

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Tesi di laurea sperimentale

Studio delle proprietà di resine epossidiche reticolate con complessi di Fe-NHC anti-fiamma

CANDIDATO

Matteo Sanviti

RELATORE

Prof. Laura Mazzocchetti

CORRELATORE

Prof. Rita Mazzoni

Dott. Andrea Cingolani

Dott. Stefano Merighi

Sommario

1. Introduzione	1
1.1. Resine epossidiche.....	1
1.1.1. Resine epossidiche come matrici in materiali compositi	3
1.1.2. Reticolazione di resine epossidiche.....	5
1.1.3. Meccanismo di reticolazione di resine epossidiche	8
1.1.4. Studio cinetico del processo di cura di resine epossidiche.....	10
1.2. Il pericolo di incendio in materiali polimerici.....	12
1.3. Complessi ciclopentadienonici di Fe ⁰ con leganti carbenici-N-eterociclici.....	14
1.3.1. Carbeni N-eterociclici e sintesi di loro complessi	16
2. Scopo.....	20
3. Risultati e discussione.....	22
3.1. Sintesi di complessi organometallici di Fe ⁰ con leganti diamminici.....	22
3.1.1. Sintesi del precursore del legante 1,3 <i>NN</i> Di(3-ammino-BOCpropil) Imidazol Cloruro	22
3.1.2. Sintesi del complesso di Ferro ⁰ Dicarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5- difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) (1,3- <i>NN</i> -Di(3-ammino propil) Imidazolo) Ferro ⁰	23
3.1.3. Sintesi del complesso di Ferro ⁰ Dicarbonil (1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one) (1,3- <i>NN</i> -Di (3-amminopropil) Imidazolo) Ferro ⁰	26
3.2. Studio del processo di cura sul sistema DGEBA-3	29
3.2.1. Studio termogravimetrico sul sistema DGEBA-3.....	30
3.2.2. Analisi DSC dinamiche sulle formulazioni DGEBA-3	32
3.2.3. Analisi DSC isoterme sulle formulazioni DGEBA-3	34
3.3. Studio del processo di cura sul sistema DGEBA-5	37
3.3.1. Studio termo gravimetrico sul sistema DGEBA-5.....	37
3.3.2. Analisi DSC dinamiche sulle formulazioni DGEBA-5	38
3.3.3. Analisi DSC isoterme sulle formulazioni DGEBA-5	40

3.4. Studio del processo di cura del sistema EC157-5.....	42
3.4.1. Studio termogravimetrico sul sistema EC157-5	42
3.4.2. Analisi DSC dinamiche sulle formulazioni EC157-5.....	44
3.4.3. Analisi DSC isoterme sulle formulazioni EC157-5.....	45
3.5. Caratterizzazione IR dei formulati	47
3.6. Caratterizzazione del sistema EC157-5 tramite analisi con Cono Calorimetro	49
4. Conclusioni.....	56
5. Parte sperimentale	57
5.1. Strumenti e metodi.....	57
5.2. Sintesi dei complessi metallici 3 e 5.....	58
5.3. Preparazione dei formulati resina-indurente.....	64
6. Bibliografia	66

1. Introduzione

1.1. Resine epossidiche

Per “resina epossidica” si intendono tutti i derivati di prepolimeri a basso peso molecolare contenenti più di un gruppo epossidico, ovvero strutture cicliche costituite da due atomi di carbonio ed un atomo di ossigeno legato covalentemente ad entrambi (figura 1.1.1).

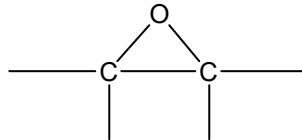
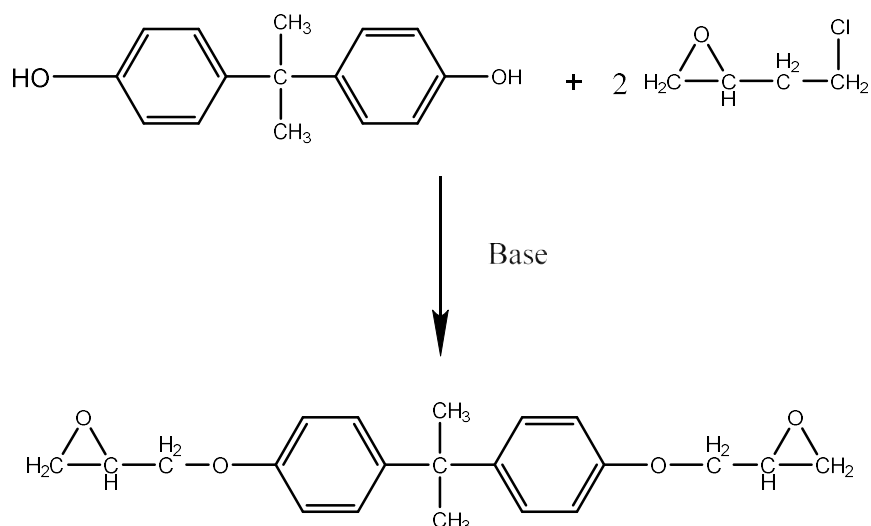


Figura 1.1.1. Gruppo epossidico.

Le principali famiglie di resine epossidiche sono: a base Bisfenolo-A, cicloalifatiche, trifunzionali, tetrafunzionali, novolacche, contenenti Fluoro, Fosforo, o Silicio[1]. Le più comuni tra queste restano le resine epossidiche a base Bisfenolo A (BPA), ma a causa della tossicità dei monomeri e della loro provenienza da fonti non rinnovabili si stanno studiando da anni alternative biocompatibili e sostenibili. Ciò sta portando allo sviluppo di formulazioni sempre meno tossiche e/o a base naturale[2][3].

Il Diglicidil Etere del Bisfenolo A (DGEBA) viene attualmente prodotto facendo reagire Epicloridrina con Bisfenolo A in catalisi basica (schema 1.1.1). I vari oligomeri ottenuti dal Bisfenolo A (figura 1.1.2) costituiscono prepolimeri che, a seconda della loro iniziale lunghezza, daranno alla resina finita proprietà termomeccaniche specifiche. La formulazione di resine epossidiche prevede dunque la miscelazione di derivati del BPA a diversa lunghezza di catena (diversi “tagli”) per ottenere le proprietà finali desiderate.



Schema 1.1.1. Sintesi di DGEBA da bisfenolo A ed Epicloridrina.

La struttura molecolare e le caratteristiche chimico fisiche della resina, infatti, dipenderanno significativamente dal numero di unità ripetenti “n” del precursore polimerico stesso (oligomero in figura 1.1.2), così come anche le proprietà dei precursori prima della loro reticolazione: ad esempio oligomeri a più alto peso molecolare si presenteranno come liquidi molto più viscosi rispetto a oligomeri a minor peso molecolare, influenzando in tal modo anche le temperature necessarie a processare e, a seguire, a curare il materiale [4].

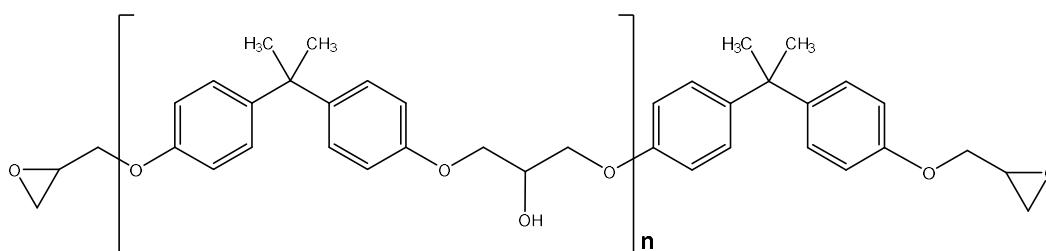


Figura 1.1.2. Struttura di una resina epossidica a base di Bisfenolo A e Diglicidil Etere.

Oltre al necessario indurente (ed eventuale sistema catalitico), altri componenti che si possono aggiungere in fase di formulazione di una resina epossidica sono: diluenti per ridurre la viscosità, plastificanti per aumentare la resistenza all’impatto nel materiale ottenuto post indurimento o altri tipi di additivi.

Le resine epossidiche non generano sostanze volatili e non si restringono in fase di cura, danno un’ottima adesione a una vasta gamma di fillers, fibre ed altri substrati ed hanno

eccellente resistenza ad agenti chimici e solventi. L'esistenza di diversi processi di cura e svariati precursori polimerici portano i materiali a base epossidica ad avere proprietà modulabili e molto differenti tra loro. Sono ampiamente utilizzate come adesivi, film per coating e come materiali incapsulanti. Molti adesivi strutturali sono a base epossidica, da qui il loro principale impiego in ambito industriale ed aerospaziale[1]. Uno dei principali utilizzi delle resine epossidiche è come matrici in materiali compositi.

1.1.1. Resine epossidiche come matrici in materiali compositi

Un "composito" è un materiale multicomponente che comprende domini con differenti fasi delle quali almeno una è continua[5]. Questi particolari materiali, se adeguatamente sviluppati, possiedono proprietà profondamente differenti rispetto a quelli che li compongono presi singolarmente[6]. Il loro principale impiego è la creazione di manufatti con proprietà meccaniche elevate, soprattutto associate ad un basso peso specifico. Classicamente un materiale composito è costituito da due diverse fasi che interagiscono tra loro fisicamente e/o chimicamente (figura 1.1.3). Una di esse è continua, l'altra invece è discontinua. È possibile quindi identificare tre zone di interesse: la fase continua, detta matrice, la fase discontinua, detta rinforzo, e la zona di interazione tra le due: l'interfaccia[6].

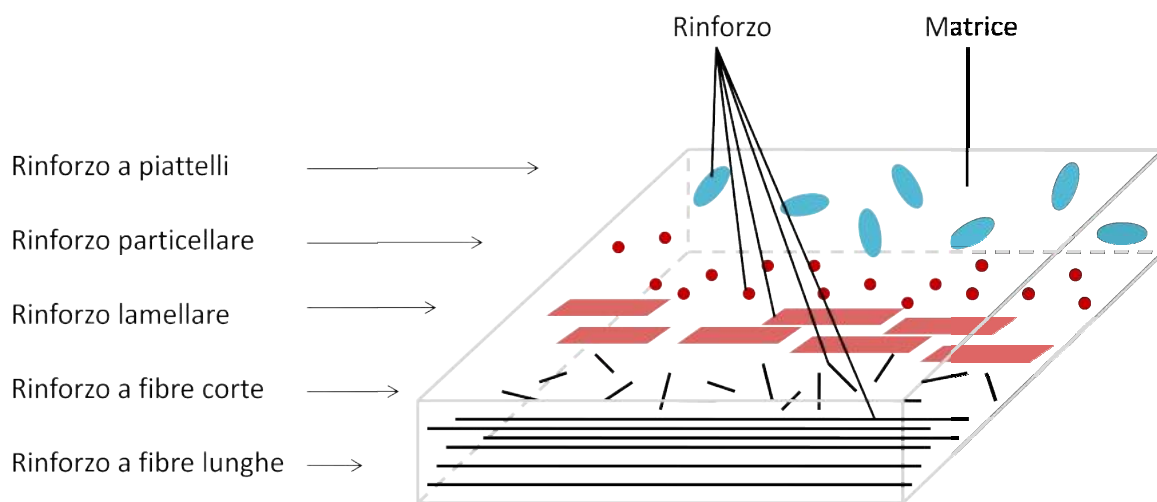


Figura 1.1.3. Schema grafico dei tre domini di un materiale composito.

La zona di interfaccia ha notevole rilevanza nel determinare quelle che saranno le proprietà finali del materiale: interazioni deboli tra fase continua e discontinua comprometteranno un effettivo rinforzo, viceversa il composito risulterà meccanicamente performante per l'efficace

stabilizzazione della miscela solida eterogenea a causa di un'interazione più significativa all'interfaccia[7]. Le matrici principalmente utilizzate per la fabbricazione di compositi sono:

- Matrici ceramiche (CMCs)[8]
- Matrici metalliche (MMCs) [9]
- Matrici polimeriche[10]

Le matrici polimeriche si dividono in due gruppi: matrici polimeriche termoindurenti e matrici polimeriche termoplastiche.

I polimeri termoplastici sono composti da macromolecole lineari. Sono materiali caratterizzati da un comportamento “viscoelastico”, ovvero non presentano transizione di fase del primo ordine solido-liquido, ma hanno sempre un range di temperatura nella quale avviene la transizione del secondo ordine detta “transizione vetrosa”. Le matrici termoplastiche più utilizzate industrialmente sono a base di poliammidi (PA), polipropilene (PP), policarbonati (PC), polietilentereftalato (PET), polietereimmide (PEI), polietere etere chetone (PEEK) e polifenilensolfuro (PPS) [10].

I polimeri termoindurenti, invece, una volta formati, sono composti da macromolecole altamente reticolate; sono materiali rigidi, insolubili ed infusibili. Oltre una buona inerzia chimica possiedono elevatissimi moduli elastici rispetto ai polimeri termoplastici, ma richiedono lunghi tempi di lavorazione. I polimeri termoindurenti possiedono anche una bassa deformazione a rottura, che limita la resilienza del manufatto finale. Per poter sviluppare un materiale termoindurente occorre partire da monomeri (o prepolimeri) contenenti un numero di funzionalità pari a due o maggiore. Affinché le catene lineari, formate dalla reazione di due gruppi funzionali su ogni monomero, possano legarsi chimicamente tra loro occorrono più di due gruppi reattivi su almeno uno dei monomeri reagenti: in questo modo sarà possibile formare un reticolo molecolare efficace. A differenza delle matrici termoplastiche i termoindurenti richiedono un trattamento specifico, utile per poter sviluppare un grado di reticolazione necessario affinché il materiale presenti le caratteristiche meccaniche desiderate: le prime sono composte da polimero già formato, le seconde sono composte da monomeri e/o oligomeri precursori ancora non polimerizzati. La conversione dei precursori nella resina indurita prende il nome di “cura” e prevede l'indurimento del materiale tramite una reazione di polimerizzazione. La polimerizzazione può essere attivata per via termica, luminosa, catalitica, o mista a seconda del sistema monomero in questione. È il grado di reticolazione

che ha maggior impatto sulla Tg, durezza e fragilità di questi materiali[11]. Il processo di cura spesso necessita di tempi lunghi e pone, di fatto, il più grande limite alla fabbricazione di manufatti a base termoindurente.

Le matrici termoindurenti più utilizzate industrialmente sono le resine epossidiche, poliestere, vinilestere, poliuretaniche, fenoliche, cianato-estere. Tra queste le resine epossidiche sono sicuramente le più studiate in virtù della loro versatilità e dei loro alti valori di modulo elastico e durezza. Le resine epossidiche possono essere trattate con più tecniche di lavorazione, permettendo più libertà in fase di sviluppo[1].

1.1.2. Reticolazione di resine epossidiche

Il processo di reticolazione serve per rendere la resina solida affinché il materiale possieda le specifiche richieste per il suo futuro impiego. È un processo che si rende necessario per la lavorazione di tutti i materiali termoindurenti. Questo trattamento prevede la reticolazione dei monomeri (od oligomeri) che compongono la resina grazie all'aggiunta di un composto "indurente". Nel caso di resine epossidiche quasi sempre l'indurente è una diammina in grado di legare più gruppi epossidici a formare una rete con le molecole di resina. L'intero processo è complesso e i fattori che possono influenzarlo sono molteplici. I più comuni metodi di cura per attivare la reticolazione sono: termici, catalitici, attraverso radiazioni luminose, o misti[4]. Il metodo più comunemente utilizzato, di seguito trattato, è per via termica.

Con il procedere della reazione si formano oligomeri dal peso molecolare sempre più elevato, quest'ultimo aumenta ancor più al crearsi dei primi network polimerici fino ad arrivare a valori tendenti all'infinito in prossimità del punto di gel. Non appena si forma un reticolo molecolare abbastanza espanso, infatti, il composto raggiunge un punto critico detto "gel point"[12]. Il gel point, o punto di gelazione, viene raggiunto una volta che le catene lineari, formatesi col decorrere della reazione, iniziano a connettersi tra loro tramite legami covalenti; al punto di gelazione si ha un drastico incremento del peso molecolare e la viscosità aumenta tanto da rendere impossibile lo scorrere della parte soluta all'interno del gel. Macroscopicamente, in queste condizioni, si osserva la gelazione irreversibile e quasi istantanea del campione in fase di cura: esso inizia a passare da una fase liquida ad una gommosa, non più modellabile strutturalmente. Il momento esatto in cui avviene la gelazione è molto difficile da stimare perché, pur formandosi una prima maglia molecolare, i moti browniani delle molecole di reagente non sono completamente arrestati e non si ha un cambiamento drastico della cinetica di reazione. È dunque possibile studiare il processo di gelazione tramite analisi reologiche, ma non calorimetriche [13][14].

Il “gel time”, o tempo di gelazione, cambia a seconda della temperatura utilizzata nella cura del campione, così come la Temperatura a seconda di quanto rapido sia il riscaldamento.

Il gel point è generalmente approssimato all'intersezione di Modulo elastico conservativo (G') e Modulo elastico dissipativo (G'') in prove reologiche dinamiche (figura 1.1.4)[15]. Di seguito viene riportata una rappresentazione grafica dell'andamento dei moduli in funzione del tempo di reticolazione per una resina epossidica, i dati sono raccolti da un'analisi DMA (DynamicMechanic Analysis): una tecnica analitica in grado di scomporre il numero complesso G in modulo conservativo e dissipativo, riportandoli in funzioni di tempo, temperatura e frequenza di sollecitazione.

