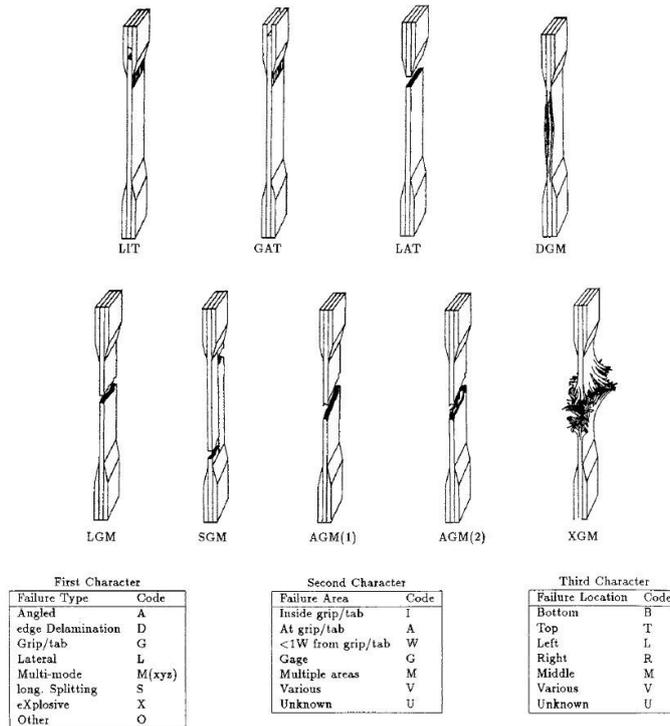


Figura 5.48: Codici di identificazione della rottura.

Elaborazione dei dati sperimentali

La fase di analisi dei dati parte dal calcolo del carico di rottura:

$$F^{tu} = \frac{p^{\max}}{A}$$

F^{tu} = carico di rottura (MPa).

p^{\max} = forza massima prima della rottura (N).

A = area della sezione trasversale (mm²).

Per quanto riguarda la resistenza a trazione, la sollecitazione di trazione in ciascun punto richiesto può essere determinata usando la seguente equazione:

$$\sigma_i = \frac{P_i}{A}$$

P_i = forza applicata all' i – esimo punto (N).

σ_i = carico di trazione nel punto i – esimo (MPa).

Se la risposta del materiale è stata registrata con un estensometro, deve essere determinata la deformazione di trazione dall'indicazione di spostamento in ogni punto desiderato utilizzando la seguente formula:

$$\varepsilon_i = \frac{\delta_i}{L_g}$$

Dove:

ε_i = deformazione di trazione nel punto i – esimo.

δ_i = spostamento dell'estensometro nel punto i – esimo (mm).

L_g = base di misurazione dell'estensometro in (mm).

Per quanto riguarda il modulo elastico, si utilizza la formula qui sotto riportata:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}$$

E = modulo elastico in GPa.

$\Delta\sigma$ = differenza di tensione tra due punti in MPa.

$\Delta\varepsilon$ = differenza di deformazione tra due punti.

Nella figura 5.49, qui sotto riportata, è mostrato un generico andamento della curva sforzo/ deformazione, da cui si ricavano i dati per il calcolo del modulo elastico.

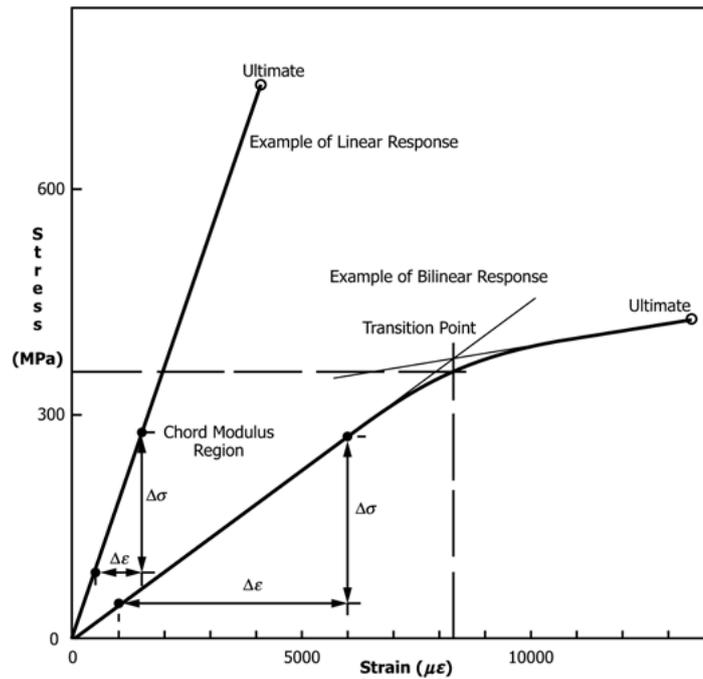


Figura 5.49: Curva sforzo/ deformazione.

Per il calcolo del coefficiente di Poisson, si può determinare (graficamente o altro) la deformazione trasversale (misurata perpendicolarmente alla forza applicata), ϵ_t , e la deformazione longitudinale (misurata parallelamente alla forza applicata), ϵ_l .

$$\nu = -\frac{\Delta\epsilon_t}{\Delta\epsilon_l}$$

ν = coefficiente di Poisson.

$\Delta\epsilon_t$ = differenza di deformazione trasversale tra due punti.

$\Delta\epsilon_l$ = differenza di deformazione longitudinale tra due punti.

Il coefficiente di Poisson si valuta tramite 5 con tre cifre significative. Deve essere riportato anche l'intervallo di deformazione utilizzato^[73].

5.3.5.2 Metodo di prova standard per la determinazione delle proprietà di compressione dei materiali compositi a matrice polimerica utilizzando un dispositivo per i test a compressione combinata (CLC) (ASTM D6641-16)

Questo metodo determina la forza e la rigidità alla compressione di un materiale a matrice polimerica, mediante un carico combinato a compressione (CLC).

L'analisi consiste nell'utilizzare un dispositivo di prova, come quello mostrato in Figura 5.50, il CLC, per analizzare un provino rettangolare rappresentato schematicamente in Figura 5.51. Questo dispositivo è inserito tra due piastre piane della macchina, vista per le prove di trazione, questa volta caricata in compressione. Le proprietà composite che possono essere ottenute da questo metodo di prova includono:

- Forza di compressione finale,
- Deformazione estrema di compressione,
- Modulo di elasticità compressiva .

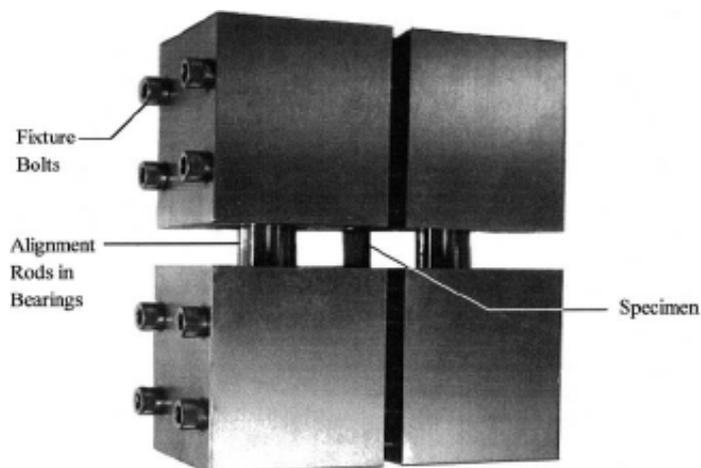


Figura 5.50: fotografia del carico combinato a compressione (CLC).

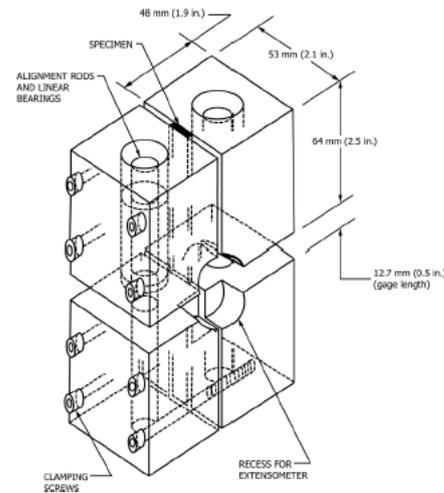


Figura 3.16: dimensioni di un tipico dispositivo di prova a compressione combinata (CLC).

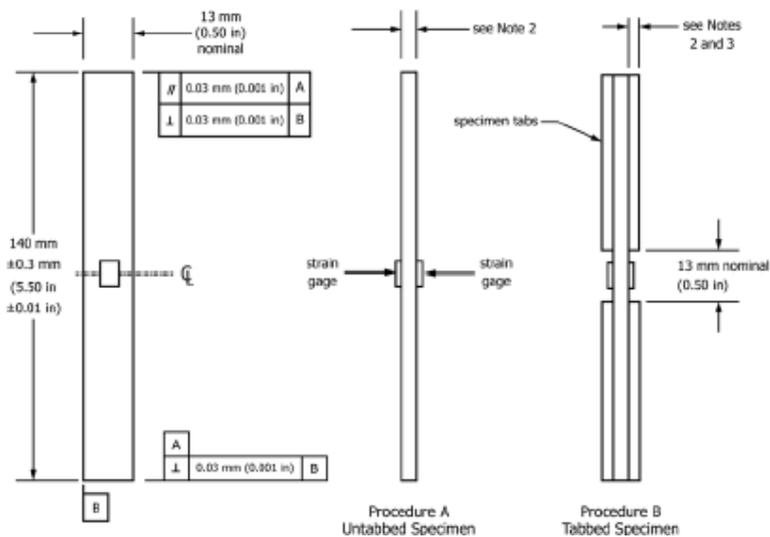


Figura 5.51: configurazione dei provini per il test.

Strumenti

- Calibro per misurare le dimensioni dei provini.
- Macchina di prova che deve essere calibrata e dotata di una cella di carico per la misura della forza applicata.
- Indicatore di deformazione.
- CLC: l'attrezzatura è costituita da quattro blocchi in acciaio, collegati insieme a due a due con quattro bulloni ciascuno. La struttura permette l'alloggiamento di provini con dimensioni standard di lunghezza 140 mm e larghezza massima 30 mm, non ci sono limiti per lo spessore, che naturalmente non deve essere eccessivo, limite inferiore dato da problemi

di buckling. Ciascuna estremità del campione viene posizionata a filo con la superficie esterna dei blocchi e viene trattenuta tra le coppie di questi ultimi, serrando le viti. Quando la struttura è completamente assemblata, viene caricata a compressione, sia il provino che l'attrezzatura devono sostenere una porzione della forza totale applicata.

Specifiche e numero di provini

Si analizzano in genere un numero di 5 provini rettangolari le cui dimensioni tipiche sono 140 mm lungo e largo 13 mm.

Procedura e parametri di prova

- Si misura la larghezza e lo spessore del campione con una precisione di 0,0025 mm, prima di installarlo nel dispositivo CLC.
- Si rimuove la parte superiore del dispositivo e si posiziona la metà inferiore sulla piastra dello strumento, poi si inserisce il campione e lo si chiude con la parte superiore.
- Serrare tutte e otto le viti e posizionare l'apparecchio assemblato tra piastre piatte ben allineate della macchina.
- Si carica il campione in compressione con una velocità nominale di 1,3 mm / min, mentre si registrano i dati di forza, spostamento e deformazione. Il tempo di caricamento fino al guasto dovrebbe essere compreso tra 1 e 10 minuti.
- Si registra il carico in base allo sforzo in modo continuo o a intervalli regolari frequenti.
- Annotare la posizione e le modalità con cui avviene la deformazione, scegliendo, se possibile, una descrizione il più standard possibile utilizzando i codici riportati in Figura 5.52.

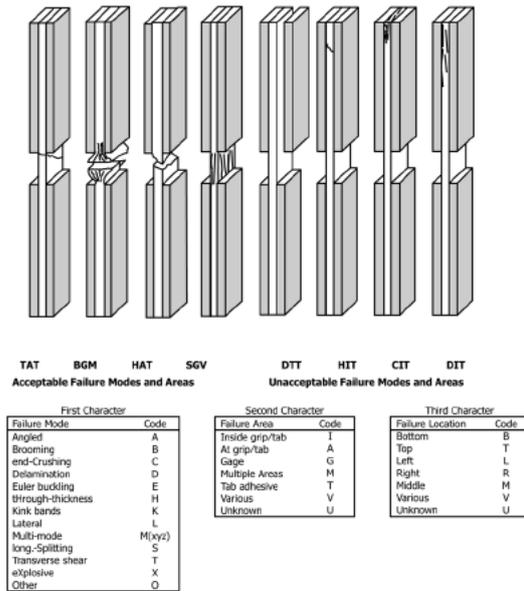


Figura 5.52 codici deformazione rottura.

Elaborazione dei dati sperimentali

La fase di analisi dei dati parte dal calcolo del carico di rottura a compressione:

$$F^{cu} = \frac{p^{fall}}{wh}$$

F^{tu} = carico di rottura a compressione (MPa).

p^{fall} = forza massima prima del cedimento (N).

w = larghezza del campione (mm).

h = lunghezza del campione (mm).

Per quanto riguarda il modulo elastico, si utilizza la formula qui sotto riportata:

$$E^c = \frac{P_2 - P_1}{(\varepsilon_{x2} - \varepsilon_{x1})wh}$$

E^c = modulo elastico in GPa.

P_2 = carico applicato a ε_{x2} (N).

P_1 = carico applicato a ε_{x1} (N).

ε_{x2} = sforzo effettivo vicino all'estremità superiore

dell'intervallo di sforzo utilizzato.

ε_{x1} = sforzo effettivo vicino all'estremità inferiore

dell'intervallo di sforzo utilizzato.

Per il calcolo del coefficiente di Poisson, si può determinare la deformazione trasversale ε_y , in corrispondenza di ciascuno dei due punti finali ε_x [75].

$$v_{xy}^c = -\frac{(\varepsilon_{y2} - \varepsilon_{y1})}{(\varepsilon_{x2} - \varepsilon_{x1})}$$

v = coefficiente di Poisson.