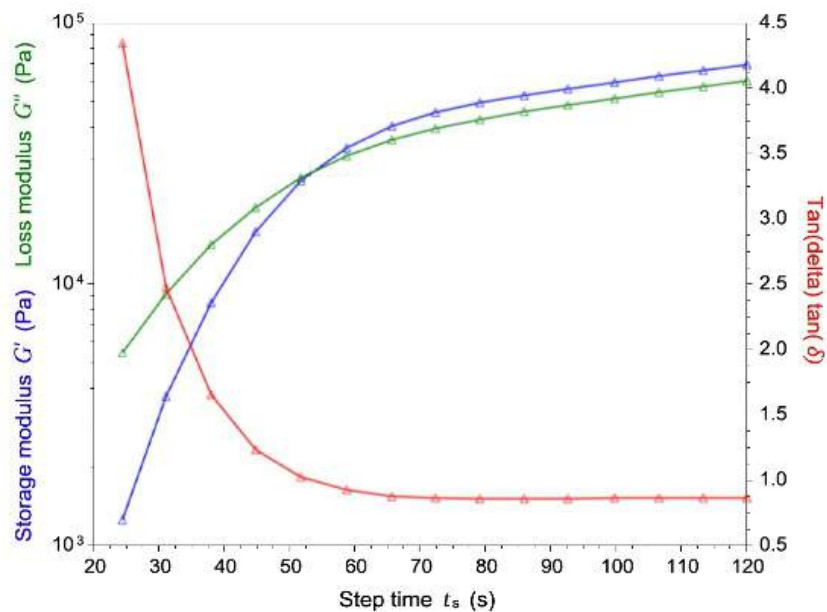


Figura 1.1.4. Un esempio di diagramma da analisi DMA su una resina epossidica in fase di cura. In figura sono distinte in rosso, verde e blu le curve riferite rispettivamente a $\text{Tan}(\delta)$, modulo dissipativo G'' e modulo conservativo G' [16].

È possibile identificare la conversione del sistema in fase di reticolazione al *gel point* attraverso l'equazione 1.

In un sistema reticolante composto da due reagenti (ad esempio un di epossido e una diammina), posto:

α_1 = conversione del reagente 1

α_2 = conversione del reagente 2

f_1 = funzionalità del reagente 1

f_2 = funzionalità del reagente 2

$\alpha_1 = B\alpha_2$ Con B = rapporto stechiometrico dei reagenti

Equazione 1. Flory, 1953

$$\alpha_1 \alpha_2 = \frac{1}{(f_1 - 1)(f_2 - 1)}$$

Per un dato sistema termoindurente, la conversione di *gel point* è costante ed indipendente dalla temperatura e dal tempo di *gel point*[17].

Alla fase di gelazione può seguire quella di “vetrificazione”. In fase di vetrificazione la temperatura di transizione vetrosa (T_g) raggiunge quella di cura, il materiale diventa rigido e le molecole perdono la loro mobilità. In queste condizioni vi è un drastico calo della velocità di reazione poiché questa viene controllata dalla diffusione dei reagenti all’interno della matrice polimerica: i reagenti, non più liberi di muoversi nella matrice come prima della vetrificazione, diffondono lentamente, la diffusione dei reagenti diventa lo stadio lento di reazione. Qualora la temperatura di cura risalga al di sopra della T_g del materiale il processo di cura riprende, se invece la temperatura di cura applicata è maggiore della massima T_g raggiungibile dal sistema non si incorrerà mai nel fenomeno della vetrificazione.

Le complesse fasi che vengono a susseguirsi in fase di cura possono essere rappresentate dal diagramma TTT (Trasformazione Tempo Temperatura). Il diagramma TTT mostra le transizioni di fase che interessano il campione durante la cura in funzione di tempo e temperatura (figura 1.1.5)[18].

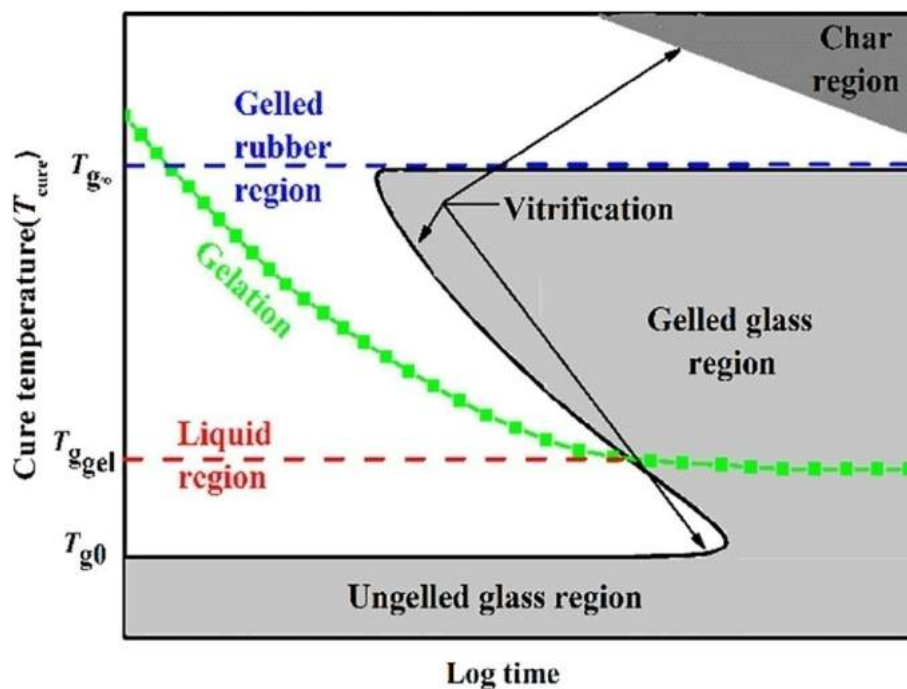


Figura 1.1.5. Diagramma Trasformazione-Tempo-Temperatura [18].

Le curve principali che compongono il diagramma sono tre, esse vengono generalmente definite come:

- **Curva di gelazione:** si forma un network molecolare strutturato, avviene la gelazione.

- **Curva di vetrificazione:** congelamento dei moti rotazionali molecolari, avviene la transizione vetrosa.
- **Curva di cura completa:** arresto della reticolazione dei monomeri, fine del trattamento di cura.

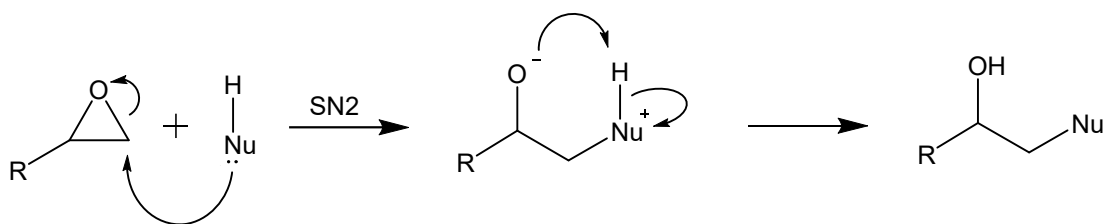
Queste tre curve definiscono diverse regioni sul grafico TTT, che corrispondono a diversi stati fisici della resina: liquido, gel, vetro solido, gel-vetro solido e char (residuo carbonioso). Sul diagramma sono anche riportate le temperature critiche del processo, queste sono tre e si distinguono in:

- **T_{g0}:** temperatura al di sotto della quale non avviene alcun evento reattivo, la resina e l'indurente non interagiscono e non avviene la polimerizzazione.
- **T_{ggel}:** temperatura minima alla quale può avvenire il processo di gelazione.
- **T_{g∞}:** temperatura sopra la quale il polimero curato si trova allo stato gommoso.

Lo studio dei fenomeni chimico-fisici che interessano il processo di reticolazione di una resina epossidica è molto importante per l'ottimizzazione del processo di cura della stessa: se nel ciclo di cura non si opera a temperature superiori a quella di vetrificazione i tempi di reticolazione diventano molto lunghi, a volte infiniti; perciò è molto importante ottimizzare i parametri di cura tenendo in considerazione questo fenomeno. Essendo la vetrificazione un evento reversibile basterà alzare la temperatura per evitare la drastica riduzione dei moti molecolari[19].

1.1.3. Meccanismo di reticolazione di resine epossidiche

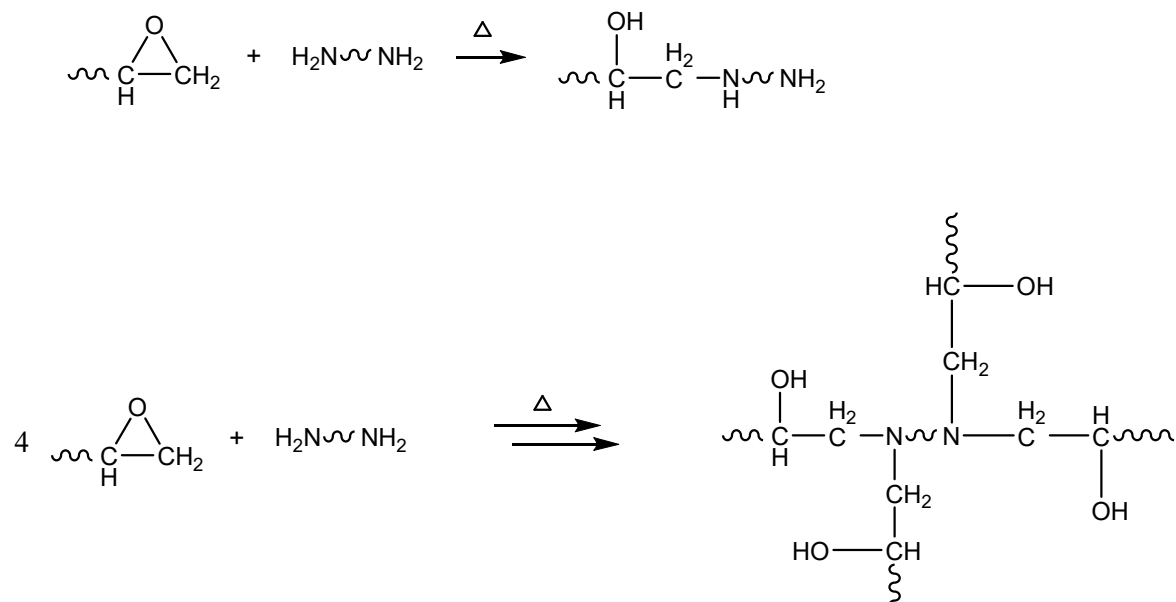
Una resina epossidica necessita di un agente indurente per poter formare il reticolo molecolare che comporrà il prodotto solido. Le resine epossidiche sono composte da monomeri od oligomeri con polifunzionalità epossidiche, queste possono reagire con nucleofili in grado di legare il carbonio meno sostituito del ciclo epossidico (in assenza di catalisi acida e con R ingombrante) (Schema 1.1.2).



Schema 1.1.2. Meccanismo di reazione di sostituzione nucleofila su un anello epossidico, in catalisi basica o neutra.

Il tipo di indurente utilizzato per il trattamento di cura incide molto sulle caratteristiche del materiale finale, per esempio utilizzando un indurente con molti gruppi funzionali attivi si ottengono materiali più rigidi; ogni molecola di indurente lega più molecole di monomero formando diramazioni multiple per ogni centro reattivo, ciò porta alla formazione di un network tridimensionale più compatto, il volume libero intramolecolare diminuisce e si alzano i valori di T_g . Il tipo di indurente utilizzato cambierà anche i valori delle energie di attivazione e delle costanti cinetiche che governano il processo di reticolazione, per questo motivo si otterranno cinetiche caratteristiche non solo per diversi sistemi di resina, ma anche per indurenti differenti; il composto reticolante utilizzato inciderà moltissimo sulle condizioni ottimali di cura[20].

Gli indurenti commerciali più utilizzati per la cura di resine epossidiche sono principalmente ammine polifunzionali, ma è possibile impiegare anche poliacidi carbossilici, anidridi, alcoli e fenoli. Le ammine primarie sono ottimi reagenti nucleofili per addizione al ciclo epossidico. La reazione è attivata dal calore[4]. Ogni gruppo amminico primario lega potenzialmente due gruppi epossidici attraverso legame covalente (schema 1.1.3).



Schema 1.1.3. Meccanismo di reticolazione di resine epossidiche mediante indurente diamminico.

Tra i tanti indurenti utilizzabili per il trattamento di resine epossidiche compaiono anche derivati dell'Imidazolo. Vengono impiegati indurenti imidazolici per due motivi: sono in grado di conferire al materiale curato buone proprietà meccaniche, la reazione di reticolazione

è rapida e permettono la cura del materiale in tempi ragionevolmente brevi. I composti contenenti imidazolo, se utilizzati come leganti organici a metalli di transizione, possono essere stabilizzati in complessi metallici[21].

1.1.4. Studio cinetico del processo di cura di resine epossidiche

Al fine di ottimizzare tempo e temperatura di cura di resine epossidiche sono estremamente utili studi cinetici sulla reazione di reticolazioni, questi permettono di ricavare parametri importanti come tempo totale di cura e temperatura ideale di cura[22].

Le equazioni cinetiche che regolano il processo permettono di esprimere la velocità di avanzamento di reazione come funzione di temperatura e conversione.

Se da/dt = velocità di reazione, $K(T)$ = costante cinetica ed α = conversione, allora:

Equazione 2

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha)$$

Dove $f(\alpha)$ è una funzione di α e $K(T)$ può essere esplicitata in funzione della temperatura secondo l'equazione di Arrhenius (*Equazione 3*).

Equazione 3

$$K(T) = Ae^{\frac{-E}{RT}}$$

Dove E = energia di attivazione, A = costante di Arrhenius, R = costante dei gas perfetti e T = temperatura.

La reazione di reticolazione è esotermica. Ammettendo vi sia dipendenza lineare tra variazione di calore sviluppato dalla reazione rispetto alla velocità della stessa, posto H = Entalpia di reazione e ΔH_{tot} = variazione di Entalpia totale di reazione segue l'equazione 4.

Equazione 4

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)}{\Delta H_{tot}}$$

Inoltre, considerando una reazione isoterma, è possibile determinare la conversione $\alpha(t)$ conoscendo la differenza di Entalpia di reazione al tempo t e la differenza di Entalpia totale di reazione isoterma attraverso l'equazione 5.

Equazione 5

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_{iso}}$$

Conoscendo $f(\alpha)$ ed avendo più curve isoterme sarà possibile determinare la costante di Arrhenius e l'energia d'attivazione che regolano il processo. Tuttavia, non sempre è semplice determinare $f(\alpha)$, in quanto le reazioni che decorrono sono spesso complicate e di difficile interpretazione[23].

La natura della reazione chimica che governa il processo di reticolazione di resine epossidiche è piuttosto complessa: ogni molecola di reagente possiede diversi gruppi in grado di dare l'evento reattivo e le costanti di velocità cambiano per oligomeri diversi, inoltre i gruppi alcolici (-OH) formati durante il decorrere della reazione sono anch'essi in grado di dare sostituzione nucleofila all'anello epossidico, aumentando ancor più la difficoltà interpretativa dello schema di reazione. La reazione di reticolazione di una resina epossidica è esotermica. Il calore sviluppato in fase di crescita delle catene molecolari velocizza l'avanzamento della stessa, in quanto fornisce energia per poter superare la soglia di attivazione di eventi reattivi successivi. In condizioni ideali un sistema resina epossidica-diammina segue una cinetica di tipo auto catalitico, ma fattori di viscosità possono incidere molto sulla velocità di reazione: raggiunto un valore critico di conversione (α) la velocità di reazione perde la sua dipendenza dalla temperatura, questo perché lo stadio lento di reazione diventa la diffusione dei reagenti all'interno della matrice reticolata. Quando l'equazione cinetica controlla la reazione si instaura un "regime cinetico", quando è la diffusione dei reagenti a farlo si ha "regime diffusivo"[24].

Deviazioni dall'idealità si hanno non solo per la viscosità, che determina il tipo di regime, ma anche per oscillazioni termiche, dovute alla formazione di *hot spots* e ad un disomogeneo trasporto di calore. Per queste ragioni le analisi cinetiche di cura su resine epossidiche si basano principalmente su studi di tipo fenomenologico: analisi empiriche di variazioni termiche e reologiche durante tutto il processo di reticolazione al variare del tempo e della temperatura.

La tecnica analitica più comunemente utilizzata per studi cinetici sul processo di reticolazione di termoindurenti è la DSC, o Calorimetria a Scansione Differenziale. Attraverso DSC è possibile determinare la differenza di calore assorbito dal campione per diversi intervalli di temperature e/o di tempo, rispetto ad un riferimento inerte che non subisce alcuna transizione nell'intervallo di tempi e temperature considerato. Operando in condizioni isoterme è possibile calcolare il tempo di fine cura a diverse temperature, oltre ad ottenere l'energia termica totale sviluppata dalla reazione ed il tempo di picco esotermico. Operando in condizioni termiche dinamiche è possibile ricavare la temperatura di cura ottimale, la temperatura di fine cura dinamica e la temperatura di transizione vetrosa del campione post cura[25][26].

1.2. Il pericolo di incendio in materiali polimerici

Da sempre il pericolo di incendio rappresenta una seria minaccia alla sicurezza dell'uomo. Nell'epoca moderna tale pericolo è cambiato molto rispetto alle precedenti, questo perché ora difficilmente si hanno fiamme libere in luoghi pubblici o privati e quelle che ci sono devono sempre essere ben controllate; ciononostante è utile ricordare che parte delle misure di sicurezza adottabili per prevenire il rischio si basano sullo sviluppo di materiali sempre meno pericolosi rispetto a quelli attualmente in uso. Il pericolo di incendio intrinseco di un materiale è il potenziale che esso ha di contribuire significativamente allo sviluppo di fuoco potenzialmente dannoso[27]. Un composto in grado di incendiarsi in determinate circostanze si dice "infiammabile". Quasi tutti i materiali polimerici in commercio sono infiammabili e capaci di generare incendi.

Il meccanismo di combustione di un polimero è molto articolato, i processi chimici che avvengono dipendono dal tipo di materiale che brucia ma è possibile assumere uno schema di combustione comune a tutti. In figura 1.2.1 è riportato il comportamento alla fiamma di un generico materiale polimerico.