5.3.5.3 Risposta al taglio in piano di materiali compositi a matrice polimerica mediante prova di trazione di un laminato $\pm 45^\circ$ (ASTM D3518/D3518 M-13)

Questo metodo di test determina la risposta al taglio nel piano di materiali compositi a matrice polimerica rinforzati con fibre ad alto modulo. I possibili compositi che è possibile analizzare devono essere caratterizzati da fibre continue disposte a $\pm 45^\circ$, con provini in grado di essere caricati e provati nella direzione x del laminato (Figura 5.53).

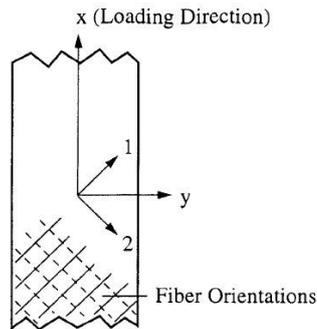


Figura 5.52: definizione degli assi del provino e del materiale: x e y rappresentano gli assi del provino, 1 e 2 gli assi del materiale.

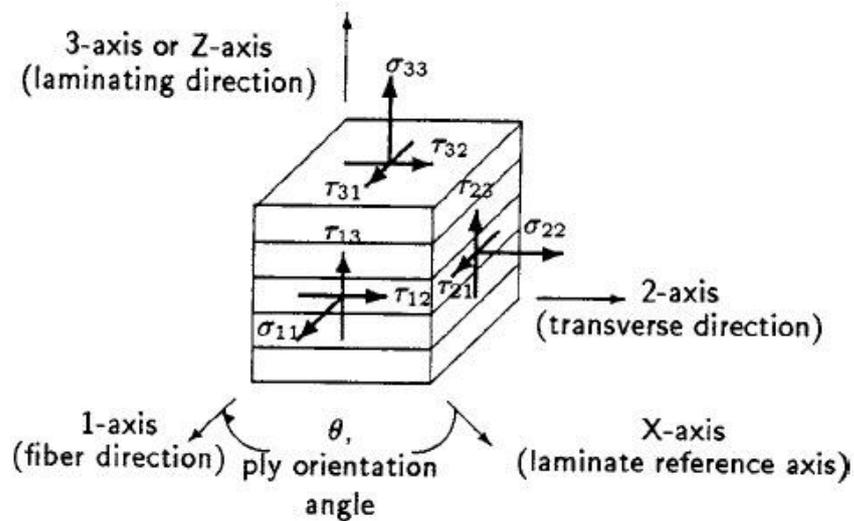


Figura 5.53: sistema di coordinate del materiale.

Tale analisi è stata progettata per ottenere dati relativi alle proprietà di taglio nel piano del materiale. I fattori che influenzano la risposta a taglio e che, pertanto, è utile riportare, sono i seguenti:

- Materiale.
- Metodi di preparazione del materiale e lay-up.
- Sequenza di laminazione del campione.
- Il contenuto di vuoti.
- La percentuale di rinforzo sul volume totale.
- La preparazione del provino.
- Le condizioni del provino.
- L'ambiente di test.
- L'allineamento e il fissaggio del provino.

- La velocità di test.
- L'andamento della temperatura durante la prova.

Le proprietà che possono essere ottenute da questo metodo di prova sono le seguenti:

- Risposta della deformazione di taglio allo sforzo di taglio piano.
- Modulo di elasticità tangenziale.
- Proprietà di offset di taglio.
- Sforzo di taglio piano massimo di un laminato a $\pm 45^\circ$ e massima deformazione di taglio piano per un laminato a $\pm 45^\circ$.

Strumenti

Lo strumento utilizzato è lo stesso della prova a trazione descritta nel paragrafo precedente nel paragrafo precedente, riportata nella norma ASTM D3039. Tuttavia, questo metodo richiede che i dati relativi al carico normale e alla deformazione vengano misurati sia in direzione longitudinale che trasversale sul provino.

Specifiche e numero dei provini

La geometria del provino deve essere conforme con il metodo di prova ASTM D 3039, ma con le seguenti modifiche:

- 1) La sequenza di laminazione deve essere $[45/-45]_{ns}$, dove $4 \leq n \leq 6$ per gli unidirezionali (16, 20 o 24 strati) e $2 \leq n \leq 4$ per i tessuti (8, 12, o 16 strati).
- 2) La larghezza raccomandata del provino è di 25 mm e l'intervallo di lunghezza è da 200 a 300 mm .

Procedura e parametri di prova

E' stata eseguita una prova di trazione su un provino laminato a $\pm 45^\circ$ come descritto nel metodo di prova ASTM D 3039/D 3039M, in direzione longitudinale e trasversale e continua o quasi continua. E' bene ricordare che se la rottura finale non si verifica entro una deformazione di taglio del 5%, i dati vengono troncati al raggiungimento di tale valore. Quando i dati sono troncati, ai fini del calcolo, il

massimo dello sforzo di taglio deve essere considerato al 5% della deformazione di taglio.

Elaborazione dei dati sperimentali

La sollecitazione massima di taglio nel piano per il laminato a $\pm 45^\circ$ può essere calcolata nel seguente modo:

$$\tau_{12}^m = \frac{p^{\max}}{2A}$$

τ_{12}^m = sforzo di taglio in MPa.

p^{\max} = forza massima prima della rottura in N.

A = area della sezione trasversale in mm^2 .

La deformazione di taglio per ogni punto è data da:

$$\gamma_{12i} = \varepsilon_{xi} - \varepsilon_{yi}$$

γ_{12i} = deformazione di taglio nel punto i – esimo ($\mu\varepsilon$).

ε_{xi} = deformazione longitudinale nel punto i – esimo in ($\mu\varepsilon$).

ε_{y1} = deformazione longitudinale nel punto i – esimo in ($\mu\varepsilon$).

Il modulo di elasticità di taglio (G_{12}) è dato da:

$$G_{12} = \frac{\Delta\tau_{12}}{\Delta\gamma_{12}}$$

$\Delta\tau_{12}$ = differenza di sforzo di taglio applicato tra due punti (MPa).

$\Delta\gamma_{12}$ = differenza di deformazione di taglio applicato tra due punti .

Esso è applicato su un range di deformazione di taglio di 4000 200 $\mu\varepsilon$, prendendo come punto d'inizio di tale range un valore di deformazione compreso tra 1500 e 2500 $\mu\varepsilon$ [74].

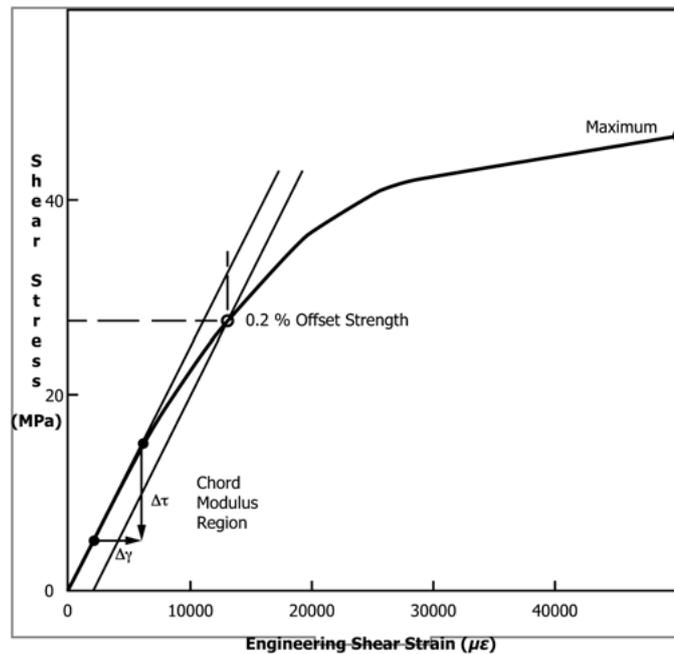


Figura 5.54: esempio di grafico dello sforzo di taglio in funzione della deformazione.

5.3.5.4 Determinazione della resistenza al taglio interlaminare apparente mediante metodo a raggio corto (ISO 14130)

Con questa procedura si determina l'apparente resistenza al taglio interlaminare di materiali compositi con matrice plastica, rinforzati con fibra di vetro.

L'utilità di questo metodo, denominato ILSS (Interlaminar Shear Strength), è quella di verificare la reale dispersione del polimero nella matrice del composito, infatti questo test meccanico dà una precisa valutazione sulla "bontà" della matrice e della sua interfaccia con le fibre di rinforzo.

In questo caso si genera uno sforzo che tende a tagliare le fibre di rinforzo (non sufficiente tuttavia a romperle) e uno che tende a delaminare il composito. Di conseguenza il provino si rompe per taglio interlaminare con un cracking lungo un piano orizzontale fra le lamine (Figura 5.55)

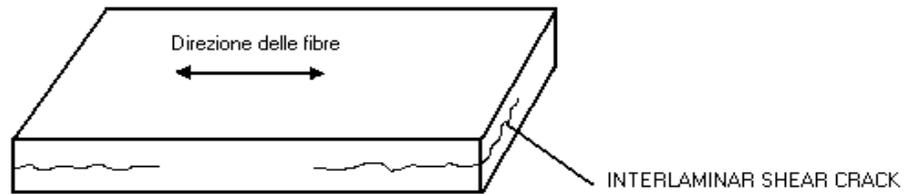


Figura 5.55 Cracking interlaminare a seguito della prova ILSS

Strumentazione

Il dispositivo di taglio è costituito da una barra di sezione rettangolare con due supporti, dove si pone il campione con il caricamento in mezzeria tra due supporti. Il dispositivo incorpora un incudine superiore guidata a garantire il caricamento parallelo del provino. In Figura 5.56 è riportato uno schema.

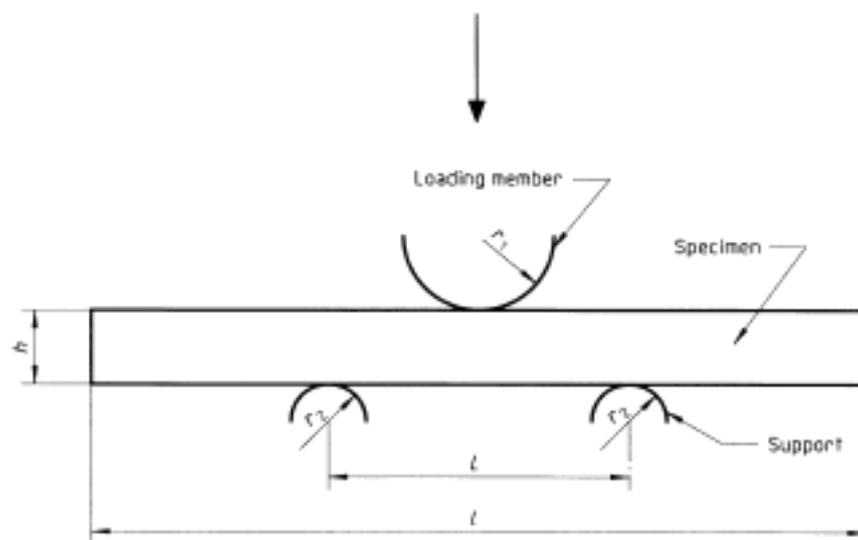


Figura 5.56: schema del processo.

Il raggio dell'elemento di carico r_1 deve essere di $5 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ e quello dei supporti r_2 deve essere essere $2 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ (vedi Figura 4.18). La larghezza dell'elemento di carico e dei supporti deve essere maggiore della larghezza del provino. L'elemento di carico deve applicare il carico a metà strada tra i supporti. La distanza (distanza tra i supporti) deve essere regolabile.

Specifiche e numero di provini

L' ILSS viene eseguita su provini short beam con un rapporto lunghezza spessore (L/h) molto piccolo, secondo la figura 5.57.

Thickness, <i>h</i> mm	Overall length, <i>l</i> mm	Width, <i>b</i> mm
2 ± 0,2	20 ± 1	10 ± 0,2

Figura 5.57: specifiche dei provini per il test.

I campioni devono essere piatti e privi di torsione con superfici e i bordi privi di difetti. Lo spessore su tutta la lunghezza deve essere compreso tra ± 5% dello spessore medio. La larghezza dei singoli campioni deve essere costante entro 0,2 mm. Almeno cinque provini devono essere testati.

Procedura e parametri di prova

Il provino è stato posto sui cilindri d'appoggio e sollecitato mediante un terzo elemento cilindrico impiegato come punzone, che, scendendo, curvava il provino fino alla rottura. In tal modo si genera uno sforzo che tende a tagliare le fibre di rinforzo (non sufficiente tuttavia a romperle) e uno che tende a delaminare il composito. Di conseguenza il provino si rompe per taglio interlaminare con un cracking lungo un piano orizzontale fra le lamine.

Elaborazione dei dati sperimentali

Calcolo della tensione di rottura di taglio^[76]:

$$\tau = \frac{3}{4} * \frac{F}{bh}$$

τ = tensione di rottura a taglio (MPa).

F= massima forza registrata prima della rottura dalla cella di carico (N)

b= larghezza del provino (mm).

h= spessore del provino (mm)

Bibliografia

- 1) Callister W.; Materials Science and Engineering: An Introduction, 5th Ed.- New York, 1999.
- 2) Grasso F.; I materiali compositi nei mezzi di trasporto, 2010.
- 3) Giorgini L., dispense del corso“PRODOTTI POLIMERICI INDUSTRIALI CON LABORATORIO M” 2015, Laurea Magistrale in chimica Industriale, Dipartimento di chimica industriale,Toso Montanari (Bologna).
- 4) Wiley J. & Sons: Waterborne and Solvent Based Alkyds and their End User Applications (Series in Surface Coatings Technology), Volume 6 Edition, John Wiley & Sons. 2000.
- 5) http://www.vernicicolor.it/workO/e/e-557-file-Fibre_di_rinforzo.pdf
- 6) Ebeuele .R.O.; Polymer Science and Technology, vol. 11, 1969.
- 7) Marinò A.; Costruzioni navali in composito, Università degli studi di Trieste, 2016.
- 8) Boeing H.V.; Unsaturated polyester: structure and properties, Elsevier Publishing company, NY ,1964.
- 9) Peterson, G.P; Properties of High Modulus Reinforced Plastics, S.P.E.J 57, 1961 J.
- 10) Peters S.T., Process Research; Hand book of composites second edition, Research, Mountain View, California (USA), 2002.
- 11) Bruins P.F: Unsaturated Resin Technology, Gordon e Breach, New York, 1976.
- 12) Lubin G.; Handbook of fiberglass and advanced plastics composites, Van Nostrand Reinhold New York, 1969.
- 13) Meyer R.; Handbook of Polyester Molding Compounds and Molding Technology, Meyer,R., New York, Chapman & Hall, 1987.
- 14) Weaver, W.I.; Production of Polymerized Unsaturated Resin Materials of Superior Water Resistance, 1951. US Patent 2549 732.
- 15) Monte S.J.; Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics, New York, 1979.
- 16) Mallick, P.K. and Newman, S.; Composite Materials Technology: Processes and Properties, New York, Oxford University Press, 1990.

- 17) McGraw-Hill; Handbook of plastics, elastomer e composites, forth ediction C. Harper, 2004.
- 18) Schwalm R.; UV Coatings basics, Recent Developments and Bew Applications, Elsevier Science, Dicembre, 2006.
- 19) Thompson L.F., Willson C.G. and Frechet J.M.; Laser induced polymerization: Materials Materials for Microlithography, ACS Symposium Series,
- 20) Charles E. Hoyle and James K. Kinstle,; Radiation Curing of Polymeric Materials, M. Joan Comstock, ACS Symposium series, American Chemical Society,1 edition,1989.
- 21) Jönsson, S. and Amin, M.R.; Greater efficiency in UV curing through the use of high peak energy sources, RadTech Europe, 1995.
- 22) Stowe R.W; Aspects of radiometry and process verification for 3D UV processing, RadTech Europe, 2003.
- 23) Calvert, J.G. and Pitts J.N.; Photopolymerization of Surface Coatings, Wiley Interscience, New York, 1966.
- 24) UV lamp Helios Italquartz S.r.l, Production Site R&D and Technical Center.
- 25) Stowe, R.W.; Relationship of the Significant Elements of UV Lamps to the UV Curing – Process Window. Paint Line Design and Implementation, Society of Manufacturing Engineers, Nashville, TN, USA, December 1998.
- 26) Fouassier P.; Photoinitiation Photopolymerization and Photocuring- Fundamentals and Applications, Hanser Publishers, New York, 1995.
- 27) Allen N.g; Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology, Elsevier Applied Science, London, 1989.
- 28) Covie M.G. and Arrighi V.; Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials 3rd Edition, CRC Press, USA, 2008.
- 29) Odian G., John Wiley & Sons Inc; Principles of Polymerization, New York, 1991.
- 30) Schneider L. F.J., Carmem S.C. Pfeifer, Consani S., Prahl S.A., Ferracane J.L.; Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites, 2008.
- 31) Multiple Photoinitiators for Improved Performance Timothy E. Bishop DSM Desotech, Inc.Elgin, USA.

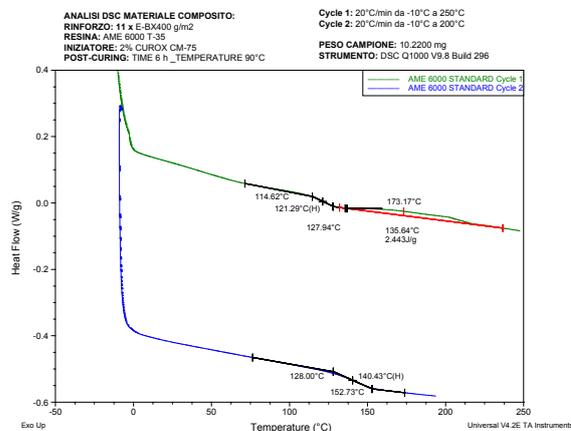
- 32) Dietliker K.; Novel High Performance Bisacylphosphine Oxide (BAPO) Photoinitiators, Ciba publication, 1994.
- 33) Dietliker K., Leppard D., Kohler M., Misev L., Kolczak U., Rist G.; Recent Developments in Photoinitiators Progress in Organic Coatings W. Rutsch et al., 1996.
- 34) Decker C., Zaholy K., Decker D., Nguyen T., Thi Viet; Performance analysis of acylphosphine Oxides in Photoinitiated polymerization, Elsevier, 2007.
- 35) Bentivoglio Ruiz C., Machado L., Volponi J., Segura Pino E.; Oxygen inhibition and coating thickness effects on UV radiation curing of weatherfast clearcoats studied by photo-dsc, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004.
- 36) Decker C., Laboratoire de Photochimie Générale associé, France Aubrey D; Kinetic Approach of Inhibition in Ultraviolet- and Laser-Induced Polymerization, Jenkins University of Sussex, The Chemical Laboratory, 1984.
- 37) Decker, C., Cheremisinoff N.P.; Handbook of Polymer Science and Technology”, New York, 1989
- 38) Decker; Photoinitiated crosslinking polymerisation, Elsevier, Process in Polymer Science volume 21, 1996.
- 39) Wang K., Wu W., Zhu X., Yu Q.; Synthesis and Photopolymerization of 2,2-Di((Acryloyloxy)Methyl)Butyl Bis(2-(Acryloyloxy)Ethyl)Carbamate, 2012.
- 40) Schnabel W.; Polymers and light: Fundamental and Technical application, 2007.
- 41) Crivello, J.V. and Dietliker K., Wiley; Chemistry and Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Photopolymerisation, Volume III, 2nd edn 1998.
- 42) Technical data sheet Polynt Distriton VE370.
- 43) Technical data sheet Ashland AME 6001 INF-135.
- 44) Technical data sheet Ashland AME 6000 T-35.
- 45) Technical data sheet Lambson SpeedCure 73.
- 46) Technical data sheet Lambson BPO.

- 47) Technical data sheet Lambson TPO.
- 48) Technical data sheet Akzo Nobel Trigonox 239 VR.
- 49) Technical data sheet Akzo Nobel M-50.
- 50) Technical data sheet United Initiators Curox CM-75.
- 51) Technical data sheet EBX 400.
- 52) Technical data sheet Aereovac A100PS.
- 53) Technical data sheet Aereovac Elastomax 1000.
- 54) Technical data sheet Aereovac B2000.
- 55) Technical data sheet Airtechs Greenflow 75.
- 56) Technical data sheet Helios-Quarz.
- 57) Bertolo M. V. L., Rita de Cássia M. M., Pfeifer C., Salgado V.E., Correr A. R. C., Schneider L.F.J.; Influence of Photoinitiator System on Physical-Chemical Properties of Experimental Self-Adhesive Composites, 2017.
- 58) Technical data sheet CHIVACURE 173.
- 59) Imbimbo C.; La legge dell'inverso del quadrato della distanza: dalla fisica classica alla meccanica quantistica, Dipartimento di Fisica dell'Università di Genova Via Dodecaneso, Genova, Italia.
- 60) Besse V., Derbanne M.A., Pham T.N., Cook W., Pluart L.C.; Photopolymerization study and adhesive properties of self-etch adhesives containing bis(acyl)phosphine oxide initiator, Elsevier, 2016.
- 61) High lights! Energy curing for industrial coatings and graphic arts, BASF.
- 62) Dietliker C., Sita K.; A Compilation of Photoinitiators Commercially Available for UV Today, Edinburgh, 2002.
- 63) Technical data sheet Akzo Nobel Accelerator NL-51P.
- 64) TA Instruments Differential Scanning Calorimeters, Q series thermal analyzers (<http://www.tainstruments.com/pdf/oldDSC.pdf>).
- 65) Technical data sheet Akzo Nobel Fresatrice MDX 450 Roland DC
- 66) Covie J-M.G., Arrighi V., CRC Press, Raton B., FLPolymers: Chemistry and Physics of Modern Materials", 3rd Edition, J.M.G. Covie and V. Arrighi, CRC Press, FL, USA, 2008.
- 67) Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry, Humboldt Universitat Zu Berlin (<https://polymerscience.physik.hu-berlin.de/docs/manuals/DSC.pdf>).

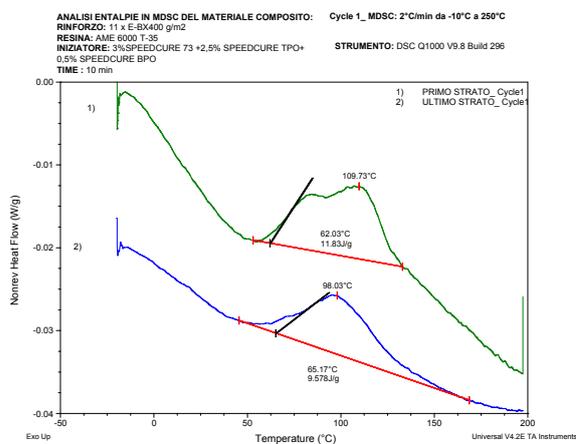
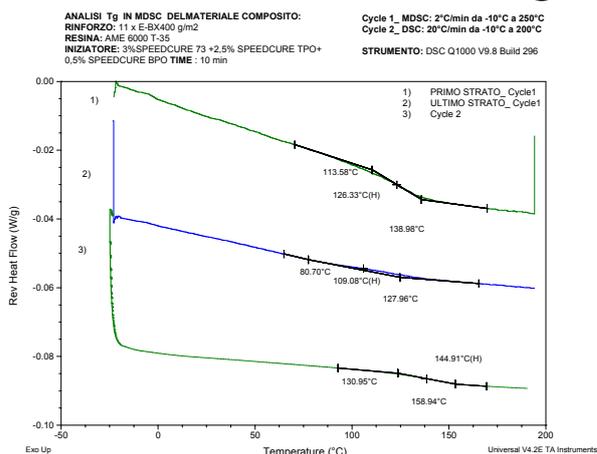
- 68) Vicini S., Princi E.; Tecniche di caratterizzazione dei polimeri, Pacini editore, 2013.
- 69) Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry¹ (ASTM D3418-15).
- 70) Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement (ASTM D 792-13).
- 71) Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials (ASTM D3171-15).
- 72) Standard Test Methods for Void Content of Reinforced Plastics (D2734-16).
- 73) Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials (D3039/D3039M-14).
- 74) Standard Test Method for In-Plane Shear Response of Polymer Matrix Composite Materials by Tensile Test of a $\pm 45^\circ$ Laminate (D3518/D3518M-13).
- 75) Standard Test Method for Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Materials Using a Combined Loading Compression (CLC) Test Fixture (ASTM D6641-16).
- 76) Standard test method for Determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method (ISO 14130).

Allegati

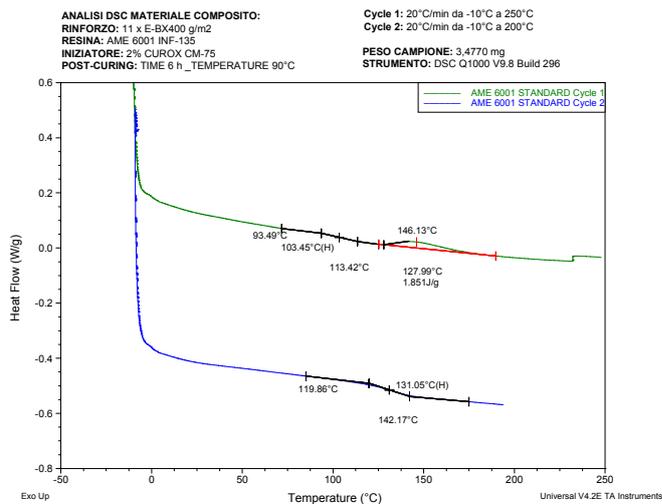
Allegato 1 -Analisi prove Termiche ASTM D3418 AME 6000-T35 Reference



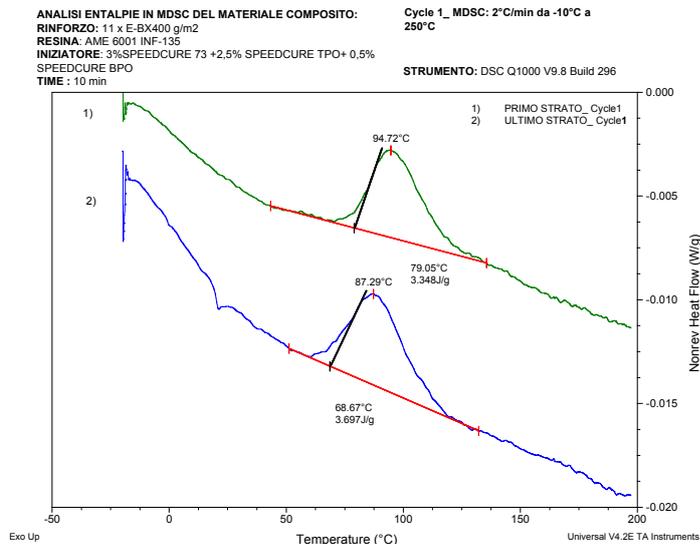
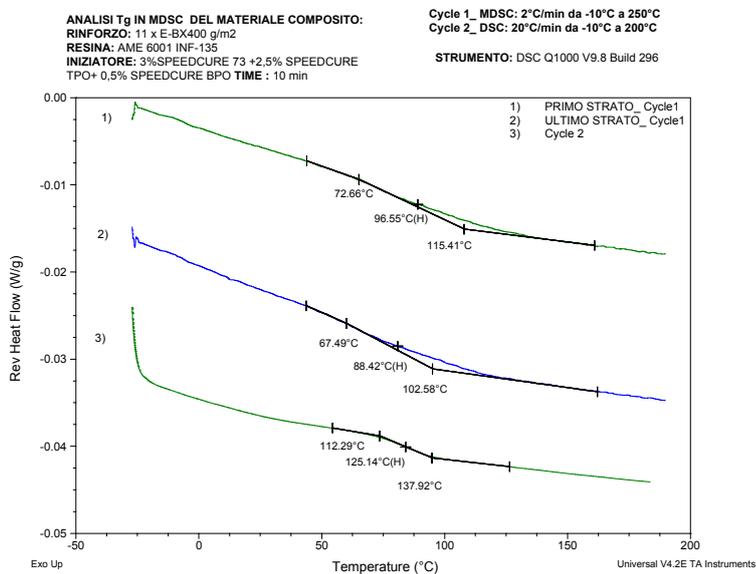
AME 6000-T35 UV Curing