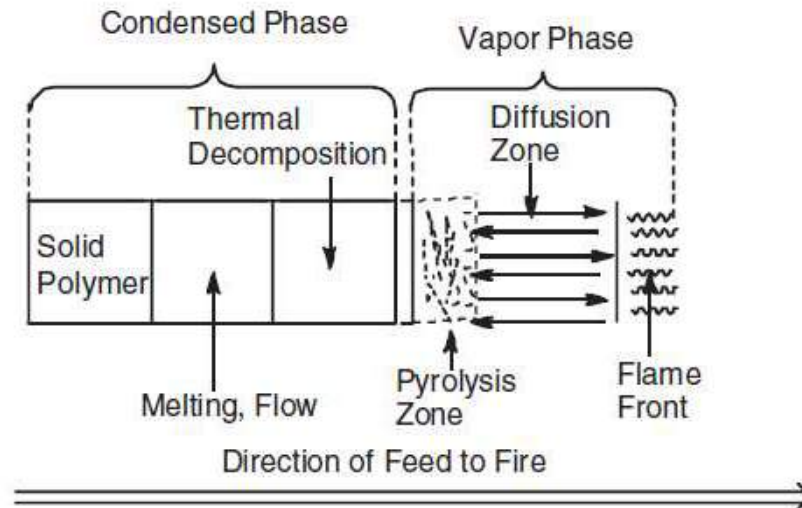


Figura 1.2.1. Rappresentazione schematica di un polimero che brucia[27].

Inizialmente il calore proveniente da fonte esterna decompone uno strato superficiale del materiale, questo comporta uno sviluppo di sostanze volatili altamente infiammabili, le quali possono provocare l'incendio del materiale se in presenza di un innesco (scintille, scariche o fiamme libere). Una volta che tutti i combustibili presenti in stanza cominciano a bruciare si raggiunge la condizione di "flashover", da qui rapidamente si arriva alla condizione di massima temperatura ad incendio pienamente sviluppato[28]. Lentamente il combustibile si esaurisce fino a completo spegnimento delle fiamme (flame out).

Durante la combustione lo strato superficiale di polimero fonde/rammollisce e continua a degradare formando una sezione di composti non volatili in miscela tra loro, mentre al di sopra si forma uno strato di residuo carbonioso infusibile. Questo primo strato, formato da polimero, polimero fuso, polimero parzialmente degradato e char, viene chiamato "fase condensata". Alla fase condensata segue in altezza la "fase gasificata", dove si hanno dapprima i prodotti di pirolisi gassosi infiammabili poi uno strato diffusionale dei suddetti. Al di sopra dello strato diffusionale dei gas infiammabili si ha la loro combustione in fiamma. La fiamma è alimentata dall'ossigeno presente in atmosfera, questa si sviluppa in altezza e genera fumi tossici di combustione[29].

Per diminuire l'infiammabilità di un polimero è possibile aggiungervi additivi anti-fiamma. I più comunemente utilizzati sono[29]:

- Ritardanti di fiamma contenenti Alogeni
- Ritardanti di fiamma contenenti Fosforo
- Ritardanti di fiamma Intumescenti

- Ritardanti di fiamma contenenti Boro
- Ritardanti di fiamma contenenti Silicio

Ognuno di questi partecipa a reazioni e/o processi fisici in grado di inibire la combustione in diversi modi: ritardando l'innesco, soffocando la fiamma, diminuendo il calore e/o il fumo sviluppato. È importante non considerare unicamente la capacità di inibizione d'incendio in un additivo anti-fiamma, ma anche le sostanze che esso rilascia in atmosfera; per esempio è sconsigliabile l'utilizzo di composti alogenati: questi decompongono liberando gas tossici [30]. Per questo motivo negli anni gli studi sull'argomento si sono concentrati molto sullo sviluppo di anti-fiamma a base di Fosforo, Boro ed Azoto. Uno dei più importanti composti ritardanti di fiamma a base Azoto-Fosforo è il Polifosfato di Ammonio, applicato in coatings intumescenti e in espansi rigidi di Poliuretano, mentre tra i più importanti composti a base di Azoto vi sono derivati della Melamina[31]. Recentemente sono stati sviluppati dei composti ritardanti di fiamma a base di anelli eterociclici contenenti Azoto, i quali conferiscono al materiale polimerico minor calore rilasciato in combustione[32].

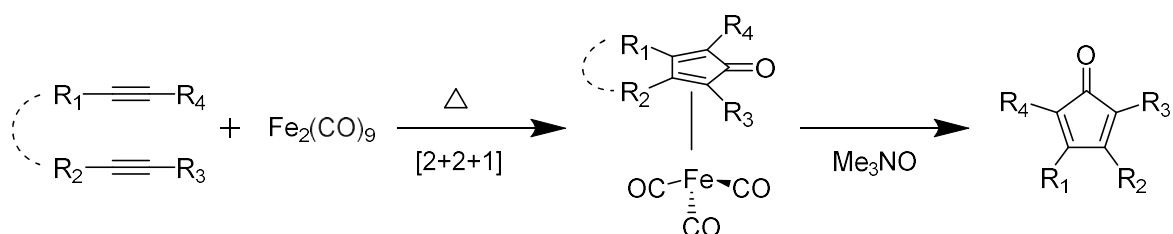
Tra i molti additivi anti-fiamma conosciuti è possibile trovarne anche alcuni a base organometallica, tra questi sono stati sviluppati complessi organometallici di Ferro zerovalente coordinato a leganti aromatici. Già da tempo si conosce il ruolo del Ferrocene come soppressore di fumi e stabilizzante termico in grado di fornire al materiale una maggior resistenza al fuoco[33]. È stata inoltre rilevata un'azione sinergica del Ferrocene in miscela a componenti contenenti gruppi Fosfato per la riduzione del fumo sviluppato durante la combustione[34]. Derivati del Ferrocene sono stati testati con successo come additivi ritardanti di fiamma e soppressori di fumo anche in rese epossidiche, essi sono in grado di sopprimere fino al 60% dei fumi sviluppati in combustione ed abbassare il calore emesso durante la stessa[35].

Scopo di questa ricerca sarà sondare le proprietà anti-fiamma di nuovi indurenti per resine epossidiche a base di Ferro con proprietà redox simili al ferrocene e leganti eterociclici contenenti atomi di azoto.

1.3. Complessi ciclopentadienonici di Fe⁰ con leganti carbenici-N-eterociclici

All'interno di questo elaborato, sono stati presi in considerazione complessi di Ferro coordinati a due diversi leganti: leganti ciclopentadienonici e leganti carbenici-N-eterociclici (NHC).

I complessi di Ferro zerovalenti a base ciclopentadienonica sono conosciuti da tempo: furono per la prima volta osservati come intermedi per la sintesi di ciclopentadienoni da Reppe e Vetter nel 1953 [36] (schema 1.3.1), poi impiegati come leganti per la sintesi del complesso di Rutenio di Shvo nel 1985 [37].



Schema 1.3.1. Sintesi di un generico Ciclopentadienone da precursore alchinico passando per il complesso di Fe^0 come intermedio di reazione.

Sono le peculiari caratteristiche di questi composti a renderne interessante l'applicazione: essi sono semplici da sintetizzare e i reagenti necessari sono facilmente reperibili, inoltre sono stabili all'aria ed all'umidità. I complessi ciclopentadienonici del Ferro presentano attività catalitiche interessanti: questi sono in grado di catalizzare sia reazioni di riduzione sia reazioni di ossidazione, mostrando la capacità di ossidare alcoli e di ridurre gruppi contenenti doppi legami polarizzati[38], sono anche in grado di catalizzare la formazione di legame N-C tra alcol e ammine (amminazione riduttiva)[39]. Ciò che cambia profondamente la reattività di questi composti sono i gruppi sostituenti all'anello ciclopentadienonico: è importante notare che è possibile modulare le proprietà elettroniche e steriche del complesso mostrato in figura semplicemente cambiando i sostituenti R_1, R_2, R_3 o R_4 sull'alchino di partenza. Per esempio, è possibile aumentare l'attività catalitica del complesso in H_2O introducendo un gruppo polare sul legante ciclopentadienonico[40], o renderne la catalisi stereospecifica attraverso l'introduzione di un gruppo chirale. In figura 1.3.1 vengono riportati alcuni esempi presenti in letteratura di complessi di Ferro coordinati a leganti ciclopentadienonici variamente sostituiti.

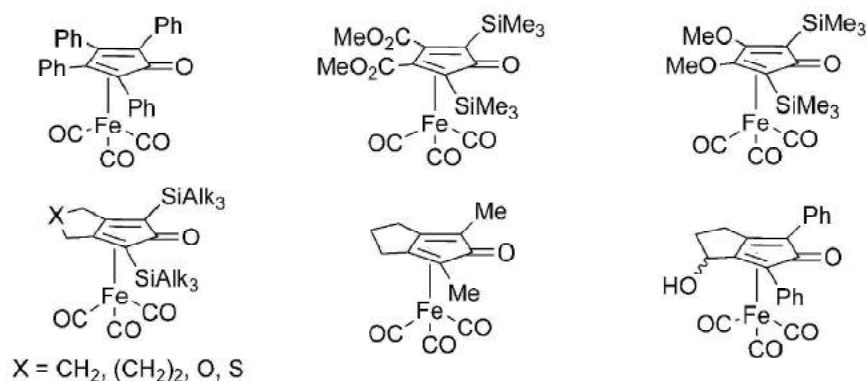


Figura 1.3.1. Complessi di Ferro triscarbonile con diversi leganti ciclopentadienonici[38]. Alk sta per “catena alchilica”.

Oltre alla possibilità di sostituire a piacere l’anello del Ciclopentadienone si possono modificare le proprietà di questi complessi di Ferro mediante la sostituzione di un gruppo Carbonile con un legante differente. Attraverso l’introduzione di un nuovo legante sarà possibile funzionalizzare opportunamente anche quest’ultimo, ampliando le possibilità di sintesi di complessi di Ferro per utilizzi specifici. Ad esempio è possibile conferire una specifica chiralità al catalizzatore attraverso la sostituzione di un legante carbonilico con un legante chirale, rendendone la catalisi di ossidoriduzione stereospecifica[38]; attraverso la sostituzione di un legante carbonilico con un NHC sarà possibile ottenere complessi di Ferro con polarità ed ingombro sterico differenti. È inoltre possibile aggiungere sul ciclo eteroatomico NHC sostituenti in grado di legare un supporto o di polimerizzare una resina epossidica (se funzionalizzati con due gruppi amminici). Complessi di Ferro⁰ con leganti di tipo ciclopentadienonici ed NHC indurenti di resine epossidiche sono oggetto dello studio presentato in questo elaborato.

1.3.1. Carbeni N-eterociclici e sintesi di loro complessi

I “Carbeni N-eterociclici” (NHCs) sono composti eterociclici contenenti almeno un atomo di Azoto e un carbonio carbenico, ovvero un atomo di carbonio neutro disostituito con guscio elettronico a valenza sei[41]. Atomi di Carbonio carbenici recano due elettroni di valenza non condivisi, questi possono trovarsi entrambi sullo stesso orbitale ibridato sp^2 (stato di singoletto) oppure su orbitali p degeneri (stato di tripletto). Carbeni in stato di singoletto possiedono due elettroni come “lonpair” su un orbitale ibridato sp^2 e un secondo orbitale p_π vacante, l’energia del sistema si abbassa per eliminazione di degenerazione orbitalica. Carbeni

in stato di tripletto possiedono due elettroni spaiati su orbitali p_x e p_y , il sistema è stabilizzato energeticamente per massimizzazione del numero di Spin.

Il primo Carbene NHC conosciuto fu isolato da A. J. Arduengo nel 1991[42], la sua struttura è riportata in figura 1.3.2, in figura viene mostrato anche un esempio di un generico NHC con un anello composto da cinque atomi (di cui due di Azoto e tre di Carbonio).

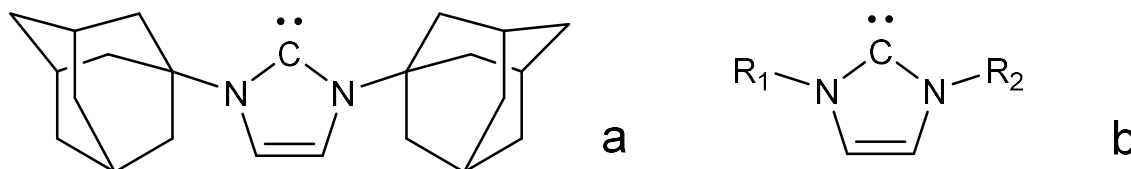


Figura 1.3.2. a) Struttura del primo carbene NHC isolato A. J. Arduengo; b) struttura di un generico carbene NHC con anello a cinque termini sostituito sui due eteroatomi.

I leganti NHC sono ottimi σ donatori, con possibilità di modularne proprietà elettroniche e steriche scegliendo opportunamente i gruppi che andranno a sostituire l'anello. Prendendo come esempio lo schema "b" in figura 1.3.2, sarà possibile variare le proprietà del composto scegliendo i gruppi R₁ ed R₂.

Gli NHC esibiscono una configurazione elettronica di ground state di singoletto con HOMO (orbitale molecolare a più alta energia) ibridato sp^2 e LUMO (orbitale molecolare a più bassa energia) corrispondente all'orbitale p_π vacante: a causa della struttura ciclica viene "forzata" un'ibridazione sp^2 dell'orbitale di valenza sul carbene adiacente agli atomi di azoto. Questi, a loro volta, hanno carattere σ -elettronattrattore e π -elettron donatore sul carbene, svolgendo quindi un ruolo importante nello stabilizzare la struttura attraverso effetto induttivo e mesomerico: il primo abbassa l'energia dell'orbitale σ del carbene diminuendone la densità elettronica, mentre il secondo conferisce sovrapposizione orbitalica con l'orbitale p_π stabilizzando ulteriormente la struttura. In figura 1.3.3 sono schematizzati effetto mesomerico ed induttivo sugli orbitali carbenici di un generico NHC.

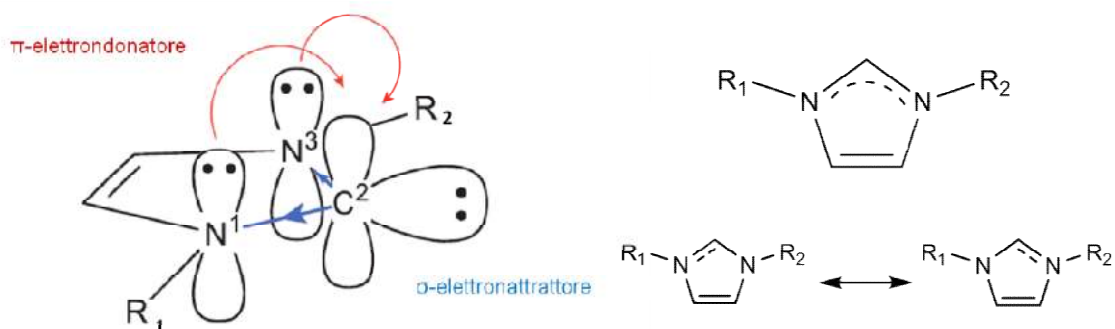


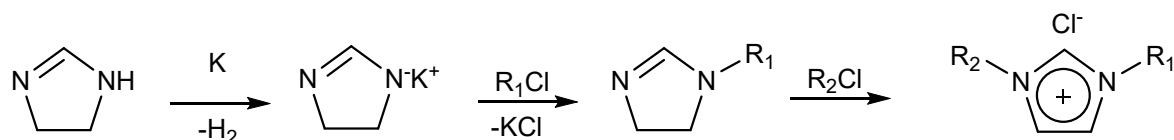
Figura 1.3.3. Effetto induttivo (elettron-attrazione) e mesomerico (elettron-donazione) degli atomi di azoto sul carbene in un sistema NHC[43].

La natura del legame tra carbonio carbenico ed azoto è di carattere intermedio tra singolo e doppio. È possibile virtualmente immaginarlo come risultato di strutture di risonanza che spartiscono il legame π tra i tre atomi coinvolti.

I gruppi “ R_1 ” ed “ R_2 ” svolgono un ruolo estremamente importante: essi stabilizzano cineticamente la molecola di NHC dalla possibile dimerizzazione della stessa per formazione di un doppio legame tra due atomi di carbonio carbenico. Questa reazione è conosciuta come “equilibrio di Wanzlick” [44]. “ R_1 ” ed “ R_2 ” hanno anche grande rilevanza per quanto riguarda la modulazione di proprietà elettroniche dell’intera molecola, questo aspetto influenza profondamente la chimica di coordinazione dei composti NHC[43].