AME 6001-INF135 Reference



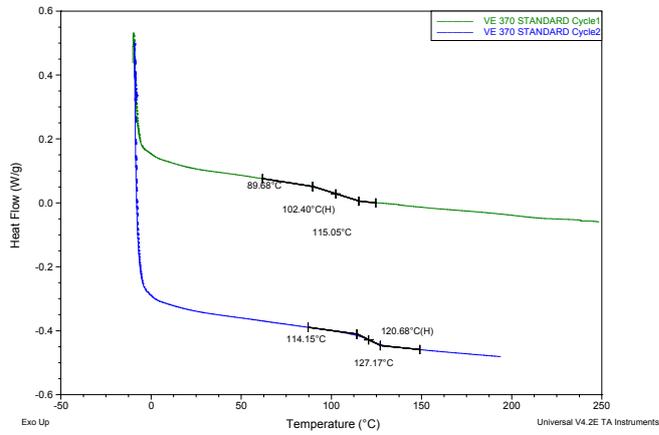
AME 6001-INF135 UV Curing



DISTITRON VE 370 Reference

ANALISI DSC MATERIALE COMPOSITO:
RINFORZO: 10 x E-BX400 g/m²
RESINA: DISTITRON VE 370 SC
INIZIATORE: 0,4% Co TRIGONOX 239 VR
POST-CURING: TIME 6 h _TEMPERATURE 90°C

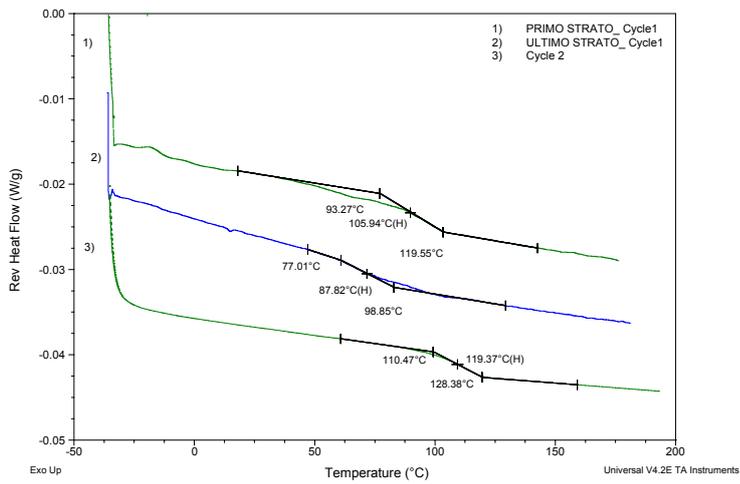
Cycle 1: 20°C/min da -10°C a 250°C
Cycle 2: 20°C/min da -10°C a 200°C
PESO CAMPIONE: 3.4100 mg
STRUMENTO: DSC Q1000 V9.8 Build 296



DISTITRON VE 370 UV Curing

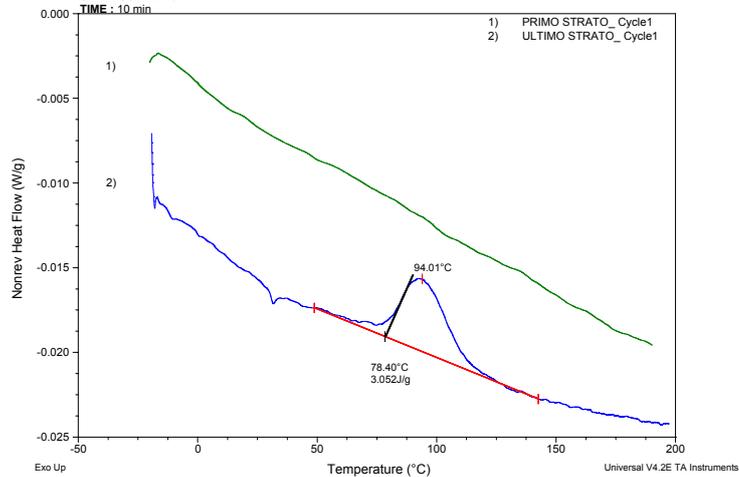
ANALISI Tg IN MDSC DEL MATERIALE COMPOSITO:
RINFORZO: 11 x E-BX400 g/m²
RESINA: VE370 SC
INIZIATORE: 3% SPEEDCURE 73 + 2,5% SPEEDCURE TPO+
 0,5% SPEEDCURE BPO
TIME: 10 minD

Cycle 1_ MDSC: 2°C/min da -10°C a 250°C
Cycle 2_ DSC: 20°C/min da -10°C a 200°C
STRUMENTO: DSC Q1000 V9.8 Build 296



ANALISI ENTALPIE IN MDSC DEL MATERIALE COMPOSITO:
RINFORZO: 11 x E-BX400 g/m²
RESINA: DISTITRON VE 370 SC
INIZIATORE: 3% SPEEDCURE 73 + 2,5% SPEEDCURE TPO+ 0,5%
 SPEEDCURE BPO
TIME: 10 min

Cycle 1_ MDSC: 2°C/min da -10°C a 250°C
STRUMENTO: DSC Q1000 V9.8 Build 296

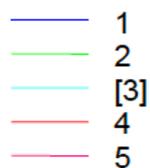
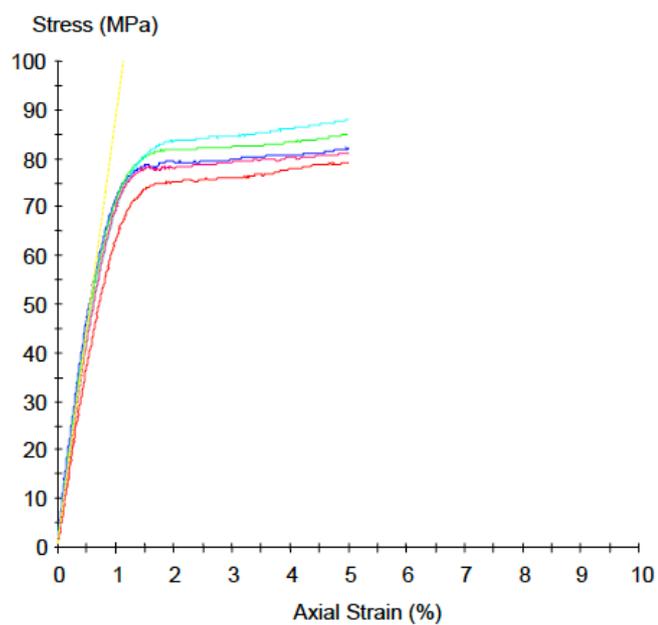


Allegato 2 - Analisi prove trazione ASTM D3039

AME 6000-T35 Reference

Sample Information		Tensile test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix reference AME 6000_Crosshead motion: 2,20 mm/min.					
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Stress MPa	Strain %	Tangent Modulus GPa	
1	25,40	5,63	11723,14	81,98	5,02	9,37	
2	25,44	5,30	11442,10	84,86	4,99	9,41	
3	25,31	5,37	11944,76	87,88	5,02	8,84	
4	25,36	5,71	11450,12	79,07	5,01	7,61	
5	25,36	5,60	11527,20	81,17	5,01	8,81	
✓ Valore medio / mean		25,37	5,52	11617,46	82,99	5,01	8,81
Deviazione standard		0,05	0,18	215,17	3,43	0,01	0,73
COV %		0,19	3,21	1,85	4,14	0,20	8,24

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.

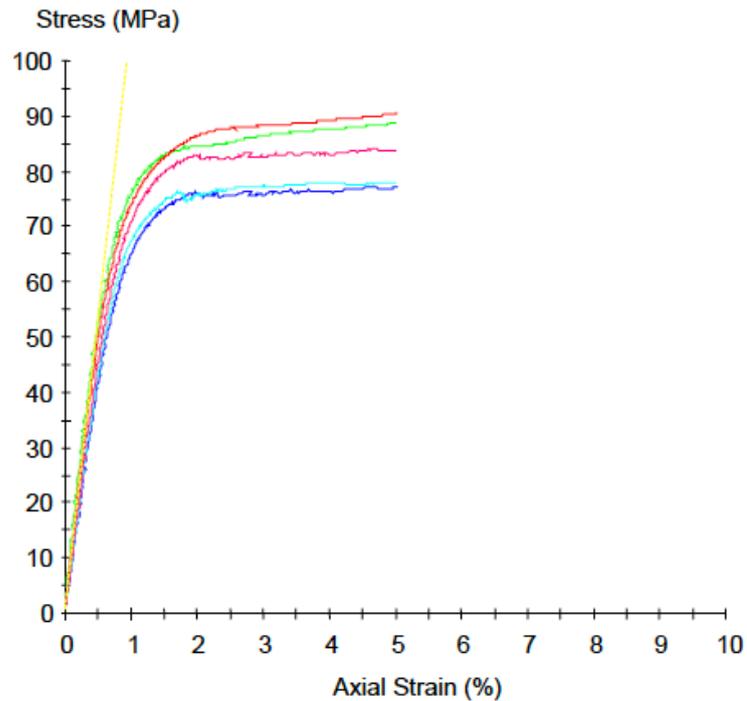


AME 6000-T35 UV Curing

Sample Information | Tensile test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m² matrix UV AME 6000_Crosshead motion: 2,20 mm/min.

Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Stress MPa	Strain %	Tangent Modulus GPa
1	24,76	5,32	10154,89	77,09	5,04	7,18
2	24,73	4,98	10917,40	88,65	5,00	8,52
3	24,63	5,23	10017,87	77,77	5,01	7,59
4	24,26	4,86	10673,86	90,53	5,02	8,86
5	24,23	4,99	10144,74	83,90	5,00	7,71
✓ Valore medio / mean	24,52	5,08	10381,75	83,59	5,01	7,97
Deviazione standard	0,26	0,19	391,25	6,12	0,02	0,69
COV %	1,05	3,77	3,77	7,32	0,30	8,72

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.



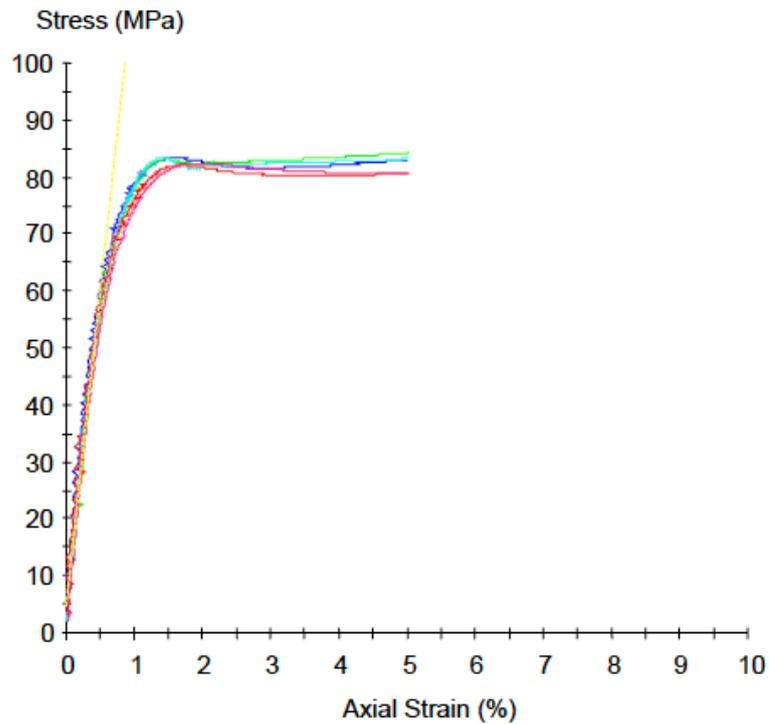
- 1
- 2
- 3
- [4]
- 5

AME 6001-INF135 Reference

Sample Information | Tensile test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m² matrix reference AME 6001_Crosshead motion: 2,20 mm/min.

Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Stress MPa	Strain %	Tangent Modulus GPa
1	24,74	3,74	7690,53	83,12	4,99	11,64
2	23,84	3,79	7618,21	84,32	5,02	11,17
3	24,95	3,71	7702,57	83,21	5,04	12,28
4	24,92	3,73	7496,65	80,65	5,04	9,74
5	24,75	3,78	7556,65	80,77	5,02	12,09
✓ Valore medio / mean	24,64	3,75	7612,92	82,41	5,02	11,38
Deviazione standard	0,46	0,03	87,71	1,62	0,02	1,01
COV %	1,86	0,90	1,15	1,97	0,39	8,90

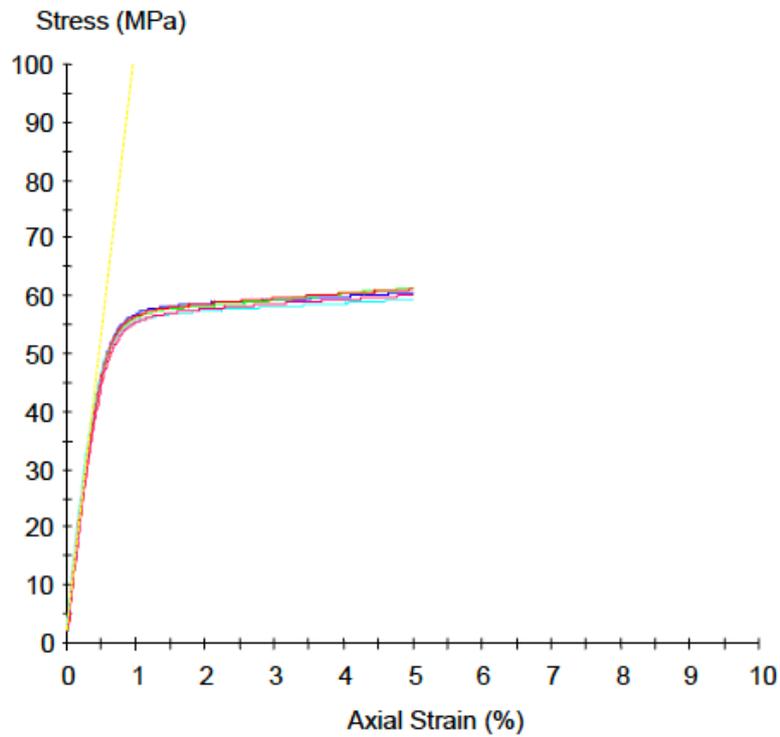
Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.



- 1
- [2]
- 3
- 4
- 5

AME 6001-INF135 UV Curing

Sample Information		Tensile test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix UV AME 6001_Crosshead motion: 2,20 mm/min.				
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Stress MPa	Strain %	Tangent Modulus GPa
1	24,78	3,38	5071,04	60,55	5,02	10,46
2	24,86	3,40	5173,45	61,21	5,01	10,18
3	24,78	3,42	5038,64	59,45	5,01	10,14
4	24,71	3,36	5072,27	61,09	5,01	9,90
5	24,59	3,43	5064,88	60,05	5,01	9,54
✓ Valore medio / mean		24,74	5084,06	60,47	5,01	10,05
Deviazione standard		0,10	0,03	51,79	0,73	0,34
COV %		0,41	0,84	1,02	1,21	0,10
Specimen #	Comments					
1	Modalità rottura: accettata.					
2	Modalità rottura: accettata.					
3	Modalità rottura: accettata.					
4	Modalità rottura: accettata.					
5	Modalità rottura: accettata.					



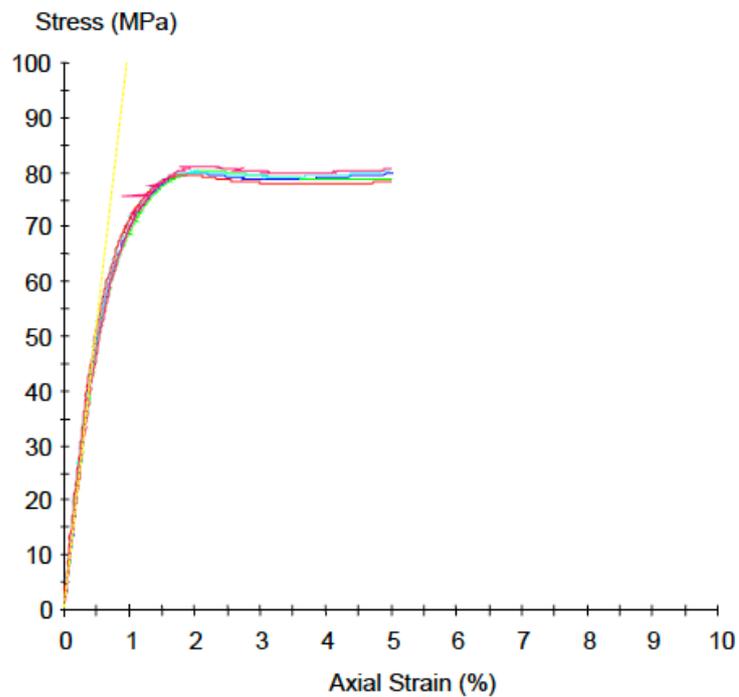
- 1
- [2]
- 3
- 4
- 5

AME DISTITRON VE 370 Reference

Sample Information | Tensile test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m² matrix reference V.E 370_Crosshead motion: 2,20 mm/min.

Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Stress MPa	Strain %	Tangent Modulus GPa
1	23,93	3,95	7537,61	79,74	5,03	10,35
2	24,86	3,82	7484,36	78,81	5,00	9,92
3	24,62	3,93	7759,65	80,20	4,99	11,20
4	24,97	3,83	7480,65	78,22	5,01	10,78
5	25,02	3,82	7698,90	80,55	5,02	10,37
✓ Valore medio / mean	24,68	3,87	7592,23	79,51	5,01	10,52
Deviazione standard	0,45	0,06	128,92	0,97	0,02	0,49
COV %	1,81	1,66	1,70	1,22	0,32	4,62

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.



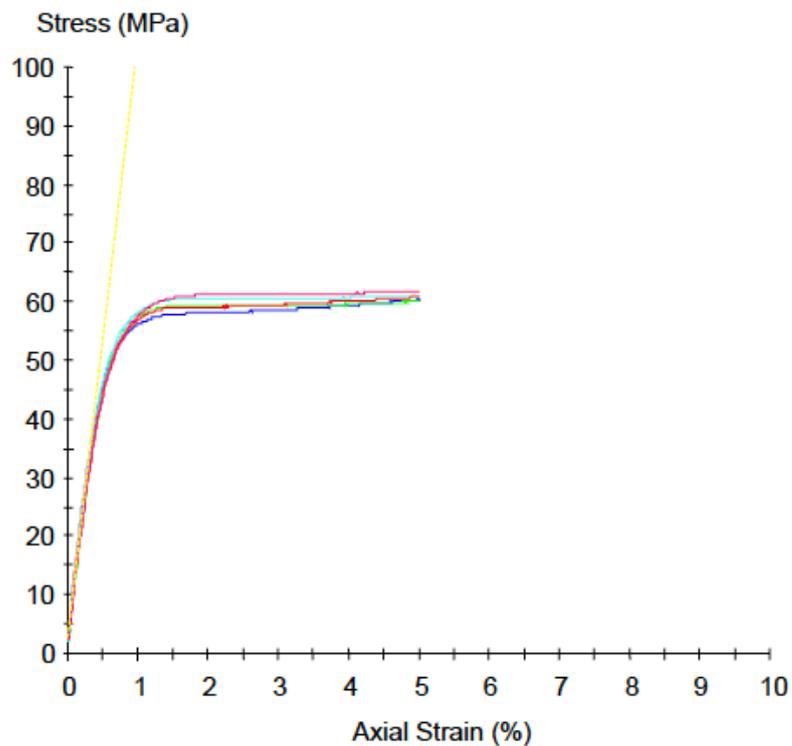
- 1
- 2
- 3
- 4
- [5]

AME DISTITRON VE 370 UV Curing

Sample Information | Tensile test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m² matrix UV V.E. 370_Crosshead motion: 2,20 mm/min.

Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Stress MPa	Strain %	Tangent Modulus GPa
1	24,81	3,42	5116,13	60,30	5,02	9,88
2	24,83	3,42	5094,28	59,99	5,01	9,44
3	24,86	3,36	5093,57	60,98	5,00	10,06
4	24,74	3,42	5140,41	60,75	5,00	9,64
5	24,86	3,37	5159,44	61,58	5,01	9,31
✓ Valore medio / mean	24,82	3,40	5120,77	60,72	5,01	9,67
Deviazione standard	0,05	0,03	28,91	0,62	0,01	0,31
COV %	0,20	0,89	0,56	1,02	0,14	3,18

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.



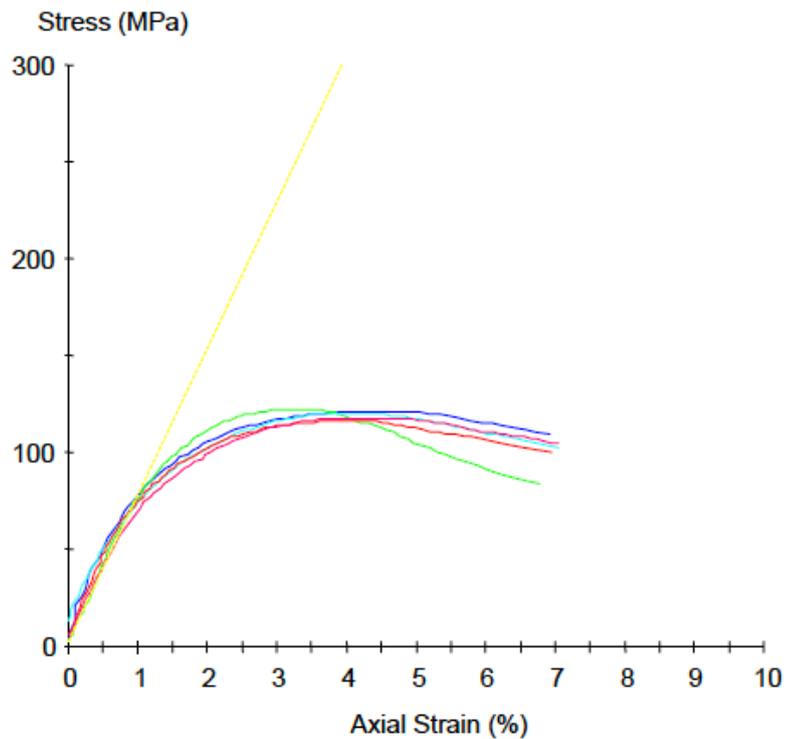
- 1
- 2
- [3]
- 4
- 5

Allegato 3 - Analisi prove compressione ASTM D6641

AME 6000-T35 Reference

Sample Information		Compressive test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix reference AME 6000_Crosshead motion: 1,30 mm/min.				
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Comp. Stress MPa	Comp. Strain %	Tangent Modulus GPa
1	13,28	5,21	8377,47	121,08	4,30	8,27
2	13,01	5,22	8314,08	122,42	3,59	7,58
3	13,13	5,39	8505,20	120,18	3,97	7,25
4	13,12	5,29	8067,56	116,24	4,09	8,84
5	13,15	5,33	8270,11	117,99	4,34	7,96
✓ Valore medio / mean		13,14	8306,88	119,58	4,06	7,98
Deviazione standard		0,10	160,46	2,47	0,30	0,62
COV %		0,73	1,93	2,06	7,41	7,72

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.

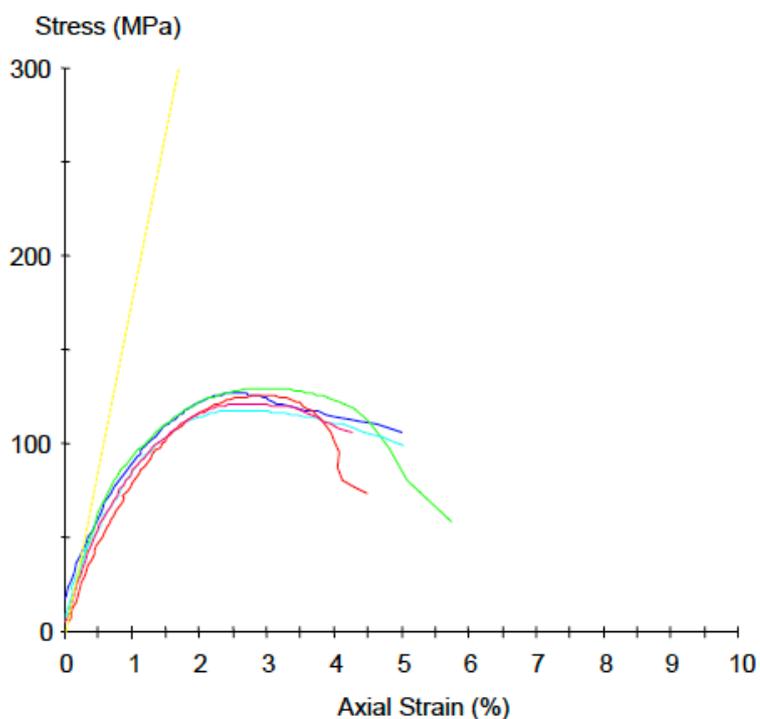


- 1
- [2]
- 3
- 4
- 5

AME 6000-T35 UV Curing

Sample Information		Compressive test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix UV AME 6000_Crosshead motion: 1,30 mm/min.					
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Comp. Stress MPa	Comp. Strain %	Tangent Modulus GPa	
1	13,15	5,06	8428,25	126,67	2,53	8,84	
2	13,07	5,11	8635,67	129,30	2,98	8,98	
3	13,01	5,29	8114,38	117,90	2,61	9,89	
4	13,31	5,17	8632,78	125,45	3,00	8,60	
5	13,09	5,19	8232,01	121,17	2,69	10,03	
✓ Valore medio / mean		13,13	8408,62	124,10	2,76	9,27	
Deviazione standard		0,11	0,09	234,49	4,54	0,22	0,65
COV %		0,87	1,69	2,79	3,66	7,84	7,01

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.