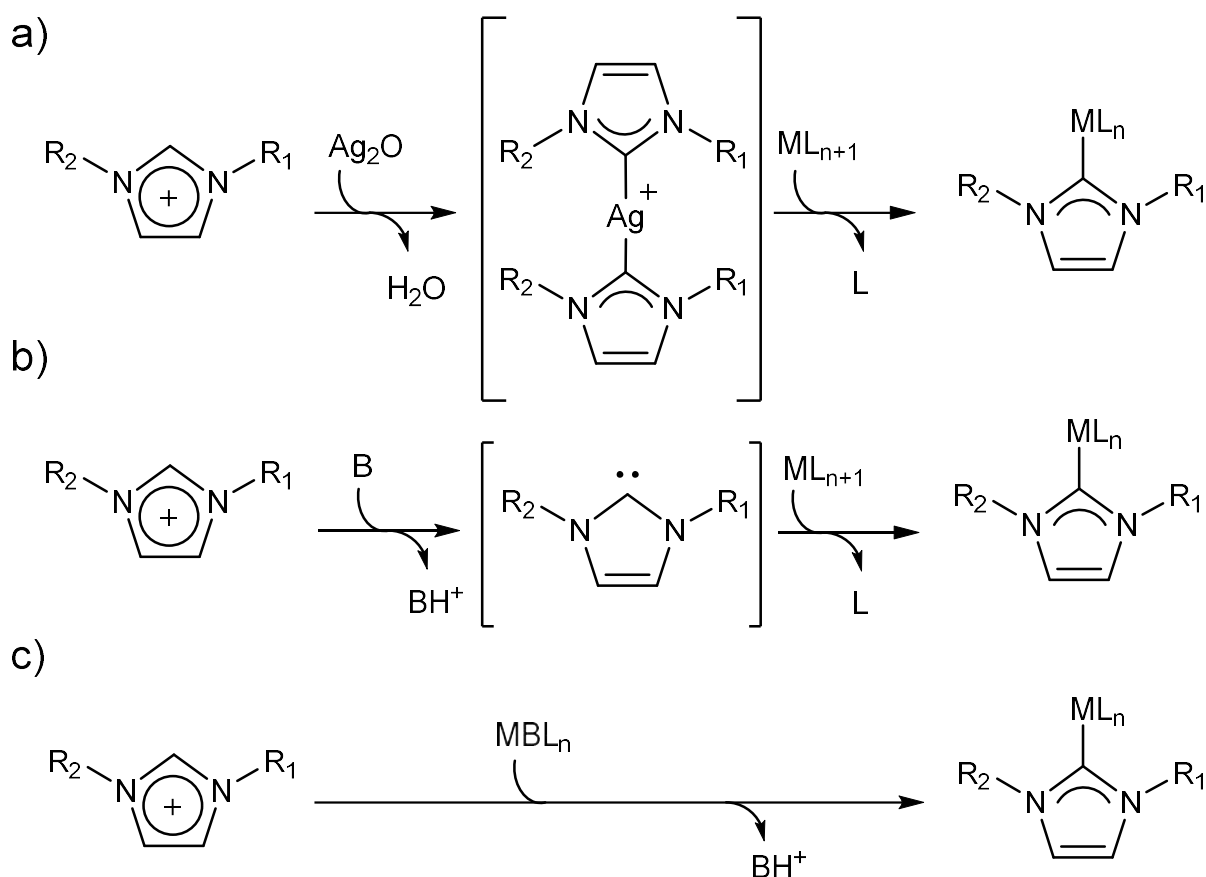
Molecole NHC sono impiegate come leganti a metalli di transizione. È il carbonio carbenico che forma il legame col metallo attraverso una donazione di tipo σ , ma anche altri tipi di interazione contribuiscono alla sua formazione. Come precedentemente detto il carbene possiede un orbitale di non legame tipo p_π vuoto quando in stato di singoletto, questo è in grado di accettare carica elettronica dagli orbitali d_{xz} e d_{yz} della specie metallica, la quale darà in parte retrodonazione π . La terza interazione possibile tra carbene e metallo è di donazione π dall’orbitale p_π a orbitali d del metallo[43]. L’interazione π -d legante-metallo resta poco significativa per questi sistemi, il legame NHC-Metallo verrà quindi indicato come singolo[45].

La via sintetica più semplice per ottenere questi complessi prevede di partire da sali di imidazolio. Questi possono essere ottenuti inserendo gruppi sostituenti agli atomi di azoto, in questo modo sarà possibile modularne le proprietà elettroniche cambiando i suddetti gruppi. Viene di seguito riportato lo schema di una reazione di sintesi per un generico sale di imidazolio precursore del composto carbenico (schema 1.3.2).



Schema 1.3.2. Sintesi di sali di imidazolio sostituiti.

Sarà possibile ottenere carbeni stabili utilizzando NHC come leganti a metalli di transizione tramite reazioni di transmetallazione, o utilizzando basi forti in grado di deprotonare il sale prima dell'aggiunta al metallo. In quest'ultimo caso il carbene si sostituisce ad un legante; la base forte può anche essere il legante uscente. Di seguito è illustrato uno schema che riassume le tre alternative sintetiche in questione (schema 1.3.3).



Schema 1.3.3. Sintesi di leganti carbeni-N-eterociclici: a) reazione di transmetallazione; b) reazione di sostituzione di un legante mediata da una base; c) reazione di sostituzione di un legante basico.

2. Scopo

L'infiammabilità delle resine epossidiche pone un limite applicativo ai materiali che si compongono di esse parzialmente o totalmente. Per risolvere questi problemi è possibile ricorrere all'utilizzo di additivi ritardanti di fiamma, essi sono in grado di ridurre i rischi di incendio o di propagazione di fiamma. L'aggiunta di additivi in materiali polimerici termoindurenti non deve però portare alla perdita degli alti moduli che caratterizzano questi composti: introdurre in soluzione solida molecole non legate direttamente alla matrice potrebbe compromettere la rigidità del materiale, aumentando il volume libero intermolecolare e dando la possibilità di maggior mobilità dei singoli centri atomici. Lo sviluppo di composti ritardanti di fiamma dovrà dunque considerare anche questo importante aspetto. Sono stati già sviluppati diversi additivi in grado di svolgere una doppia azione su composti polimerici: questi sono al contempo monomeri e ritardanti (od inibitori) di fiamma. Tra gli esempi sono noti anche derivati di composti inorganici, come ad esempio complessi di Ferro derivanti dal Ferrocene [46].

Sono stati recentemente sintetizzati complessi di Fe^0 con proprietà redox simili a quelle del Ferrocene. Lo studio è stato eseguito dal gruppo di ricerca in chimica inorganica presso il dipartimento di Chimica Industriale Toso Montanari (Bologna)[47]. Tali composti si costituiscono di un gruppo ciclopentadienonico ed uno carbenico coordinati ad un atomo di Ferro, il quale a sua volta lega due gruppi carbonilici; lo stato di ossidazione dell'atomo di Ferro è 0. Noti gli impieghi del Ferrocene come soffocante di fiamma e soppressore di fumo è stato ritenuto interessante analizzare le proprietà anti-fiamma dei complessi appena citati. La possibile efficacia di tali composti come anti-fiamma deriva anche dalla presenza del legante NHC (il legante carbenico possiede due atomi di Azoto sull'anello principale): è emerso che composti N-eterociclici sono in grado di fungere da ritardanti di fiamma nei confronti di resine epossidiche. Lo studio è stato eseguito dal gruppo di ricerca del Prof. L. Giorgini presso il dipartimento di Chimica Industriale Toso Montanari[32].

Lo scopo del lavoro presentato in questa tesi è stato la sintesi di nuovi complessi inorganici Ciclopentadienone-Carbene- Fe^0 in grado di reticolare resine epossidiche ed al contempo svolgere un'azione anti-fiamma sul materiale formato. In figura 2.1 viene mostrata la struttura molecolare dei due complessi (**3** e **5**) che sono stati testati come indurenti diamminici.



Figura 2.1. Complessi **3** e **5**.

L'obiettivo del lavoro è inoltre di indagare il comportamento di tali composti in miscela a diversi sistemi di resine epossidiche, valutare le caratteristiche e le condizioni ideali di cura di tali sistemi e definire l'efficacia dell'azione anti-fiamma dei composti **3** e **5**.

Attraverso analisi termogravimetrica e calorimetrica a scansione differenziale su diversi formulati resina-indurente sarà possibile stabilire la composizione precisa del sistema ideale per successivi esperimenti di esposizione alla fiamma, oltre a definirne le condizioni di cura ottimali.

3. Risultati e discussione

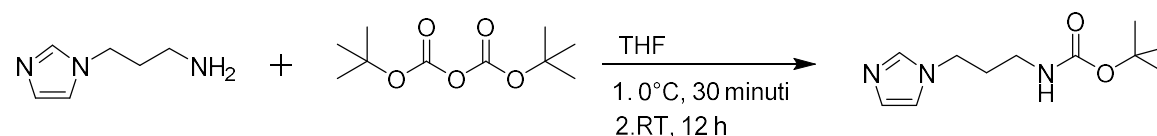
3.1. Sintesi di complessi organometallici di Fe⁰ con leganti diamminici

Sono stati sintetizzati due complessi di Fe⁰ (composti **3** e **5**) capaci di fungere da indurenti per resine epossidiche, affinché questo sia possibile i complessi devono recare due o più gruppi amminici.

3.1.1. Sintesi del precursore del legante 1,3 *NN*Di(3-ammino-BOCpropil) Imidazol

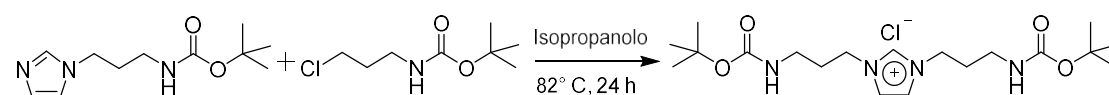
Cloruro

A tale scopo è stato sintetizzato un legante contenente due gruppi amminici partendo da un anello imidazolico mono-sostituito contenente con una singola funzionalità amminica: 3-amminopropil-1-*N*-Imidazolo. Questo è stato protetto con Di-ter-butilcarbonato (Boc₂O) facendo reagire i due composti in rapporto equimolare in THF per 12 h a temperatura ambiente (Schema 3.1.1).



Schema 3.1.1. Protezione di 3-amminopropil-1-*N*-Imidazolo.

La reazione di alchilazione è stata eseguita facendo reagire 3-Cloropropil ammina-Boc (ottenuto facendo reagire 3-Cloropropil ammina con Di-ter-butilcarbonato in una miscela 1:1 di H₂O e Diossano in presenza di una quantità equimolare di NaOH) e 3-ammino-Boc propil-1-*N*-Imidazolo verso la formazione del sale di imidazolio disostituito (Schema 3.1.2) che fungerà da precursore del legante NHC.



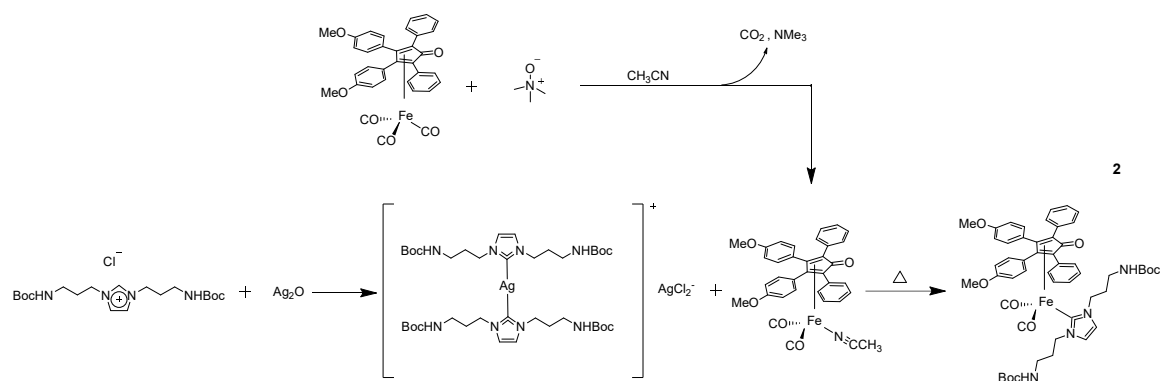
Schema 3.1.2. Sintesi di 1,3 *NN* DipropilamminoBoc₂Imidazol Cloruro (**1**).

Il prodotto viene purificato mediante estrazione con H₂O da una soluzione di Etil Acetato. La resa è quantitativa e si ottiene un olio viscoso marrone-giallastro che viene successivamente

identificato tramite spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e spettrometria di massa ESI. La sintesi e la caratterizzazione dello stesso sale (con diversi controioni) è presente in letteratura[48].

3.1.2. Sintesi del complesso di Ferro⁰Dicarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) (1,3-*NN*-Di(3-ammino propil) Imidazolo) Ferro⁰

Nella sintesi del complesso Dicarbonil-(4,5-fenil(-4-metil etere)-1,3-fenil ciclopenta-3,5-dien-2-one) (1,3-Di (3-ammino-BOC propil)Imidazolo) Ferro⁰ (**2**) il sale di Imidazolio viene dapprima fatto reagire con Ag_2O ; l'Ossido di diargento è in grado di agire contemporaneamente da base verso la deprotonazione del CH fra i due azoti e da acido di Lewis favorendo in modo concertato la formazione del complesso NHC di argento che fungerà da intermedio nella reazione di transmetallazione del legante NHC dall'argento al ferro portando alla formazione del complesso desiderato Tricarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) Ferro⁰(**2**) (schema 3.1.3).



Schema 3.1.3. Reazione di transmetallazione su Tricarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) Ferro⁰ a dare il prodotto **2**.

La reazione viene condotta in atmosfera inerte al riparo dalla luce: il complesso di argento è instabile se esposto a radiazione luminosa. La reazione è suddivisa in due passaggi: nel primo avviene la formazione del complesso intermedio di argento e contemporaneamente viene rimosso un CO dal complesso di Ferro a dare Dicarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) (Acetonitrile) Ferro⁰; nel secondo avviene la reazione di transmetallazione. L'Acetonitrile è un legante labile rispetto al carbonile e facilita il successivo passaggio di transmetallazione. Il primo passaggio sintetico è eseguito in Acetonitrile e impiega 2 h, terminato questo periodo il solvente viene allontanato sotto vuoto, si aggiunge Etil Acetato e si lascia la miscela di reazione a riflusso per un'ora sempre in

atmosfera inerte di Argon. La reazione è stata seguita tramite spettroscopia infrarossa. In figura 3.1.1 sono riportati a confronto gli spettri IR del complesso di partenza Tricarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) Ferro⁰ e del complesso **2** ottenuto tramite reazione di transmetallazione.

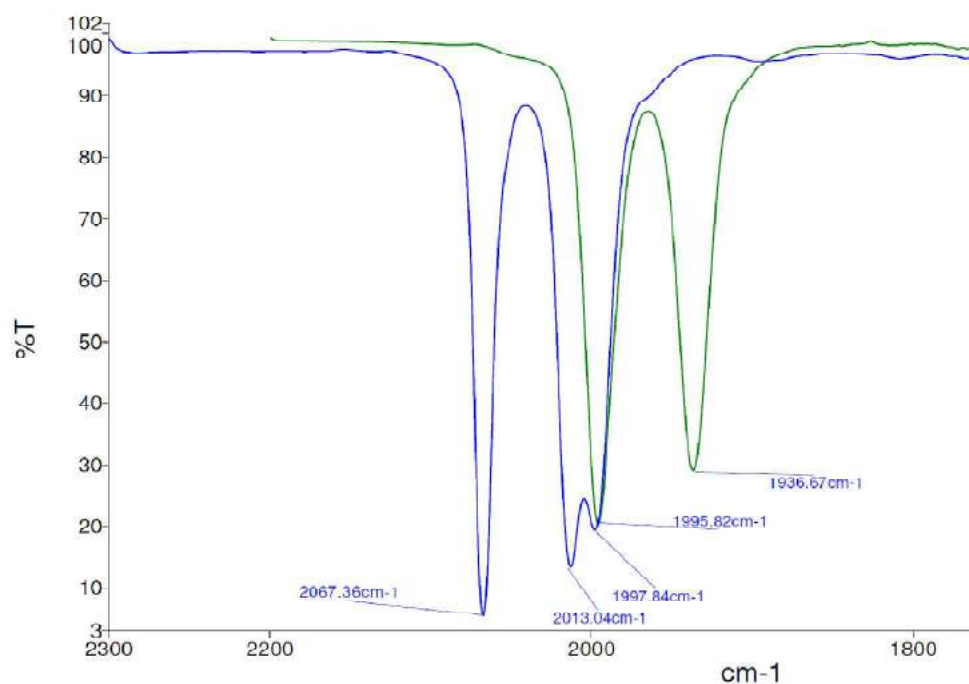


Figura 3.1.1. Spettri IR a confronto del complesso Tricarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) Ferro⁰ (----) e del complesso **2** (----).

Dagli spettri acquisiti si nota una differenza nel numero di bande che compaiono nella regione compresa tra i 1900 cm⁻¹ e i 2100 cm⁻¹. Tali segnali sono tutti attribuibili a legami di tipo carbonilico: le tre bande a 2067 cm⁻¹, 2013 cm⁻¹ e 1998 cm⁻¹ corrispondono ai tre -CO coordinati all'atomo di Ferro nel complesso Tricarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) Ferro⁰, mentre le due a 1996 cm⁻¹ e a 1937 cm⁻¹ ai due -CO coordinati all'atomo di Ferro nel complesso **2**. La frequenza dei segnali dei gruppi -CO del composto **2** è inferiore rispetto a quella dei gruppi -CO di Tricarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) Ferro⁰, in linea con il carattere σ-donatore del legante NHC.

Il complesso **2** è stato purificato tramite colonna cromatografica su allumina con miscela eluente a gradiente di Etil Acetato/CH₂Cl₂ e caratterizzato mediante spettroscopia IR, ¹H-NMR e in spettrometria di massa ESI. Il complesso è stato ottenuto con una resa del 36%.

Per rendere reattivo il complesso di interesse occorre eseguire una reazione di deprotezione sui due gruppi amminici che legano Terbutilcarbossilato. La reazione di deprotezione è eseguita in Etere Etilico sotto agitazione per un'ora utilizzando quattro equivalenti di HBF_4 . Il grezzo viene purificato tramite lavaggi acquosi da una soluzione di CH_2Cl_2 . Il prodotto Dicarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) (1,3-*NN*-Di(3-ammino propil) Imidazolo) Ferro⁰ (**3**) si ottiene con resa quantitativa ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, ¹H-NMR (figura 3.1.2) e in spettrometria di massa ESI (figura 3.1.3).

In figura 3.1.2 è riportato lo spettro ¹H-NMR del prodotto **3**.