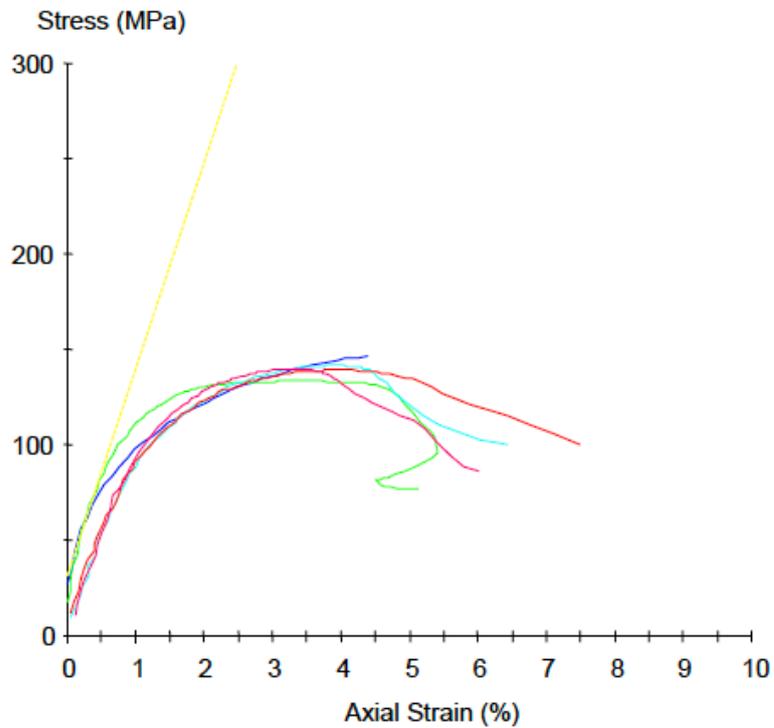


- 1
- [2]
- 3
- 4
- 5

AME 6001-INF-135 Reference

Sample Information		Compressive test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix reference AME 6001_Crosshead motion: 1,30 mm/min.				
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Comp. Stress MPa	Comp. Strain %	Tangent Modulus GPa
1	13,17	3,34	6443,95	146,46	4,39	10,76
2	13,09	3,83	6681,12	133,26	3,91	11,61
3	13,00	3,74	6874,82	141,40	4,00	9,76
4	12,99	3,76	6799,55	139,21	4,03	10,84
5	12,99	3,74	6783,84	139,64	3,75	10,38
✓ Valore medio / mean		13,05	6716,66	139,99	4,02	10,67
Deviazione standard		0,08	167,36	4,74	0,24	0,68
COV %		0,62	2,49	3,39	5,87	6,35

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.

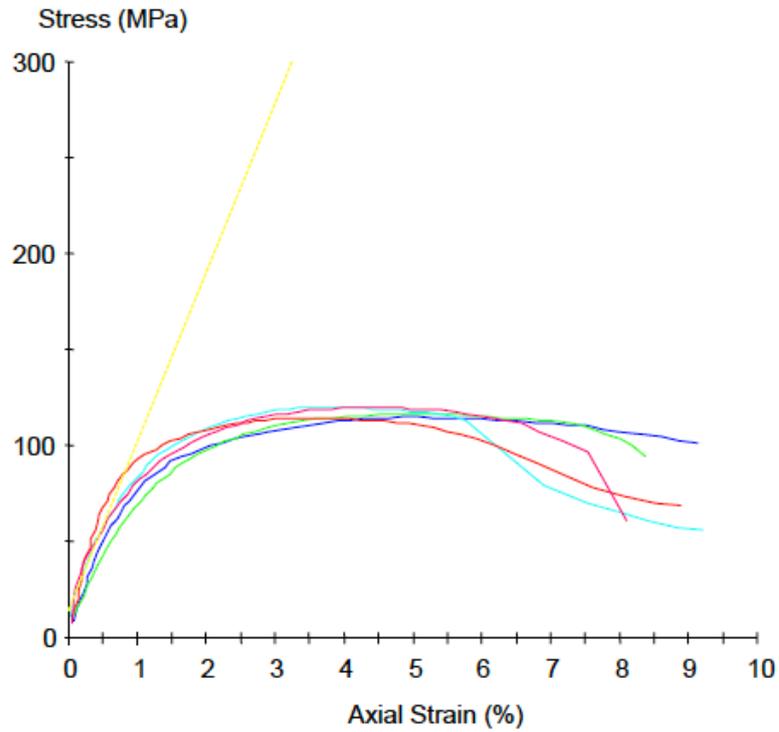


- [1]
- 2
- 3
- 4
- 5

AME 6001-INF-135 UV Curing

Sample Information		Compressive test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix UV AME 6001_Crosshead motion: 1,30 mm/min.				
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Comp. Stress MPa	Comp. Strain %	Tangent Modulus GPa
1	13,33	3,51	5361,29	114,59	4,44	9,88
2	13,31	3,41	5270,11	116,11	4,99	7,96
3	13,34	3,49	5586,87	120,00	4,27	8,83
4	13,25	3,45	5219,78	114,19	4,09	9,66
5	13,35	3,45	5510,96	119,65	4,35	9,20
✓ Valore medio / mean		13,32	5389,80	116,91	4,43	9,11
Deviazione standard		0,04	156,17	2,76	0,34	0,76
COV %		0,30	1,13	2,90	2,36	7,65

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.

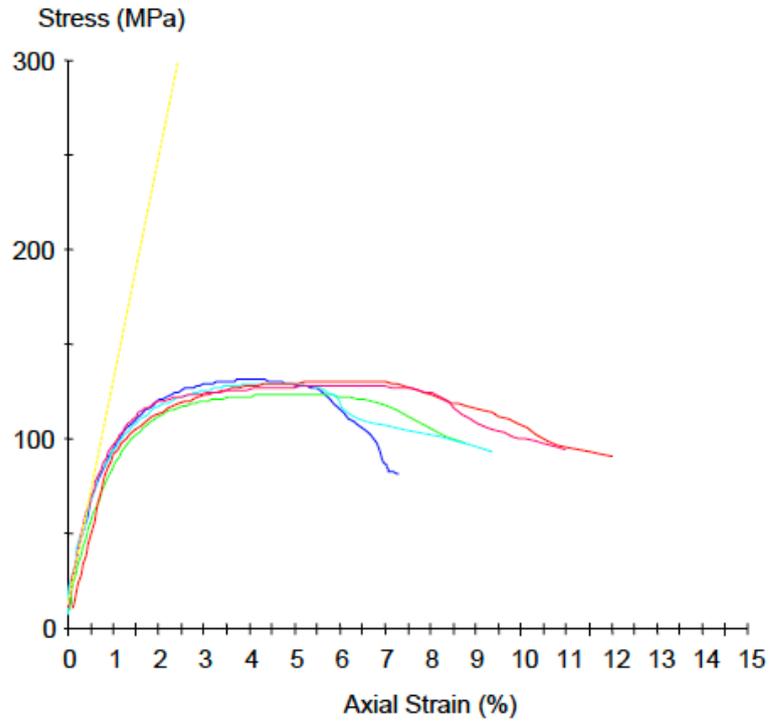


- 1
- 2
- [3]
- 4
- 5

AME DISTITRON VE 370 Reference

Sample Information		Compressive test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix reference V.E 370_Crosshead motion: 1,30 mm/min.				
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Comp. Stress MPa	Comp. Strain %	Tangent Modulus GPa
1	13,02	3,75	6399,34	131,07	5,16	11,86
2	13,16	3,82	6201,31	123,36	5,25	9,92
3	13,08	3,81	6460,91	129,65	5,29	11,53
4	13,12	3,84	6564,89	130,31	5,90	10,11
5	13,01	3,83	6371,35	127,87	5,99	10,68
✓ Valore medio / mean		13,08	6399,56	128,45	5,52	10,82
Deviazione standard		0,06	133,41	3,08	0,39	0,86
COV %		0,49	2,08	2,40	7,13	7,91

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.

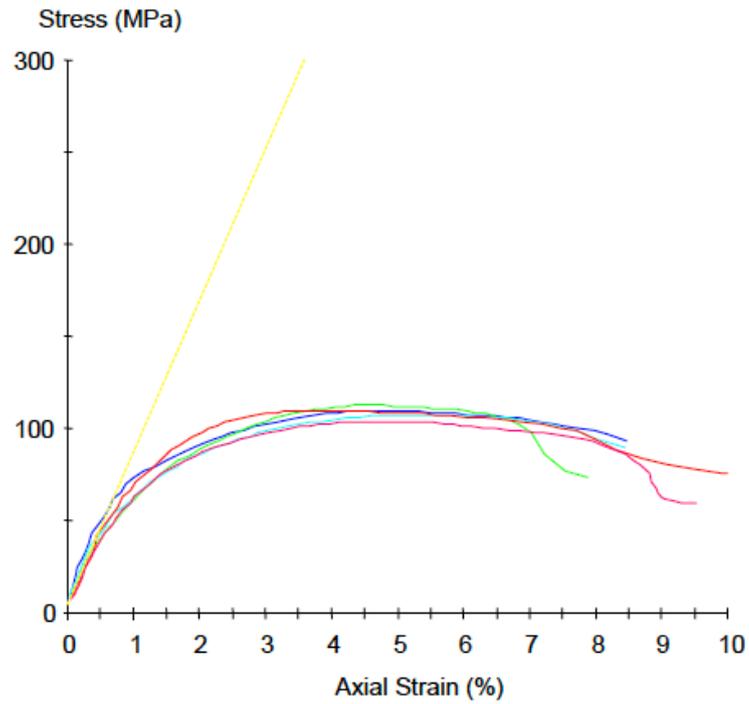


- [1]
- 2
- 3
- 4
- 5

AME DISTITRON VE 370 UV Curing

Sample Information		Compressive test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix UV V.E. 370_Crosshead motion: 1,30 mm/min.				
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Comp. Stress MPa	Comp. Strain %	Tangent Modulus GPa
1	13,12	3,55	5091,09	109,31	4,78	8,80
2	13,31	3,58	5354,44	112,37	4,63	8,25
3	13,32	3,60	5131,56	107,01	5,37	8,64
4	13,42	3,61	5302,97	109,46	4,35	8,52
5	13,29	3,46	4783,45	104,03	4,60	8,42
✓ Valore medio / mean		13,29	5132,70	108,44	4,74	8,53
Deviazione standard		0,11	224,65	3,11	0,38	0,21
COV %		0,82	4,38	2,87	8,11	2,44

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.



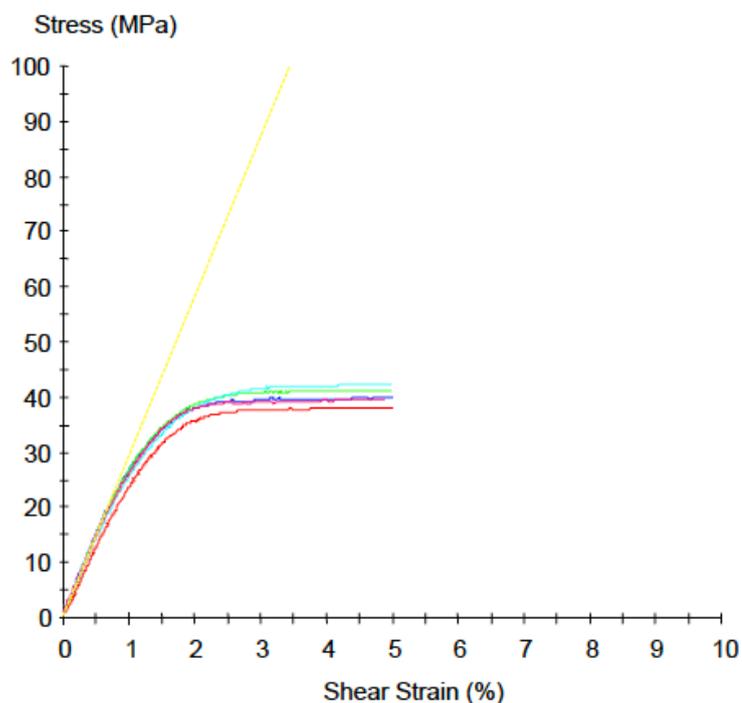
- 1
- [2]
- 3
- 4
- 5

Allegato 4 - Analisi prove di taglio in piano ASTM D3518

AME 6000-T35 Reference

Sample Information		In plane shear test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix reference AME 6000_Crosshead motion: 2,20 mm/min.					
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Shear Stress MPa	Shear Strain %	Shear Modulus GPa	
1	25,40	5,63	11428,46	39,96	5,01	2,89	
2	25,44	5,30	11112,89	41,21	4,95	2,90	
3	25,31	5,37	11499,39	42,30	5,00	2,77	
4	25,36	5,71	11020,91	38,05	5,02	2,52	
5	25,36	5,60	11264,87	39,66	4,88	2,78	
✓ Valore medio / mean		25,37	5,52	11265,31	40,24	4,97	2,77
Deviazione standard		0,05	0,18	202,72	1,61	0,06	0,15
COV %		0,19	3,21	1,80	4,01	1,12	5,45

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.