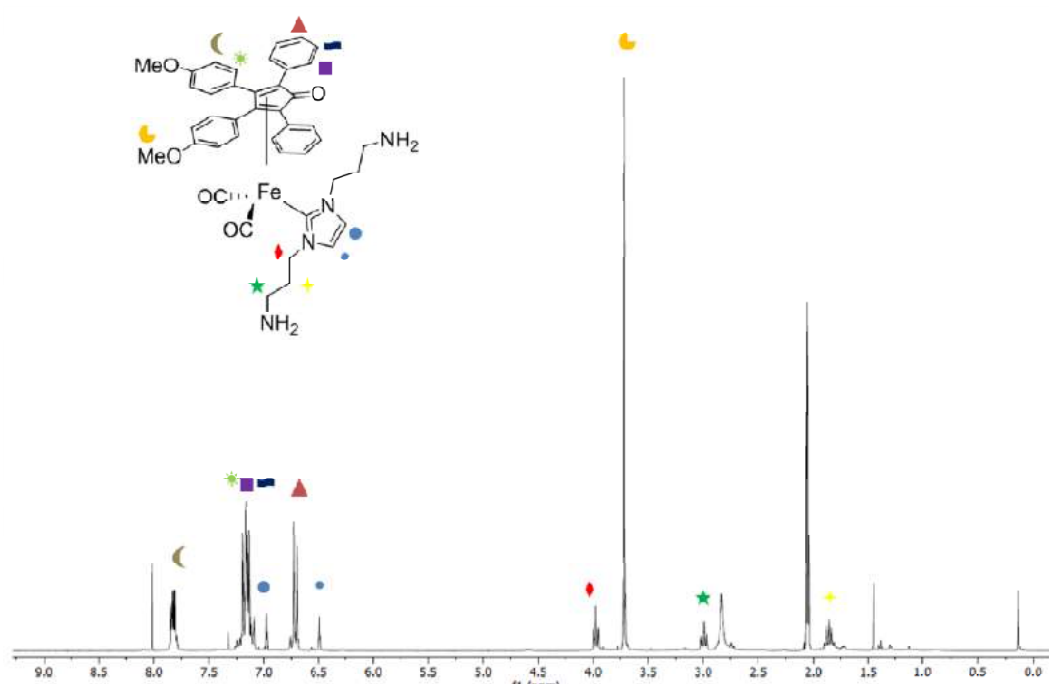


Figura 3.1.2. Spettro ¹H-NMR del prodotto **3**.

I segnali a 6,98 ppm (s, 1H), 6,49 ppm (s, 1H), 3,98 ppm (t, 4H), 2,99 ppm (t, 4H) e 1,85 ppm (quint, 4H), relativi ai CH dell'anello imidazolico ed ai CH₂ dei sostituenti propilamminici su di esso, attestano l'effettiva formazione del complesso carbenico; inoltre troviamo i segnali dei CH degli anelli aromatici del legante ciclopentadienone nella zona compresa tra 6,5 ppm e 8,0 ppm, mentre a 3,71 ppm è visibile il segnale relativo ai due gruppo -OMe (s, 6H).

Viene infine riportato lo spettro acquisito attraverso analisi di spettrometria di massa ESI in figura 3.1.3.

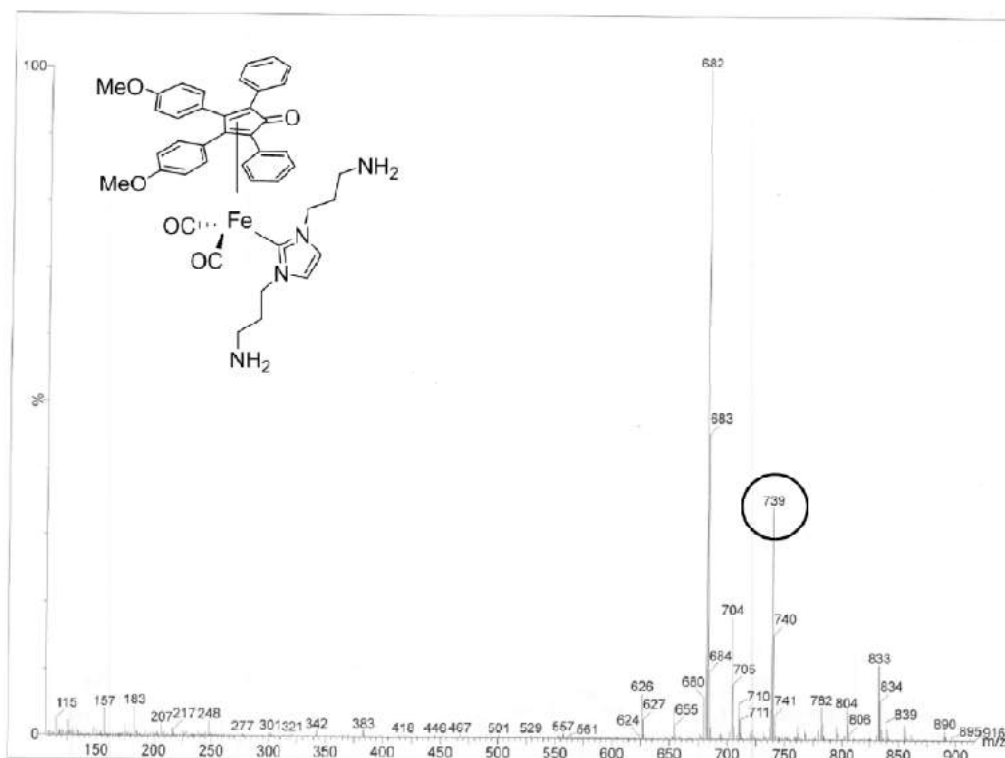


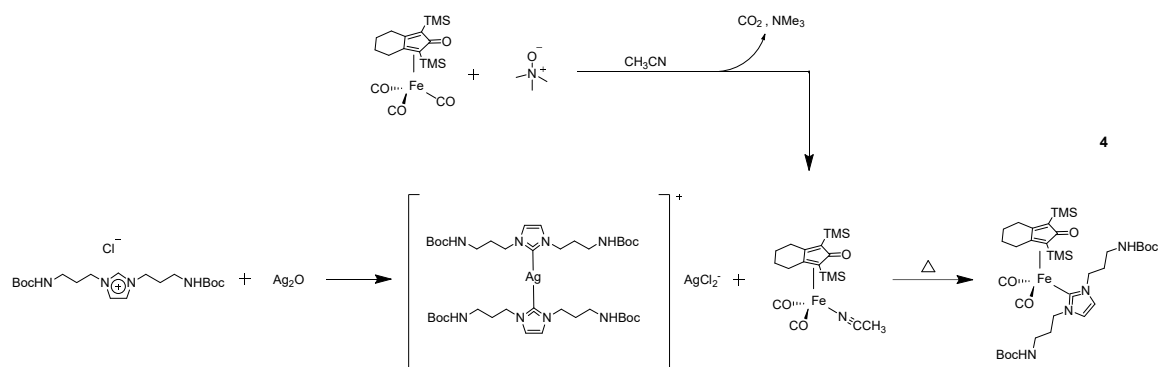
Figura 3.1.3. Spettro di massa ESI del prodotto 3.

Dalla spettrometria di massa ESI, è stato possibile individuare il picco relativo allo ione molecolare del complesso di 739 m/z.

Il complesso 3 è stato utilizzato come indurente per studi cinetici di reticolazione di resine epossidiche.

3.1.3. Sintesi del complesso di Ferro⁰ Dicarbonil (1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one) (1,3-Di (3-amminopropil) Imidazolo) Ferro⁰

È stato sintetizzato il complesso Dicarbonil-(1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one)-(1,3-Di (3-ammino-boc propil)Imidazolo) Ferro⁰ (4) in condizioni analoghe alla sintesi del complesso 2. Il precursore metallico utilizzato è Tricarbonil-(1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one) Ferro⁰, mentre il sale di imidazolio impiegato è il medesimo visto nella sintesi del complesso 2. Di seguito è riportato lo schema di reazione per la sintesi del complesso 4 (Schema 3.1.4).



Schema 3.1.4. Reazione di transmetallazione su Ticarbonil (1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one) Ferro⁰ a dare il prodotto 4.

La reazione è stata condotta nelle medesime condizioni di quella precedentemente illustrata ed è stata seguita tramite spettroscopia infrarossa. In figura 3.1.4 sono riportati a confronto gli spettri IR del complesso di partenza Ticarbonil (1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one) Ferro⁰ e del complesso 4 ottenuto tramite reazione di transmetallazione.

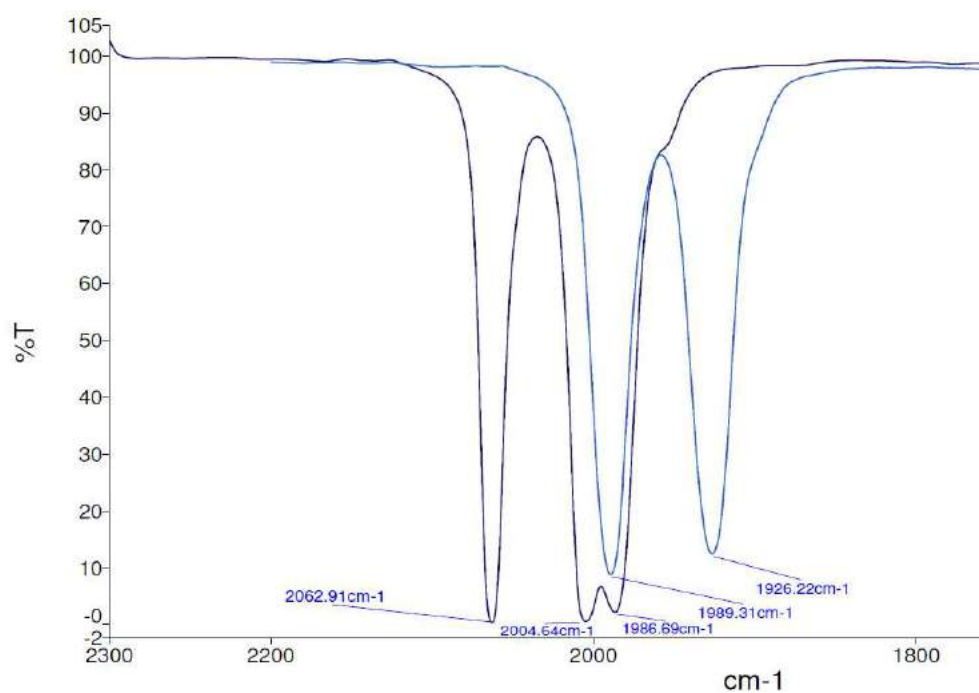


Figura 3.1.4. Spettri IR a confronto del complesso Ticarbonil (1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one) Ferro⁰ (----) e del complesso 4 (----).

A 2063 cm^{-1} , 2005 cm^{-1} , e 1987 cm^{-1} troviamo i segnali dei gruppi $-\text{CO}$ di Ticarbonil (1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one) Ferro⁰, mentre a 1989 cm^{-1} e 1926 cm^{-1} quelli relativi ai gruppi $-\text{CO}$ del prodotto **4**.

Anche in questo caso si ha la perdita di una banda e la diminuzione della frequenza nei segnali del prodotto, segno della perdita di un gruppo carbonile sull'atomo di Ferro.

Il complesso **4** è stato ottenuto con una resa del 55% ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, ¹H-NMR e in spettrometria di massa ESI.

Il complesso **4** è stato deprotezionato nelle medesime condizioni utilizzate per **2**. La resa della reazione di deprotezione è quantitativa.

Il prodotto Dicarbonil (1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one) (1,3-*NN*-Di (3-ammino propil) Imidazolo) Ferro⁰ (**5**) è stato caratterizzato mediante spettroscopia IR, ¹H-NMR (figura 3.1.5) e in spettrometria di massa ESI (figura 3.1.6).

In figura 3.1.5 è riportato lo spettro ¹H-NMR del prodotto **5**.

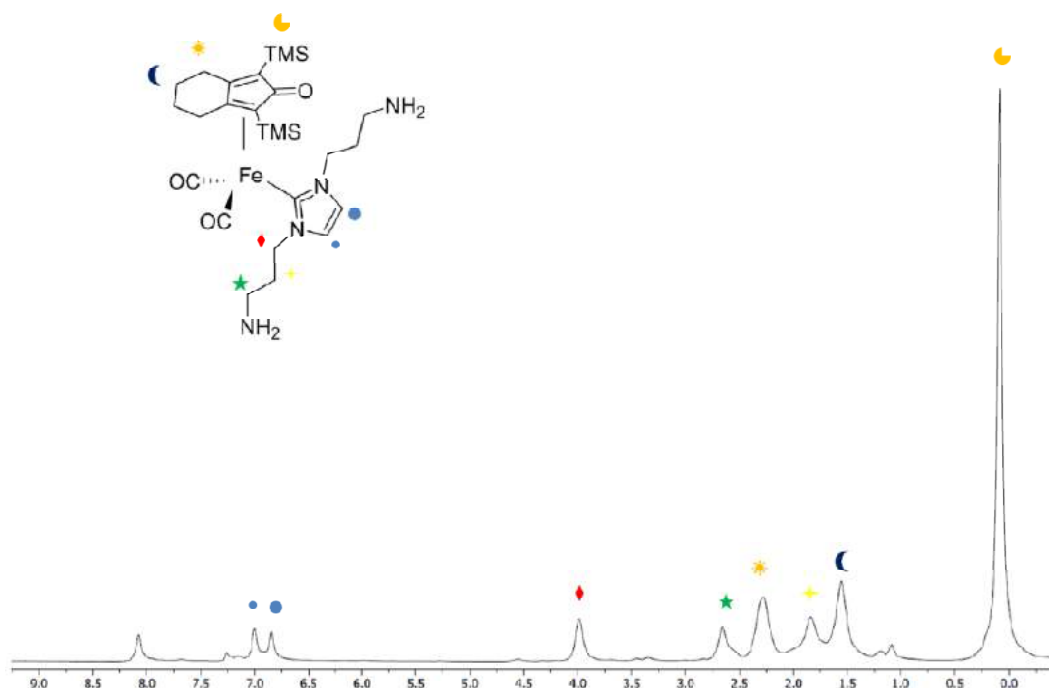


Figura 3.1.5. Spettro ¹H-NMR del prodotto **5**.

I segnali a 7,0 ppm (1H), 6,85 ppm (1H), 3,99 ppm (4H), 2,66 ppm (4H) e 1,84 ppm (4H), relativi ai CH dell'anello imidazolico ed ai CH₂ dei sostituenti propilamminici su di esso, attestano l'effettiva formazione del complesso carbenico. Troviamo i segnali dei CH₂ del

legante a 1,66 ppm (4H) e a 2,28 ppm (4H), mentre a 0,31 ppm si trova il segnale dei CH₃ sui due gruppi TMS.

Viene infine riportato lo spettro acquisito attraverso analisi di spettrometria di massa ESI in figura 3.1.6.

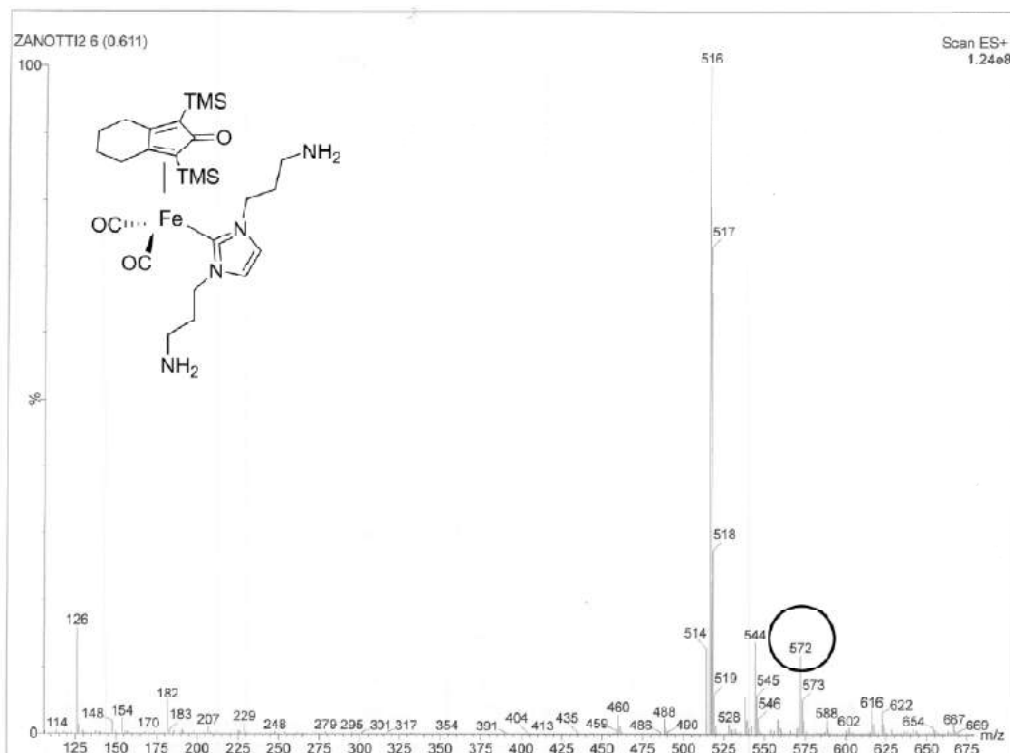


Figura 3.1.6. Spettro di massa ESI del prodotto **5**.

Dalla spettrometria di massa ESI, è stato possibile individuare il picco relativo allo ione molecolare del complesso di 572 m/z.

Infine il complesso **5** è stato utilizzato come indurente per studi cinetici di reticolazione di resine epossidiche e testato come inibitore di fiamma su una resina commerciale..

3.2. Studio del processo di cura sul sistema DGEBA-3

Nello studio dei parametri di processo della reazione di reticolazione di una resina epossidica, oltre a tempo, temperature e pressione, è essenziale scegliere opportunamente la quantità ottimale di indurente. Lo studio condotto durante il periodo di tirocinio mira ad identificare le condizioni in grado di garantire al manufatto finale le migliori proprietà meccaniche possibili. Proprio per questo motivo nella progettazione del sistema resina-indurente sono stati testati differenti indurenti in concentrazioni variabili e diverse condizioni di cura dei sistemi ottenuti.

Il composto **3** è stato testato come indurente per la resina epossidica ottenuta a partire da DGEBA in diverse concentrazioni. In tabella 3.2.1 sono riportate le composizioni delle miscele DGEBA-**3** testate.

Campione	Composizione 3/resina (w/w %)	Frazione molare 3/resina (mol/mol)
DGEBA- 3 _5%	5	0,024
DGEBA- 3 _7,5%	7,5	0,036
DGEBA- 3 _10%	10	0,048

Tabella 3.2.1. Composizioni dei sistemi analizzati di **3** e DGEBA in miscela.

Il processo di cura di una resina epossidica richiede diverse ore ad alte temperature, più la temperatura sarà alta minore sarà il tempo di cura. Inoltre, se alte temperature vengono adottate nel processo di cura non si rischia di incorrere nella vetrificazione del sistema; nel caso in cui si raggiungesse tale situazione si perderebbe il regime cinetico della reazione, al quale ne subentrerebbe uno di tipo diffusivo. Una reazione di reticolazione in regime diffusivo è estremamente più lenta e pertanto da evitare se si desidera ottenere un pezzo formato in tempi ragionevolmente brevi. Al fine di ottimizzare il processo di cura a pressione atmosferica, sono state in primo luogo eseguite analisi termogravimetriche (ThermoGravimetric Analysis - TGA) sul composto **3** in miscela con la resina epossidica DGEBA. Le analisi termogravimetriche servono a definire la temperatura critica alla quale il sistema resina-indurente inizia il processo degradativo.

3.2.1. Studio termogravimetrico sul sistema DGEBA-**3**

L'analisi è stata eseguita sulla resina pura e su altri tre diversi campioni contenenti rispettivamente composizioni in peso del composto **3** rispetto a DGEBA di 10%, 7,5% e 5%. L'analisi è divisa in due step: il primo in atmosfera inerte (Azoto) in rampa di riscaldamento di 10° C/minuto da 25° C a 600° C (R10), il secondo in atmosfera ossidante (aria) in condizioni isoterme a 600° C per 20 minuti. In figura 3.2.1 vengono riportati i risultati delle quattro analisi a confronto.

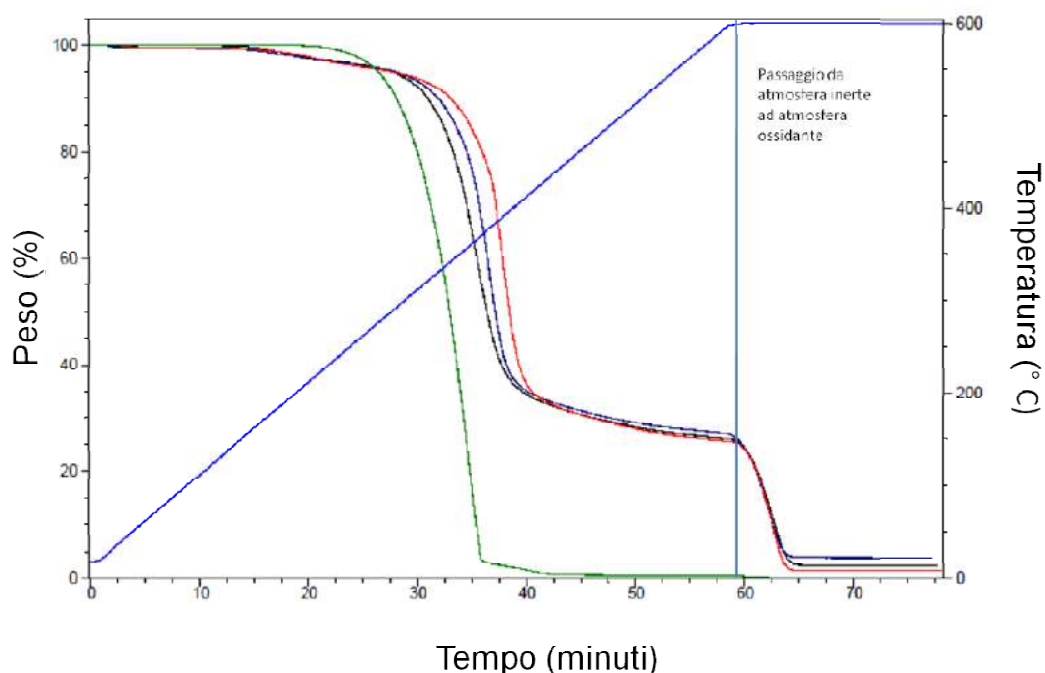


Figura 3.2.1. Analisi TGA a confronto di DGEBA (---) e formulati DGEBA-3_10% (---), DGEBA-3_7,5% (---) e DGEBA-3_5% (---). La curva blu chiaro (---) mostra la temperatura di analisi in funzione del tempo.

Dall'analisi TGA il sistema DGEBA-3 risulta stabile fino a 170° C circa, con massima pendenza della curva di perdita di peso percentuale a 380±15° C. Dai grafici si nota chiaramente la presenza di due perdite di peso nei sistemi resina-indurente. Tutti e tre i campioni contenenti il composto indurente di sintesi mostrano comportamenti molto simili tra loro. In tabella 3.2.2 sono riportati i risultati delle analisi TGA sul sistema DGEBA-3 e DGEBA puro. In tabella, da sinistra verso destra, vengono elencati rispettivamente: temperatura di degradazione (intesa come perdita dell'1%wt. del campione), temperatura di onset della prima perdita di peso significativa, temperatura di onset della seconda perdita di peso significativa, la prima perdita di peso percentuale significativa, la seconda perdita di peso percentuale significativa, la perdita di peso percentuale in atmosfera inerte, la perdita di peso percentuale totale dopo il passaggio in atmosfera ossidante (aria).

Campione	T _d 1% (° C)	T _{Onset} ^I (° C)	T _{Onset} ^{II} (° C)	I perdita (%)	II perdita (%)	Perdita in N ₂ (%)	Perdita in aria (%)
DGEBA-3_5%	197	193	373	3,4	70,3	73,7	97,9
DGEBA-3_7,5%	193	171	369	2,9	69,3	72,2	95,2

DGEBA-3_10%	186	165	343	3,5	70,2	73,7	97,4
DGEBA	242	308	/	99,5	/	99,5	99,6

Tabella 3.2.2. Analisi TGA sui sistemi DGEBA-3 e DGEBA puro.

Dai risultati ottenuti è possibile notare che per tutti i campioni la perdita di peso in atmosfera inerte non è totale, ma sempre parziale. La stessa cosa si può dire per il comportamento in atmosfera ossidante. Questo fenomeno è imputabile alla formazione di residuo carbonioso non combustibile (char), per quanto riguarda la degradazione in Azoto, mentre il residuo misurato al termine della degradazione termossidativa può essere attribuito al residuo ferroso ossidato derivante dall'indurente stesso. Tutti i campioni mostrano una prima perdita di peso a temperature superiori ai 170° C, associabile alla degradazione della molecola **3** in quanto analisi TGA su DGEBA puro non mostrano perdite di peso fino a 240° C circa. La temperatura di degradazione totale del DGEBA puro è però più bassa rispetto ai campioni presi in esame, questo perché in fase di analisi la resina reticola con la diammina dispersa al suo interno; la presenza di indurente rende possibile la formazione di network macromolecolari aumentando la stabilità termica del sistema.

Il campione più termolabile dei tre, ovvero DGEBA-3_10%, perde l'1% del suo peso a 186° C. Sarà importante mantenere la temperatura in fase di cura al di sotto di questa soglia per evitare questo fenomeno in fase di reticolazione. Dopo aver sondato la stabilità termica del materiale non curato in TGA sono state eseguite analisi in *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) in modo da definire un trattamento di cura specifico.

3.2.2. Analisi DSC dinamiche sulle formulazioni DGEBA-3

Per prima cosa sono state eseguite analisi DSC in modalità dinamica in modo da determinare la temperatura minima alla quale può avvenire reticolazione con l'indurente, definire la temperatura di picco esotermico della reazione di polimerizzazione, ottenere la T_g del composto reticolato, stimare il calore totale di reticolazione e verificare la presenza di reticolazione residua in seguito al processo di cura (si ha reticolazione residua per resine non completamente curate in cui sono ancora presenti gruppi reattivi). Il metodo utilizzato prevede una prima rampa di riscaldamento a 5° C/minuto (R5) da -50° C a 260° C, poi un raffreddamento veloce fino a 0° C seguito da una seconda rampa di riscaldamento a 20°

C/minuto (R20) fino a 200° C. Di seguito vengono riportati i grafici rappresentanti il risultato delle analisi DSC dinamiche sui sistemi DGEBA-3 (figura 3.2.2).

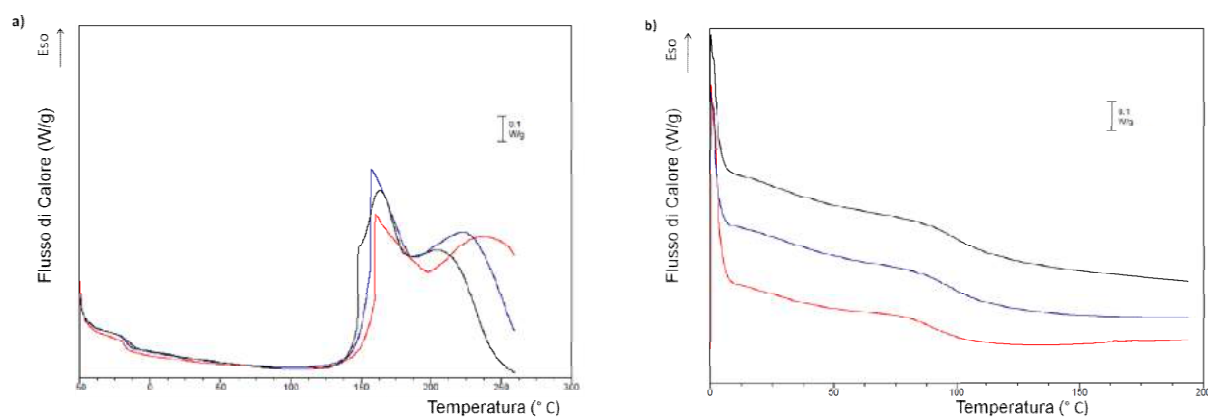


Figura 3.2.2. a) Analisi DSC dinamica R5 dei formulati DGEBA-3_10% (---), DGEBA-3_7,5% (---) e DGEBA-3_5% (—) in primo scan. b) analisi DSC dinamica R20 in secondo scan degli stessi campioni.

Le analisi DSC dinamiche hanno mostrato risultati simili per tutti e tre i sistemi studiati. Dai dati ottenuti è possibile osservare un flesso a -17°C , attribuibile alla T_g del sistema resina-indurente non ancora reticolato. Tutti e tre i sistemi presentano transizione esoterme caratterizzate da due massimi. Il primo massimo potrebbe rappresentare il primo step reattivo in cui i gruppi epossidici reagiscono unicamente con il composto diamminico, mentre il secondo potrebbe corrispondere alla degradazione del materiale. In corrispondenza della fase calante del primo picco esotermico vi è un brusco cambiamento di flusso di calore. Tale comportamento potrebbe essere legato ad un'attività chimica diversa dalla reticolazione della resina. È probabile che alla reazione di reticolazione competa la reazione di degradazione dell'indurente: come ci si poteva aspettare dalle analisi TGA il composto inizia a degradare se ci si avvicina a valori di temperatura di 170°C . La temperatura di transizione vetrosa caratteristica di ogni campione DGEBA-3 post cura è stata identificata tramite un secondo scan in R20. Reticolazione residua è stata rilevata unicamente per DGEBA-3_5% e DGEBA-3_7,5%. Le T_g su tutti i campioni sono molto simili. In tabella 3.2.3 sono riportati i risultati delle analisi DSC dinamiche. In tabella, da sinistra a destra, vengono elencati rispettivamente: nome del campione su cui è stata condotta l'analisi in condizioni dinamiche, calore di reazione-estrapolato dai picchi esotermici in primo scan per integrazione delle curve di flusso di calore rispetto alla temperatura escludendo il secondo picco esotermico, temperatura alla

quale si registra maggior sviluppo di calore, temperatura di transizione vetrosa registrata in secondo scan.

Campione	ΔH (J/g)	T_{vmax} (°C)	T_g (°C)
DGEBA-3_5%	245.1	160,5	92
DGEBA-3_7,5%	250.1	157,5	97
DGEBA-3_10%	260.8	163,3	101

Tabella 3.2.3. Risultati delle analisi DSC dinamiche sul sistema resina-indurente DGEBA-3.

In tabella vengono specificati i calori sviluppati dai campioni in fase di riscaldamento corrispondenti al primo picco esotermico, questi indicano il calore di reazione. Un calore sviluppato per unità di massa di campione maggiore significa un maggior numero di gruppi epossidici reagiti in fase di cura: il calore di reazione è strettamente correlato al grado di reticolazione della resina epossidica, il quale a sua volta influenza molto il valore di T_g del composto polimerico. Come è possibile notare dai risultati all'aumentare della concentrazione di indurente presente in miscela aumentano i calori di reazione, così come i valori di T_g , nel materiale curato.

Sulla base delle analisi DSC dinamiche è possibile stabilire che non avvengono eventi reattivi significativi al di sotto dei 130° C, mentre dalle analisi TGA otteniamo un valore minimodi $T_{d1\%}$ di 185° C circa. Per essere sicuri che non avvengano eventi degradativi in fase di cura si sceglie di effettuare prove DSC in modalità isoterma non al di sopra di 170° C.

3.2.3. Analisi DSC isoterme sulle formulazioni DGEBA-3

Le formulazioni sono state analizzate tramite analisi DSC isoterme al fine di identificare le condizioni ottimali di cura. Attraverso queste analisi sarà possibile individuare: calore di reazione, tempi di massima velocità di reticolazione e tempo necessario a ottenere una reticolazione completa della resina. Sono state eseguite analisi isoterme a tre diverse temperature: 130° C, 150° C e 170° C. In questo modo si cercato di evitare quelle condizioni che in prima analisi sembrano condurre a fenomeni degradativi dell'indurente. Il metodo utilizzato prevede un primo step in condizioni isoterme seguito da un rapido raffreddamento per poi procedere con una rampa di riscaldamento a 20° C/minuto (R20) fino a 200° C. I cicli di raffreddamento e riscaldamento sono necessari per individuare la T_g ottenuta con lo stadio

isotermo e per valutare l'eventuale presenza di reticolazione residua nella resina curata. I risultati delle prove sono riportati in figura 3.2.3 e in tabella 3.2.4.

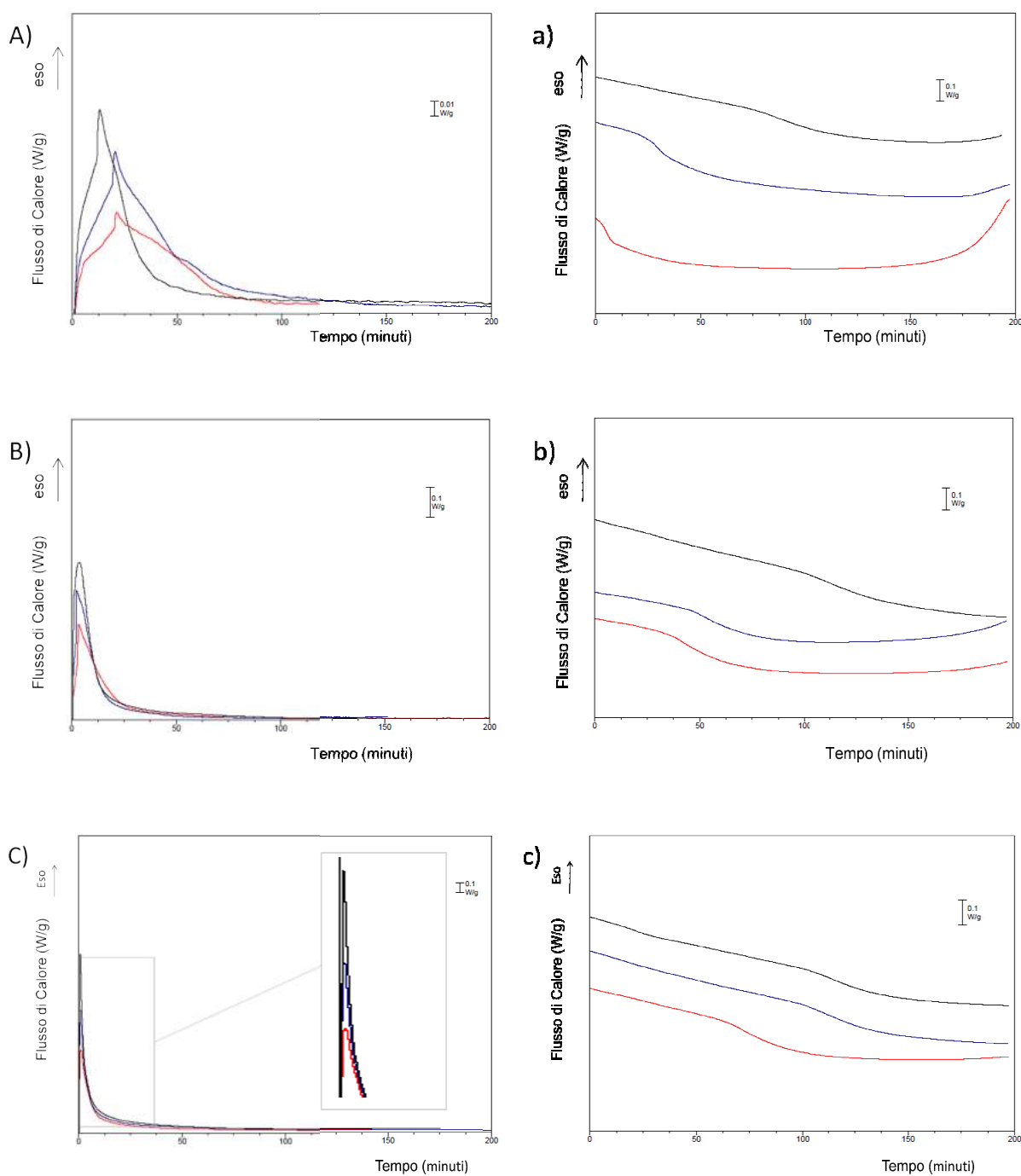


Figura 3.2.3. Analisi DSC dei formulati DGEBA-3_5% (---), DGEBA-3_7,5% (---), DGEBA-3_10% (---): A) isoterme a 130°C, a) R20 in secondo scan; B) isoterme a 150°C, b) R20 in secondo scan; C) isoterme a 170°C, c) R20 in secondo scan.