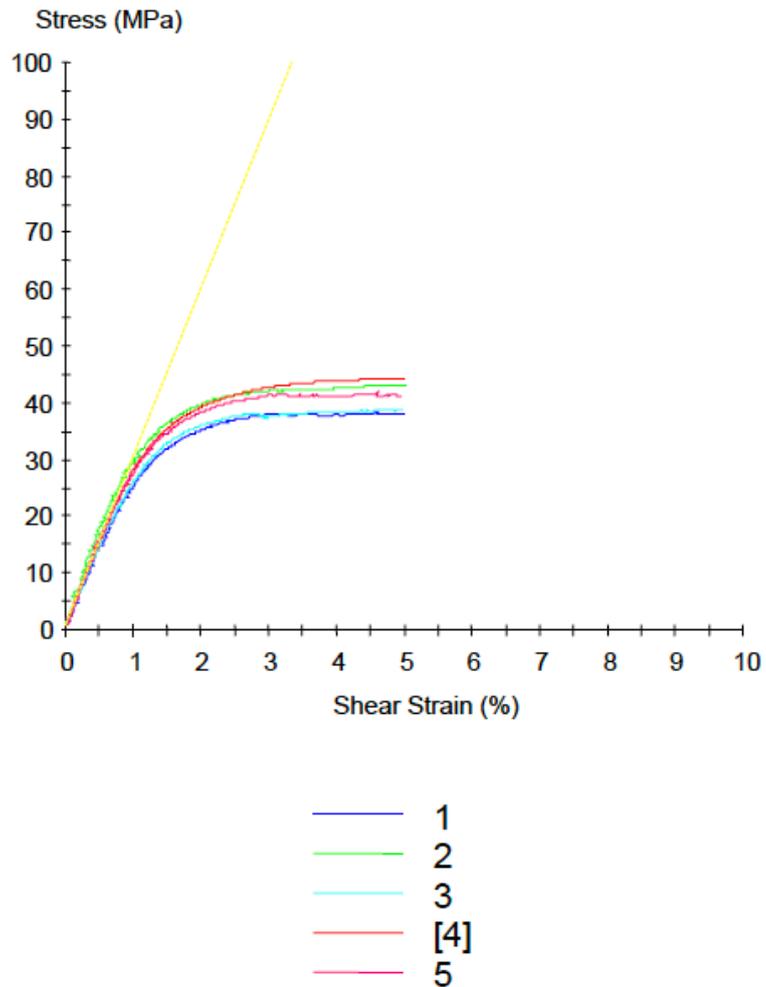


- 1
- 2
- [3]
- 4
- 5

AME 6000-T35 UV Curing

Sample Information		In plane shear test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix UV AME 6000_Crosshead motion: 2,20 mm/min.					
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Shear Stress MPa	Shear Strain %	Shear Modulus GPa	
1	24,76	5,32	9990,02	37,92	5,02	2,66	
2	24,73	4,98	10640,49	43,20	5,02	2,96	
3	24,63	5,23	9953,38	38,63	4,99	2,79	
4	24,26	4,86	10409,19	44,14	5,02	2,83	
5	24,23	4,99	9972,57	41,24	4,96	2,90	
✓ Valore medio / mean		24,52	5,08	10193,13	41,03	5,00	2,83
Deviazione standard		0,26	0,19	313,93	2,73	0,03	0,11
COV %		1,05	3,77	3,08	6,66	0,54	4,01

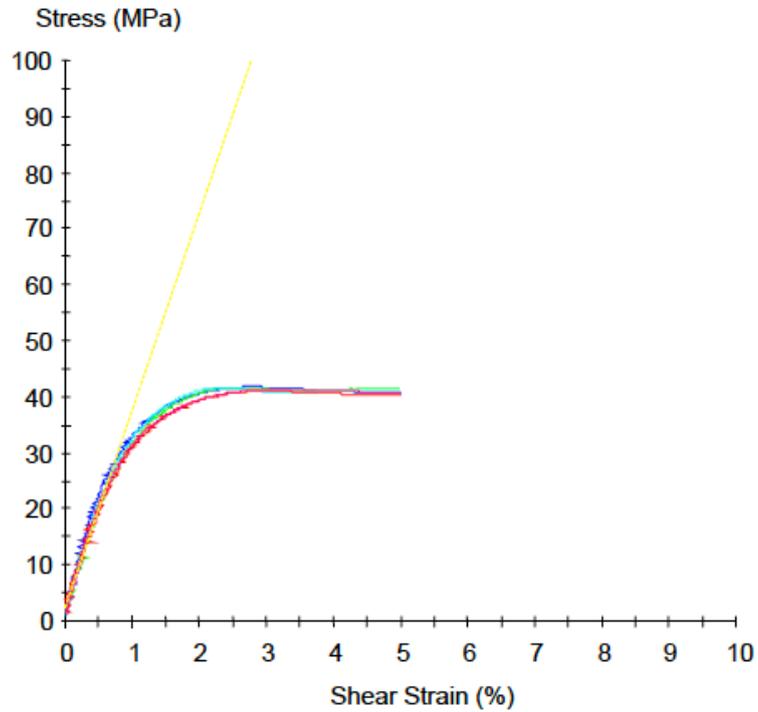
Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.



AME 6001-INF135 Reference

Sample Information		In plane shear test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix reference AME 6001 postcured composite_Crosshead motion: 2,20 mm/min.					
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Shear Stress MPa	Shear Strain %	Shear Modulus GPa	
1	24,74	3,74	7544,98	40,77	5,02	3,43	
2	23,84	3,79	7476,96	41,38	4,99	3,48	
3	24,95	3,71	7616,73	41,14	4,98	3,75	
4	24,92	3,73	7478,43	40,23	5,01	3,34	
5	24,75	3,78	7615,83	40,70	4,99	3,46	
✓ Valore medio / mean		24,64	3,75	7546,59	40,84	5,00	3,49
Deviazione standard		0,46	0,03	69,30	0,44	0,01	0,15
COV %		1,86	0,90	0,92	1,08	0,28	4,40

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.

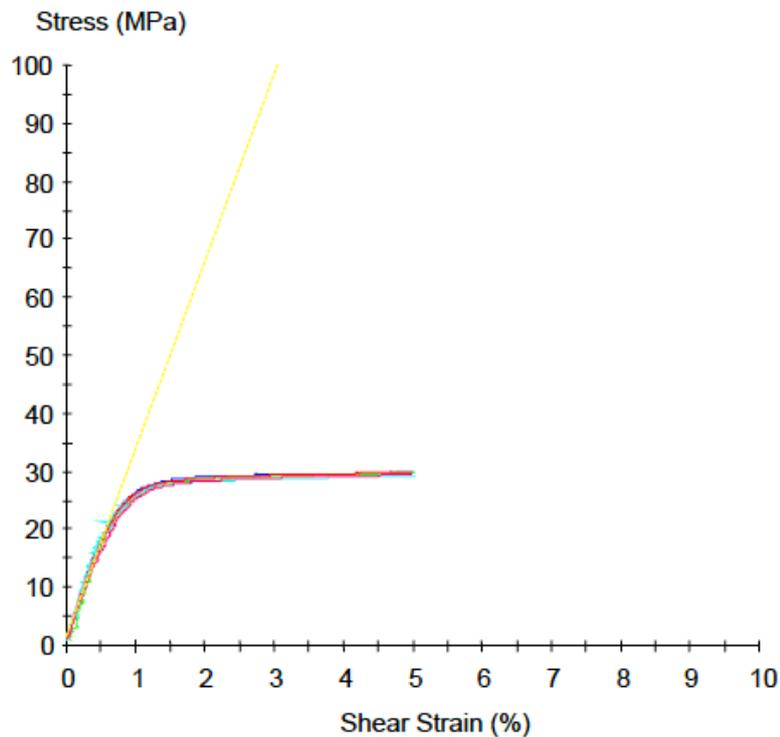


- 1
- [2]
- 3
- 4
- 5

AME 6001-INF135 UV Curing

Sample Information		In plane shear test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix UV AME 6001_Crosshead motion: 2,20 mm/min.				
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Shear Stress MPa	Shear Strain %	Shear Modulus GPa
1	24,78	3,38	4974,58	29,70	5,01	2,92
2	24,86	3,40	5035,27	29,79	5,03	3,39
3	24,78	3,42	4934,20	29,11	5,03	2,92
4	24,71	3,36	4957,59	29,86	4,99	2,90
5	24,59	3,43	4957,93	29,39	5,00	2,81
✓ Valore medio / mean		24,74	4971,91	29,57	5,01	2,99
Deviazione standard		0,10	38,22	0,31	0,02	0,23
COV %		0,41	0,84	0,77	1,05	0,34

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.



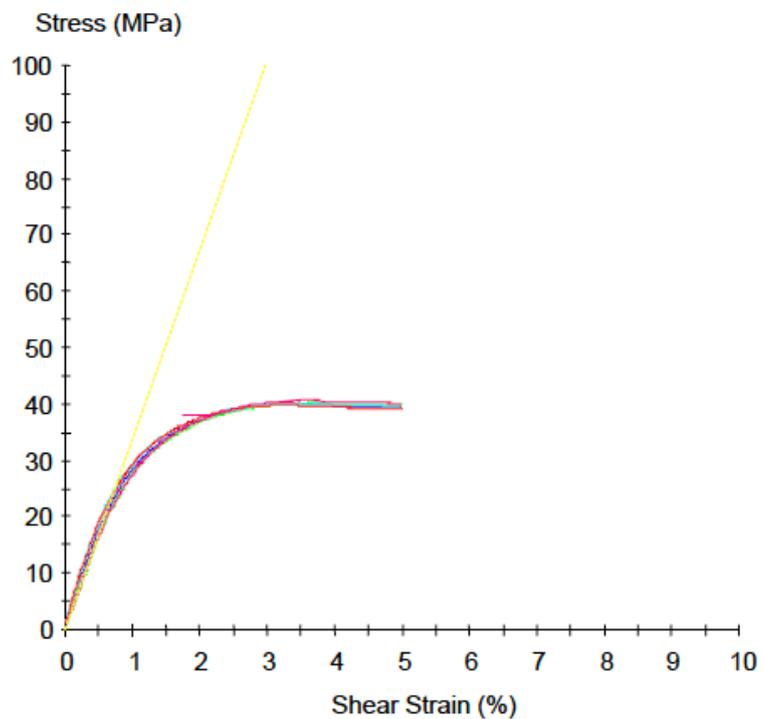
- 1
- 2
- 3
- [4]
- 5

DISTITRON VE 370 Reference

Sample Information | In plane shear test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m² matrix reference V.E 370_Crosshead motion: 2,20 mm/min.

Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Shear Stress MPa	Shear Strain %	Shear Modulus GPa
1	23,93	3,95	7441,97	39,37	5,00	3,09
2	24,86	3,82	7545,78	39,73	5,01	3,00
3	24,62	3,93	7676,89	39,67	4,97	3,12
4	24,97	3,83	7477,80	39,10	5,02	3,18
5	25,02	3,82	7663,66	40,09	4,99	3,16
✓ Valore medio / mean	24,68	3,87	7561,22	39,59	5,00	3,11
Deviazione standard	0,45	0,06	106,41	0,38	0,02	0,07
COV %	1,81	1,66	1,41	0,96	0,37	2,22

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.

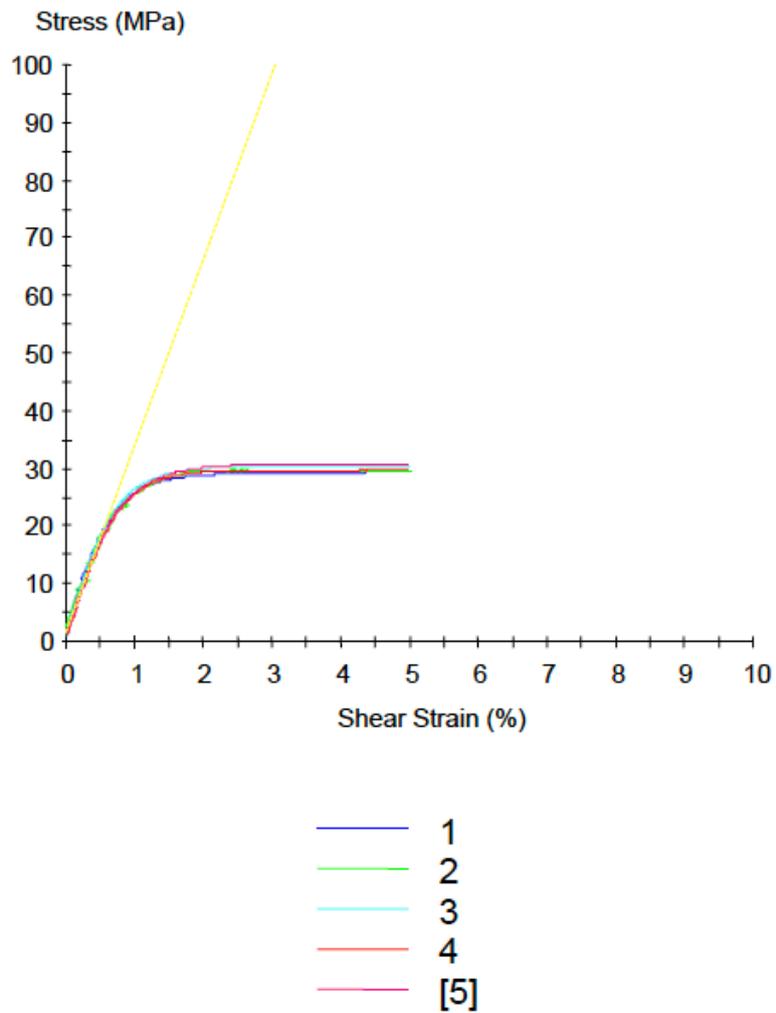


- 1
- 2
- 3
- 4
- [5]

DISTITRON VE 370 UV Curing

Sample Information		In plane shear test_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix UV VE 370_Crosshead motion: 2,20 mm/min.					
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Shear Stress MPa	Shear Strain %	Shear Modulus GPa	
1	24,81	3,42	4993,24	29,42	5,01	2,73	
2	24,83	3,42	5033,64	29,64	5,04	2,56	
3	24,86	3,36	5058,10	30,28	5,01	3,04	
4	24,74	3,42	5037,41	29,77	4,97	2,87	
5	24,86	3,37	5133,80	30,64	4,99	2,84	
✓ Valore medio / mean		24,82	3,40	5051,24	29,95	5,01	2,81
Deviazione standard		0,05	0,03	51,79	0,50	0,03	0,18
COV %		0,20	0,89	1,03	1,66	0,52	6,34

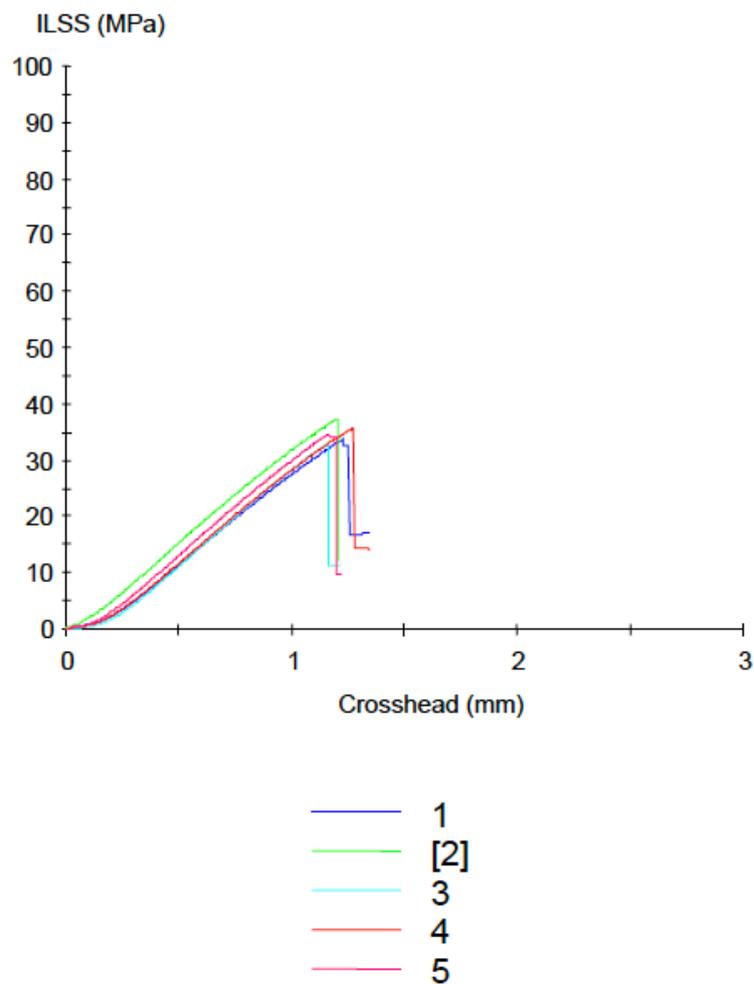
Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.