Da una prima analisi comparativa sulle prove eseguite si evince immediatamente una maggiore reattività del sistema al crescere della temperatura, mentre al crescere della percentuale di indurente in formulazione aumenta l'esotermia della reazione di reticolazione. In tabella 3.2.4 vengono riportati, da sinistra verso destra, rispettivamente: temperatura alla quale è stata condotta l'analisi in condizioni isoterme, tempo corrispondente al massimo valore di flusso di calore in condizioni isoterme, differenza di entalpia registrata in condizioni isoterme, T_g registrata in secondo scan R20.

Campione	T_{iso} (°C)	Tempo picco (min)	ΔH (J/g)	T_g II scan (°C)
DGEBA-3_5%	130	21,3	148	5
DGEBA-3_7,5%	130	20,5	232	31
DGEBA-3_10%	130	13,1	295	84
DGEBA-3_5%	150	3,4	303	47
DGEBA-3_7,5%	150	2,5	299	56
DGEBA-3_10%	150	3,6	545	117
DGEBA-3_5%	170	1,2	386	75
DGEBA-3_7,5%	170	1,0	638	116
DGEBA-3_10%	170	0,7	550	116

Tabella 3.2.4. Risultati delle analisi DSC isoterme sui sistemi resina-indurente DGEBA-3 per diverse formulazioni e temperature.

È stato possibile ricavare il calore di reazione per integrazione della curva Heat Flow_(T) in primo scan, la temperatura di transizione vetrosa è stata calcolata dopo il processo di cura in secondo scan. I tempi relativi al picco esotermico a 170° C mostrano come la velocità di reticolazione raggiunga immediatamente valori elevati in queste condizioni, essi infatti non superano i 77 secondi. Le analisi svolte in condizioni isoterme a 170° C potrebbero non aver dato un valore attendibile del calore di reazione in quanto non vengono registrati i primissimi secondi di reazione e per una reazione veloce come quelle osservate si potrebbe sottostimare il calore di reazione. Tenuto conto di ciò è possibile notare che il grado di reticolazione della resina, espresso dal calore di reazione, aumenta all'aumentare della concentrazione di indurente e della temperatura. Sono stati ottenuti i migliori risultati di T_g con concentrazioni di indurente non inferiori a 7,5% e a temperature non inferiori a 150° C.

3.3. Studio del processo di cura sul sistema DGEBA-5

Anche il composto **5** è stato testato in diverse concentrazioni in miscela a DGEBA. In tabella 3.3.1 sono riportate le composizioni delle miscele analizzate.

Campione	Composizione 5/resina (w/w %)	Frazione molare 5/resina (mol/mol)
DGEBA-5_5%	5	0,031
DGEBA-5_7,5%	7,5	0,046
DGEBA-5_10%	10	0,062

Tabella 3.3.1. Composizioni dei sistemi analizzati di **5** e DGEBA in miscela.

3.3.1. Studio termo gravimetrico sul sistema DGEBA-5

Ogni formulazione è stata analizzata mediante analisi TGA e confrontata con una campione di DGEBA puro. Gli esperimenti sono stati condotti nelle medesime condizioni analitiche delle prove eseguite su **3** (vedi paragrafo 3.2.1.). In figura 3.3.1 vengono riportati i grafici ottenuti dalle analisi.

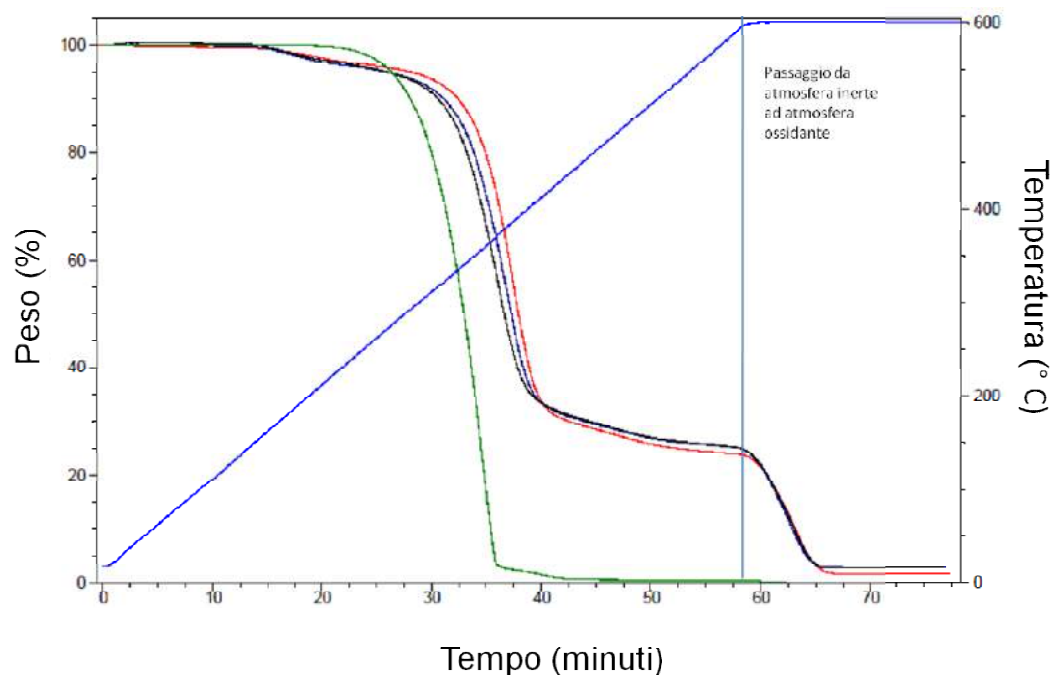


Figura 3.3.1. Analisi TGA di confronto tra DGEBA (---) e formulati DGEBA-5_10% (---), DGEBA-5_7,5% (---) e DGEBA-5_5% (---). La curva blu chiaro (---) mostra la temperatura di analisi in funzione del tempo.

Le analisi TGA sul sistema DGEBA-**5** mostrano risultati molto simili a quelli registrati per DGEBA-**3**. In tabella 3.3.2 sono riportati i risultati delle analisi TGA sul sistema GDEBA-**5** e DGEBA puro.

Campione	T _{d1%} (° C)	T _{Onset} ^I (° C)	T _{Onset} ^{II} (° C)	I perdita (%)	II perdita (%)	Perdita in N ₂ (%)	Perdita in aria (%)
DGEBA- 5 _5%	183	174	367	3,7	72,7	76,3	98,3
DGEBA- 5 _7,5%	187	172	358	4,0	71,4	75,4	97,1
DGEBA- 5 _10%	181	169	352	3,6	72,2	75,7	97,7
DGEBA	242	308	/	99,5	/	99,5	99,6

Tabella 3.3.2. Analisi TGA sui sistemi DGEBA-**5** e DGEBA puro.

Si può subito notare come il sistema DGEBA-**5** sia generalmente più termolabile rispetto al precedente. Nonostante questo la T_{d1%} non superi mai i 187° C, anche in questo caso sarà possibile studiare le diverse formulazioni di questo sistema nelle stesse condizioni di DGEBA-**3**. Si nota inoltre che la prima perdita in azoto è maggiore rispetto al composto **3**: questo fenomeno può essere dovuto alla mancanza dell'esteso sistema aromatico presente in **3** che potrebbe contribuire alla formazione del residuo carbonioso (*char*): resta comunque il fatto che entrambi i sistemi inerenti **3** e **5** portano alla formazione di una rilevante frazione amorfa.

3.3.2. Analisi DSC dinamiche sulle formulazioni DGEBA-**5**

Sono state eseguite analisi DSC dinamiche per indagare le temperature di reticolazione ottimali per i sistemi DGEBA-**5** e le loro T_g post trattamento di cura in condizioni dinamiche. Le prove sono state eseguite nelle medesime condizioni delle precedenti effettuate sui campioni DGEBA-**3** (vedi paragrafo 3.2.2). In figura 3.3.2 viene mostrato il termogramma in primo e secondo scan ricavato dalle analisi dinamiche.

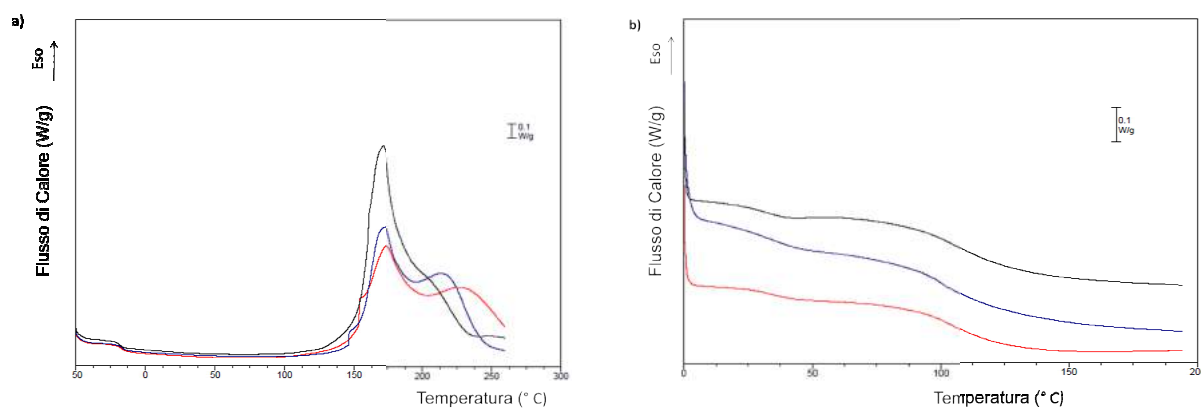


Figura 3.3.2. a) Analisi DSC dinamica R5 dei formulati DGEBA-5_10 (---), DGEBA-5_7,5 (-.-) e DGEBA-5_5 (.-.-) in primo scan. b) analisi DSC dinamica R20 in secondo scan degli stessi campioni.

I grafici ottenuti dalle analisi DSC dinamiche sui formulati DGEBA-5 mostrano andamenti molto simili a quelli visti nei sistemi DGEBA-3 (vedi paragrafo 3.2.2).

Rispetto al sistema DGEBA-3 precedentemente analizzato tutte le curve registrate tornano a valori di Heat Flow minimi dopo il picco esotermico, ciò significa che DGEBA-5 reagisce più rapidamente: la reticolazione della resina è quantitativa per ogni concentrazione di indurente in miscela al termine delle analisi dinamiche.

Campione	ΔH (J/g)	T_{vmax} (°C)	T_g (°C)
DGEBA-5_5%	345,5	175,5	105
DGEBA-5_7,5%	352,6	172,9	104
DGEBA-5_10%	555,1	171,7	109

Tabella 3.3.3. Risultati delle analisi DSC dinamiche sul sistema resina-indurente DGEBA-5.

Il calore di reazione aumenta all'aumentare della concentrazione di indurente, segno di una reazione più esotermica e di un grado di reticolazione maggiore, di conseguenza ci si aspetterebbe che anche la T_g aumenti all'aumentare della concentrazione di indurente, ma questo non è verificato in maniera apprezzabile per i campioni DGEBA-5_7,5% e DGEBA-5_5%, i quali conservano valori di T_g pressoché identici. Il sistema DGEBA-5 esibisce T_g e calori di reazione generalmente più alti rispetto a DGEBA_3, probabilmente a causa del minore ingombro sterico del sistema indurente.

3.3.3. Analisi DSC isoterme sulle formulazioni DGEBA-5

Sui tre campioni sono state condotte analisi DSC isoterme a 130° C, 150° C e 170° C nelle medesime condizioni del sistema DGEBA-3 (vedi paragrafo 3.2.3). In figura 3.3.3 sono riportati gli andamenti di flusso di calore durante lo step isoterma in primo scan affiancati dai grafici del secondo scan.

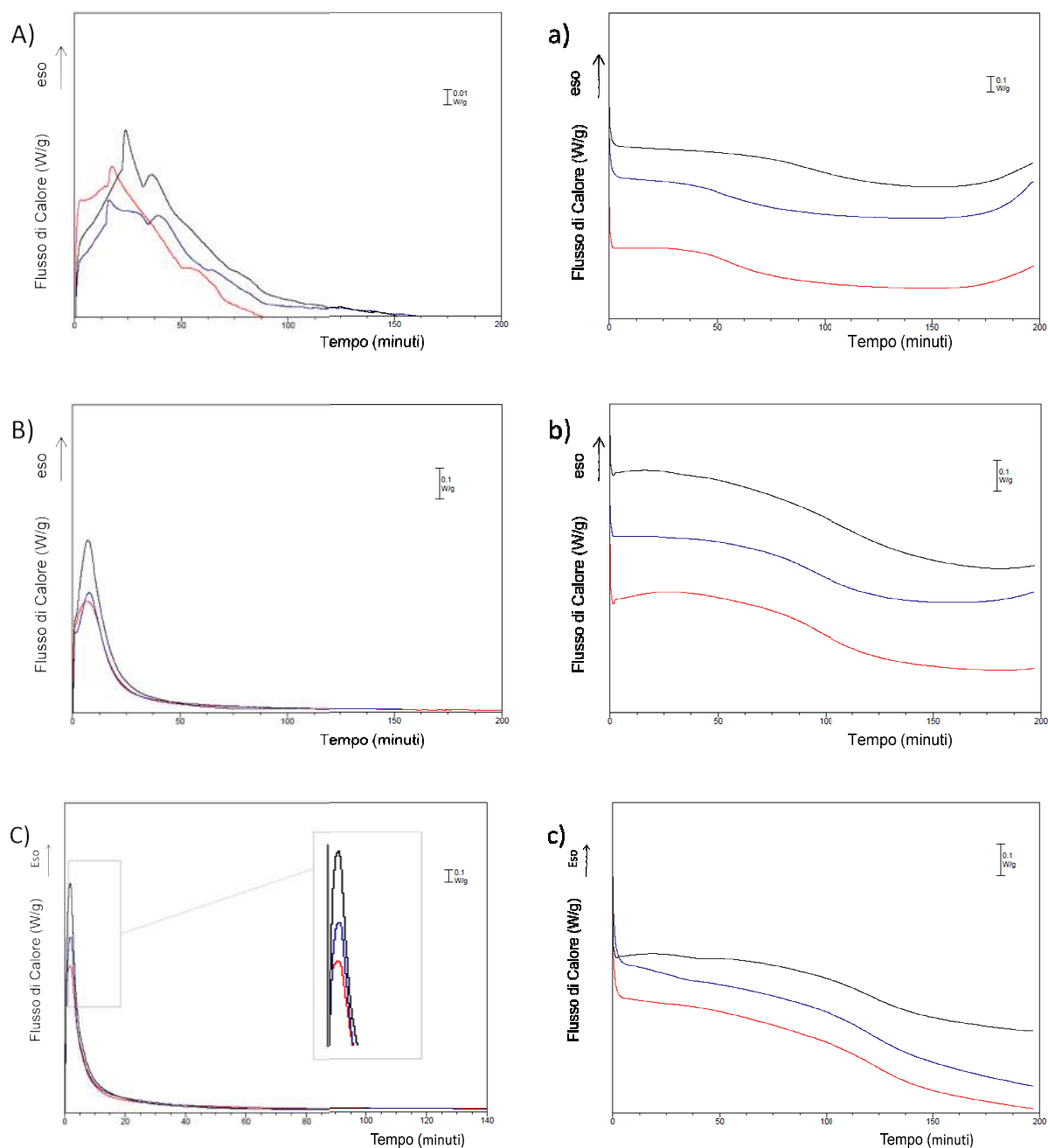


Figura 3.3.3. Analisi DSC dei formulati DGEBA-5_5% (---), DGEBA-5_7,5% (---), DGEBA-5_10% (---): A) isoterma a 130°C, a) R20 in secondo scan; B) isoterma a 150°C, b) R20 in secondo scan; C) isoterma a 170°C, c) R20 in secondo scan.

All'aumentare della temperatura i picchi esotermici si stringono sempre più e si spostano progressivamente verso tempi più bassi: segno di una più rapida reattività del sistema. Anche i valori di T_g si spostano verso valori più elevati. Aumentando la concentrazione aumenta l'area sottesa alle curve isoterme: le reazioni sono più esotermiche per campioni con maggior quantità di indurente.

I tempi caratteristici del primo picco esotermico sono simili a qualunque concentrazione di **5**. Tempi, temperature ed energie caratteristiche restituiti dalle analisi vengono riportati in tabella 3.3.4.

Campione	T iso (°C)	Tempo picco (min)	ΔH (J/g)	Tg II scan(°C)
DGEBA-5_5%	130	17,5	207	57
DGEBA-5_7,5%	130	23,9	216	59
DGEBA-5_10%	130	16,2	382	96
DGEBA-5_5%	150	6,9	426	100
DGEBA-5_7,5%	150	7,7	332	95
DGEBA-5_10%	150	7,3	420	96
DGEBA-5_5%	170	1,8	523	125
DGEBA-5_7,5%	170	2,1	559	123
DGEBA-5_10%	170	1,9	560	123

Tabella 3.3.4. Risultati delle analisi DSC isoterme sui sistemi resina-indurente DGEBA-5 per diverse formulazioni e temperature.

Il tempo corrispondente al massimo del flusso di calore diminuisce fortemente all'aumentare della temperatura, mentre sembra restare pressoché invariato al variare della concentrazione. Il calore totale sviluppato in fase di cura aumenta all'aumentare della temperatura e della concentrazione di indurente. Come da stime attese il valore di T_g aumenta all'aumentare del calore di reazione.