Allegato 5 - Analisi prove ILSS ISO 14130

AME 6000-T35 Reference

Sample Information		Test ILSS_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix reference AME 6000_Span: 5 X thickness_Crosshead motion: 1,00 mm/min.			
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Short Beam Strength MPa	
1	25,06	5,81	6523,71	33,60	
2	25,08	5,67	7072,94	37,30	
3	25,12	5,92	6504,49	32,80	
4	25,11	5,95	7100,73	35,65	
5	25,11	5,79	6695,24	34,54	
✓ Valore medio / mean		25,10	5,83	6779,42	34,78
Deviazione standard		0,03	0,11	290,45	1,76
COV %		0,10	1,92	4,28	5,07
Specimen #	Comments				
1	Modalità rottura: interlaminar shear collapse.				
2	Modalità rottura: interlaminar shear collapse.				
3	Modalità rottura: interlaminar shear collapse.				
4	Modalità rottura: interlaminar shear collapse.				
5	Modalità rottura: interlaminar shear collapse.				

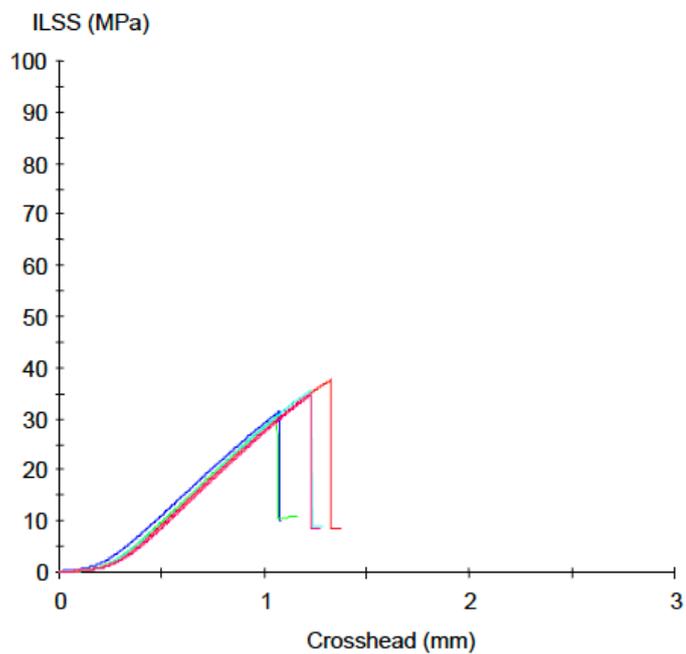


AME 6000-T35 UV Curing

Sample Information | Test ILSS_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m² matrix UV AME 6000_Span: 5 X
thickness_Crosshead motion: 1,00 mm/min.

Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Short Beam Strength MPa
1	25,09	5,14	5389,27	31,34
2	25,15	5,30	5396,65	30,36
3	25,09	5,30	6295,37	35,51
4	25,10	5,07	6352,15	37,44
5	25,25	5,20	6055,33	34,59
✓ Valore medio / mean	25,14	5,20	5897,75	33,85
Deviazione standard	0,07	0,10	474,09	2,94
COV %	0,27	1,93	8,04	8,69

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: interlaminar shear collapse.
2	Modalità rottura: interlaminar shear collapse.
3	Modalità rottura: interlaminar shear collapse.
4	Modalità rottura: interlaminar shear collapse.
5	Modalità rottura: interlaminar shear collapse.

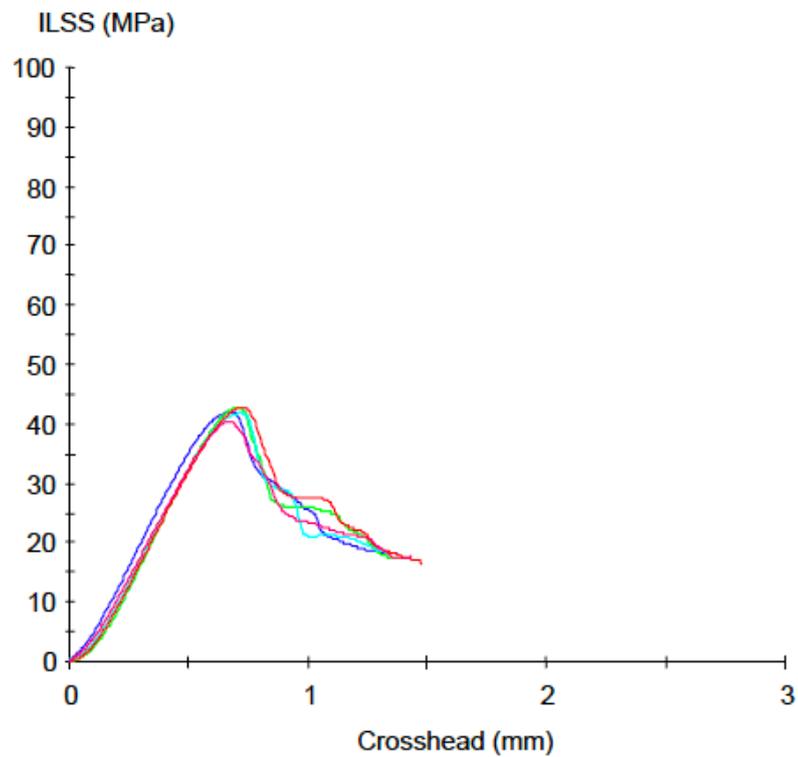


- 1
- 2
- 3
- [4]
- 5

AME 6001-INF135 Reference

Sample Information		Test ILSS_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix reference AME 6001_Span: 5 X thickness_Crosshead motion: 1,00 mm/min.		
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Short Beam Strength MPa
1	20,13	3,71	4179,00	41,97
2	20,17	3,73	4284,82	42,71
3	20,18	3,70	4151,29	41,70
4	20,18	3,64	4190,13	42,78
5	20,10	3,76	4071,96	40,41
✓ Valore medio / mean		20,15	4175,44	41,91
Deviazione standard		0,04	76,62	0,96
COV %		0,18	1,84	2,30

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: plastic failure.
2	Modalità rottura: plastic failure.
3	Modalità rottura: plastic failure.
4	Modalità rottura: plastic failure.
5	Modalità rottura: plastic failure.

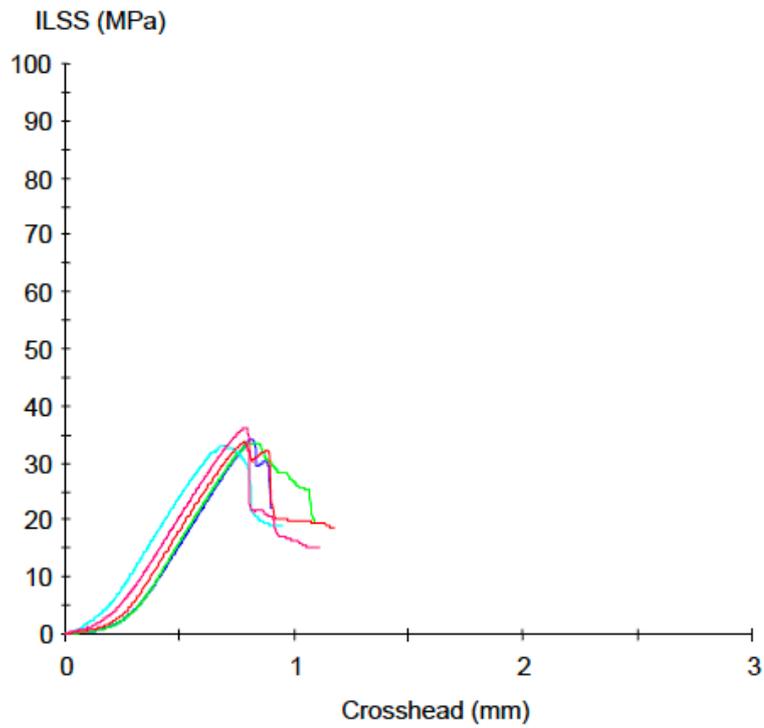


- 1
- 2
- 3
- [4]
- 5

AME 6001-INF135 UV Curing

Sample Information		Test ILSS_ Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix UV AME 6001_Span: 5 X thickness_Crosshead motion: 1,00 mm/min.			
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Short Beam Strength MPa	
1	17,68	3,39	2730,63	34,17	
2	17,77	3,59	2842,28	33,42	
3	17,79	3,60	2813,57	32,95	
4	17,75	3,52	2805,85	33,68	
5	17,58	3,55	3012,57	36,20	
✓ Valore medio / mean		17,71	3,53	2840,98	34,08
Deviazione standard		0,09	0,08	104,41	1,26
COV %		0,48	2,40	3,68	3,71

Specimen #	Comments
1	Failure mode: plastic collapse.
2	Failure mode: plastic collapse.
3	Failure mode: plastic collapse.
4	Failure mode: plastic collapse.
5	Failure mode: plastic collapse.



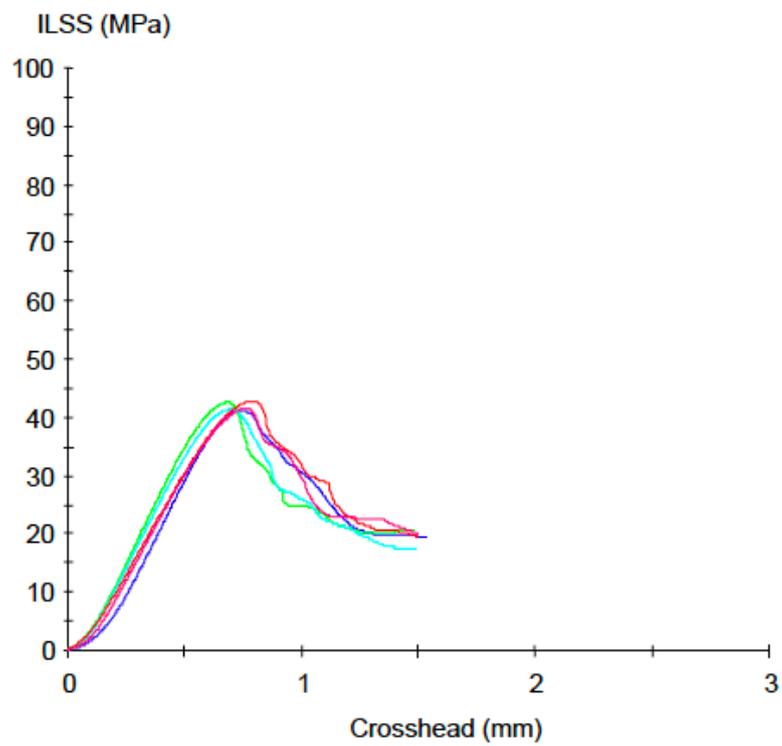
- 1
- 2
- 3
- 4
- [5]

DISTITRON VE 370 UV Reference

Sample Information | Test ILSS_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m² matrix reference V.E 370_Span: 5
X thickness_Crosshead motion: 1,00 mm/min.

Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Short Beam Strength MPa
1	20,13	3,79	4187,18	41,16
2	20,11	3,76	4282,95	42,48
3	20,09	3,75	4154,65	41,36
4	20,17	3,75	4314,37	42,78
5	20,15	3,81	4243,29	41,45
✓ Valore medio / mean	20,13	3,77	4236,49	41,85
Deviazione standard	0,03	0,03	65,95	0,73
COV %	0,16	0,71	1,56	1,75

Specimen #	Comments
1	Modalità rottura: accettata.
2	Modalità rottura: accettata.
3	Modalità rottura: accettata.
4	Modalità rottura: accettata.
5	Modalità rottura: accettata.



- 1
- 2
- 3
- [4]
- 5

DISTITRON VE 370 UV Curing

Sample Information		Test ILSS_Monolitico GFRP 11 Lay 400 gr/m ² matrix UV V.E 370_Span: 5 X thickness_Crosshead motion: 1,00 mm/min.			
Specimen #	Width mm	Thickness mm	Peak Load N	Short Beam Strength MPa	
1	17,67	3,45	2889,58	35,55	
2	17,81	3,80	2808,87	31,13	
3	17,65	3,38	2784,02	35,00	
4	17,55	3,49	2612,67	31,99	
5	17,90	3,59	2858,24	33,36	
✓ Valore medio / mean		17,72	3,54	2790,68	33,41
Deviazione standard		0,14	0,16	107,71	1,89
COV %		0,78	4,60	3,86	5,67
Specimen #	Comments				
1	Failure mode: plastic collapse.				
2	Failure mode: plastic collapse.				
3	Failure mode: plastic collapse.				
4	Failure mode: plastic collapse.				
5	Failure mode: plastic collapse.				