Il sistema DGEBA-5 se confrontato con i formulati DGEBA-3 mostra caratteristiche migliori. Il tempo di cura risulta essere inferiore e presenta T_g più elevate, queste infatti raggiungono valori prossimi a 100° C anche per temperatura di cura di 130° C (DGEBA-5_10% curato in condizioni isoterme a 130° C). Già a 150° C tutti i formulati hanno T_g non inferiori a 95° C fino a raggiungere valori di 123° C - 125° C se curati a 170° C.

3.4. Studio del processo di cura del sistema EC157-5

Data l'altissima capacità reticolante delle resine a base di DGEBA non è quasi mai possibile il loro utilizzo in ambito industriale: i prodotti che ne derivano sono infatti eccessivamente fragili per pressoché ogni tipo di applicazione. Inoltre, la resina DGEBA ha un'elevata viscosità (60 - 40 g/(cm·s) a 25° C) che la rende difficile da miscelare con indurenti solidi. Per ridurre la viscosità è necessario riscaldare DGEBA ed indurente fino a 50-60° C e spesso in prossimità di tali temperature si può avere una sua parziale reticolazione, rendendo così estremamente complicato il controllo del processo in fase di scale-up. Per questo motivo, una volta verificato il potenziale impiego di **3** e **5** come indurenti su DGEBA, sono state testate formulazioni con una diversa componente epossidica. Si è deciso di utilizzare come precursore polimerico epossidico la resina commerciale da infusione Elan-tron® EC 157. Tale resina, avendo un peso molecolare medio circa doppio rispetto al DGEBA, a parità di peso possiede circa la metà dei gruppi funzionali epossidici rispetto a quest'ultimo: si avranno meno punti di reticolazione all'interno del materiale, calore di reticolazione inferiore e T_g più bassa, una cinetica di reazione più lenta e controllabile e una minor rigidità intrinseca del sistema rispetto a quelli a base di DGEBA. La precisa composizione molecolare della resina impiegata non è conosciuta, pertanto non è possibile riportare con esattezza i rapporti molari delle miscele EC157-5. In tabella 3.4.1 vengono riportate le composizioni dei tre campioni testati.

Campione	Composizione 5/resina (w/w %)
EC157-5_5%	5
EC157-5_7,5%	7,5
EC157-5_10%	10

Tabella 3.4.1. Composizioni dei sistemi analizzati di **5** e EC157 in miscela.

3.4.1. Studio termogravimetrico sul sistema EC157-5

Allo stesso modo dei sistemi precedenti anche il sistema epossidico EC157-5 è stato caratterizzato mediante TGA. Le condizioni di analisi sono state mantenute identiche rispetto alle formulazioni già trattate (vedi paragrafo 3.2.1). In figura 3.4.1 è riportato il grafico che

raffigura le perdite di peso percentuali dei tre campioni analizzati e di Elantas EC157 puro all'avanzare della prova.

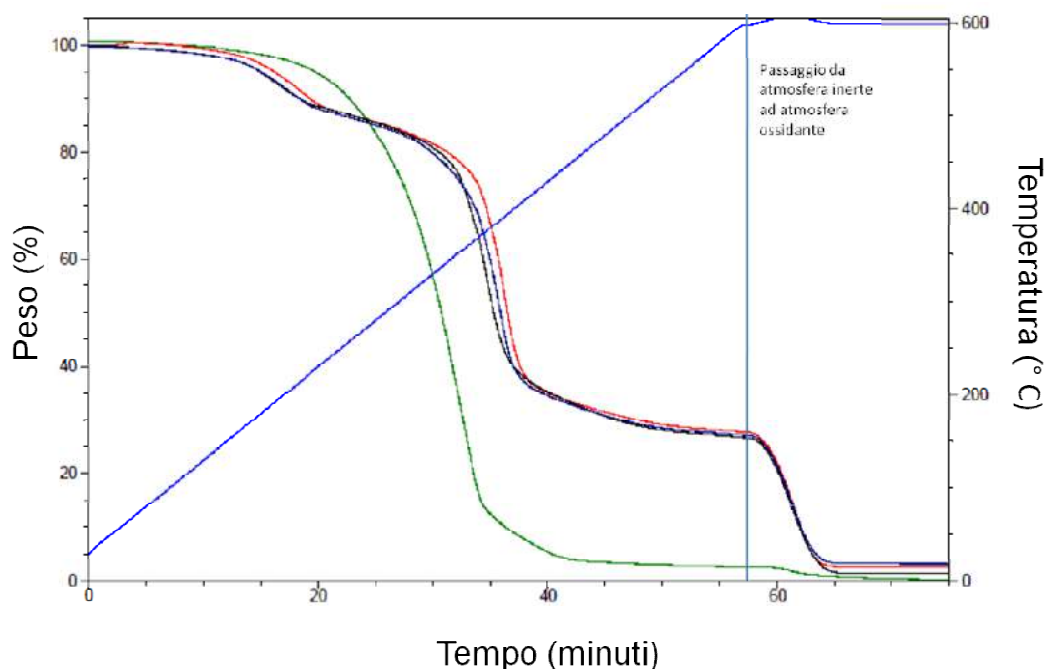


Figura 3.4.1. Analisi TGA di confronto tra DGEBA (---) e formulati EC157-5_10%(---), EC157-5_7,5% (---) e EC157-5_5% (---). La curva blu chiaro (---) mostra la temperatura di analisi in funzione del tempo.

EC157-5 risulta essere un sistema che sembra apparire meno stabile rispetto ai precedenti. Dal grafico è possibile notare come il sistema perda stabilità termica all'aumentare del contenuto percentuale di indurente. Anche in questo caso si ha la presenza di due perdite di peso a diverse temperature. In tabella 3.4.2 sono riportati i risultati delle analisi TGA sul sistema EC157-5 ed EC157 puro.

Campione	$T_{d1\%}$ (° C)	T_{Onset}^I (° C)	T_{Onset}^{II} (° C)	I perdita (%)	II perdita (%)	Perdita in N_2 (%)	Perdita in aria (%)
EC157-5_5%	140	166	371	15,8	57,6	73,4	97,5
EC157-5_7,5%	102	158	364	14,7	58,8	73,4	96,6
EC157-5_10%	103	151	354	13,1	60,9	74,0	98,4
EC157	129	278	/	98,0	/	98,0	99,0

Tabella 3.4.2. Analisi TGA sui sistemi EC157-5 e EC157 puro.

Il sistema EC157-5 è meno stabile termicamente rispetto ai due trattati precedentemente, la temperatura corrispondente alla perdita dell'1% del peso del campione è circa 100° C per i campioni a minor concentrazione di indurente, mentre raggiunge appena i 140° C per EC157-5. Questa osservazione porta però a pensare che la causa di questo basso valore di $T_{d1\%}$ possa essere attribuita a qualche volatile già presente nel precursore commerciale EC157 che quindi viene rilasciato durante la prova. Anche l'onset corrispondente alla prima perdita di peso si osserva a temperature inferiori rispetto ai sistemi contenenti DGEBA; un'altra sostanziale differenza rispetto ai casi precedentemente discussi è l'entità della perdita di peso che si osserva a basse temperature, che diventa decisamente più significativa in questo caso rispetto ai sistemi col DGEBA. La perdita di peso percentuale totale in Azoto e in aria è simile per tutti e tre i campioni analizzati.

3.4.2. Analisi DSC dinamiche sulle formulazioni EC157-5

Anche per questi formulati sono state eseguite analisi DSC dinamiche per indagare la temperatura di reticolazione ottimale nei sistemi EC157-5 e le T_g ottenibili post trattamento di cura in condizioni dinamiche. Le prove sono state eseguite nelle medesime condizioni delle precedenti effettuate sui campioni EC157-5 (vedi paragrafo 3.2.2). In figura 3.4.2 viene mostrato lo spettro in primo e secondo scan dei sistemi studiati.

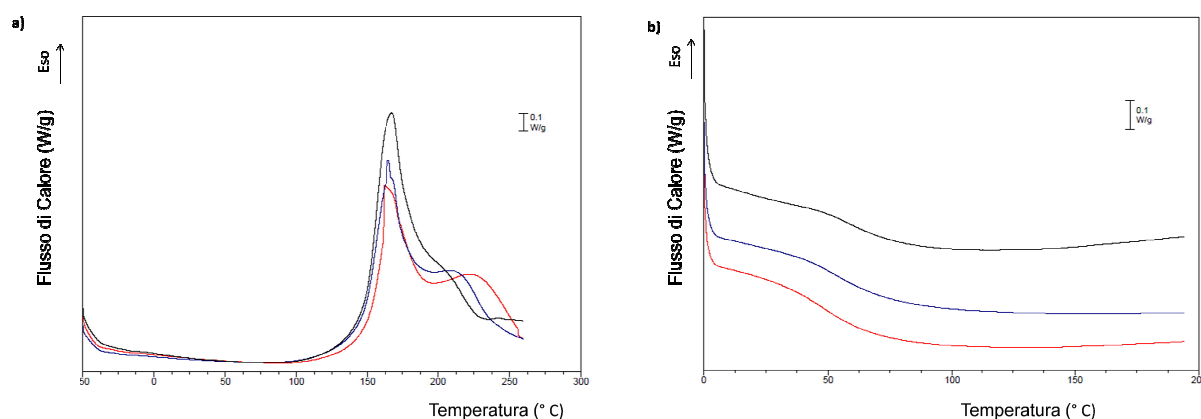


Figura 3.4.2. a) Analisi DSC dinamica R5 dei formulati EC157-5_10 (---), EC157-5_7,5 (---) e EC157-5_5 (-.-) in primo scan. b) analisi DSC dinamica R20 in secondo scan degli stessi campioni.

Dalle curve in primo riscaldamento la T_g appartenente a EC157 non reticolato appare come un segnale di lieve entità che si trova a -3° C. Le curve del flusso di calore rispetto al tempo

mostrano il classico andamento di reazione auto catalitica come nei casi precedentemente studiati. In tabella 3.4.3 sono riportati i risultati delle analisi DSC dinamiche sui sistemi EC157-5.

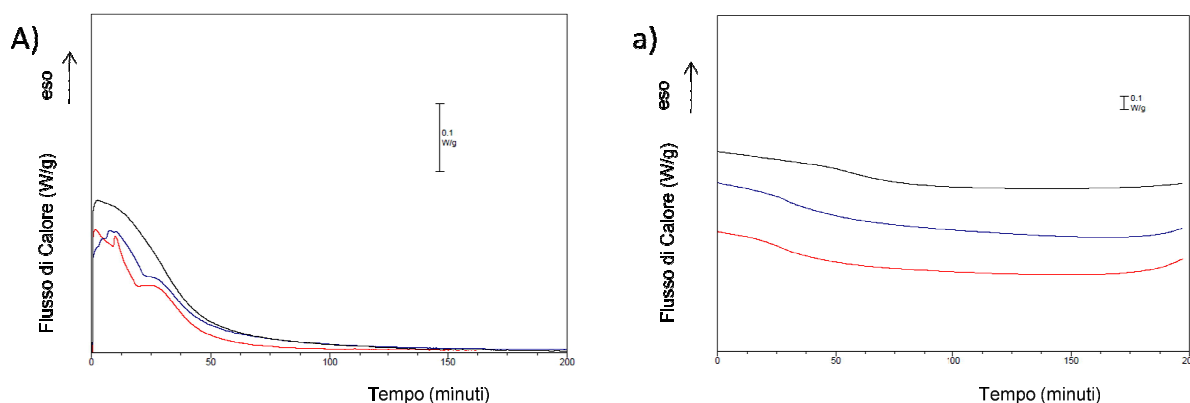
Campione	ΔH (J/g)	T_{vmax} (°C)	T_g (°C)
EC157-5_5%	360,6	162,1	48
EC157-5_7,5%	413,9	165,0	54
EC157-5_10%	532,7	167,4	60

Tabella 3.4.3. Risultati delle analisi DSC dinamiche sul sistema resina-indurente EC157-5.

Come precedentemente ipotizzato, l'utilizzo di una catena prepolimerica di maggiore lunghezza porta a T_g significativamente più basse. La temperatura alla quale si osserva la reticolazione è paragonabile al sistema DGEBA-3, pertanto le temperature alle quali sono state eseguite le analisi DSC in condizioni isoterme sono lasciate invariate rispetto ai casi precedenti.

3.4.3. Analisi DSC isoterme sulle formulazioni EC157-5

Sui tre campioni sono state condotte analisi DSC isoterme a 130° C, 150° C e 170° C nelle medesime condizioni del sistema DGEBA-5 (vedi paragrafo 3.3.3). In figura 3.4.3 sono riportati gli andamenti di flusso di calore durante lo step isoterma in primo scan affiancati dai grafici del secondo scan per la valutazione della T_g .



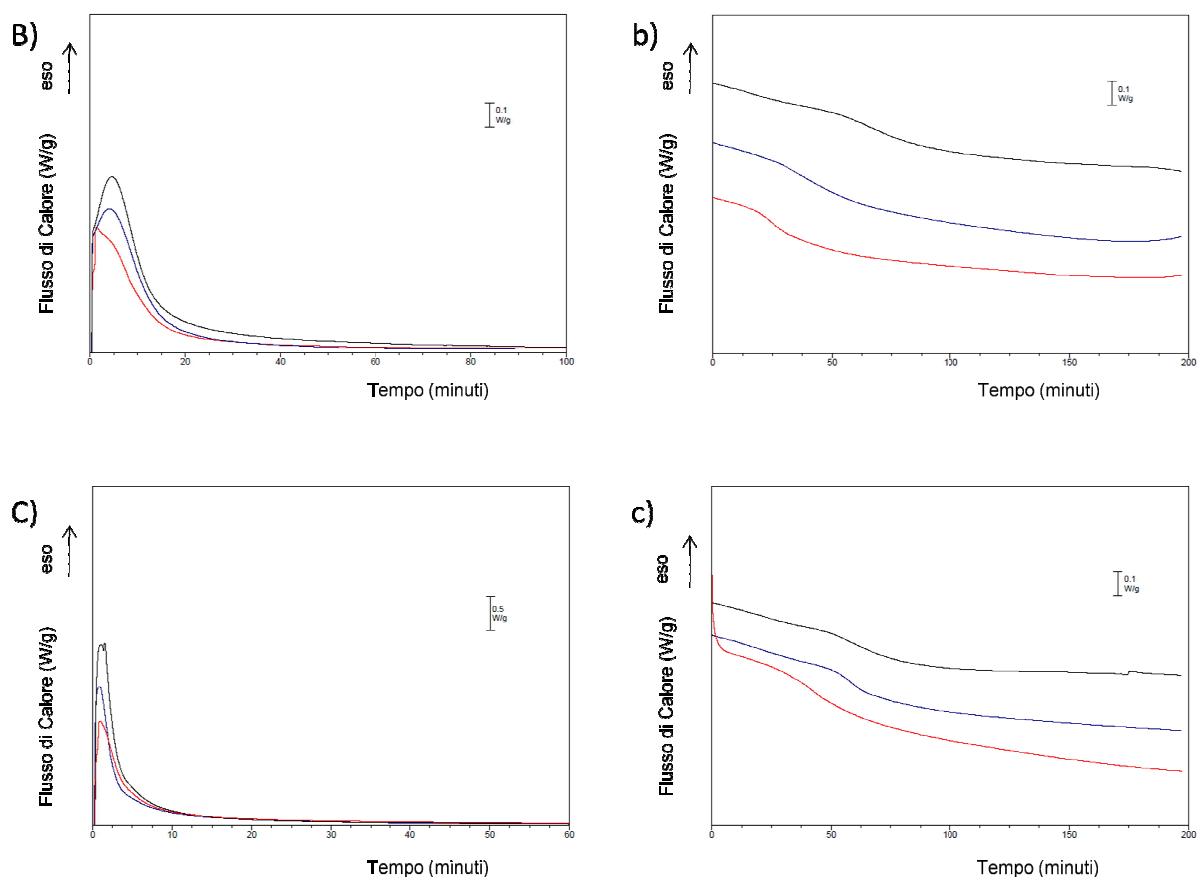


Figura 3.4.3. Analisi DSC dei formulati EC157-5_5% (---), EC157-5_7,5% (---), EC157-5_10% (---): A) isoterma a 130°C, a) R20 in secondo scan; B) isoterma a 150°C, b) R20 in secondo scan; C) isoterma a 170°C, c) R20 in secondo scan.

Le curve registrate in DSC isoterme sui campioni EC157-5 hanno andamenti simili rispetto a quelle viste in precedenza per altri sistemi, ma a 170° C mostrano una reattività meno rapida. I valori di T_g registrati in secondo scan sono molto più bassi rispetto a quelli registrati per i sistemi contenenti DGEBA, il risultato è in accordo con le analisi DSC isoterme viste in precedenza (paragrafo 3.4.2). In tabella 3.4.4 sono riportati gli esiti delle analisi DSC isoterme sui sistemi EC157-5.

Campione	T iso (°C)	Tempo picco (min)	ΔH (J/g)	Tg II scan (°C)
EC157-5_5%	130	16,27	310	28
EC157-5_7,5%	130	7,88	410	30
EC157-5_10%	130	2,56	427	60
EC157-5_5%	150	1,51	330	25
EC157-5_7,5%	150	4,12	428	42

EC157-5_10%	150	4,63	609	61
EC157-5_5%	170	0,87	513	44
EC157-5_7,5%	170	0,84	685	65
EC157-5_10%	170	1,53	671	61

Tabella 3.4.4. Risultati delle analisi DSC isoterme sui sistemi resina-indurente EC157-5 per diverse formulazioni e temperature.

Il tempo corrispondente alla massima velocità di reticolazione si sposta verso valori più bassi all'aumentare della temperatura. In generale si osserva una crescita del calore di reticolazione all'aumentare della temperatura e della concentrazione di indurente. Occorre sottolineare che, pur non avendo effettuato una valutazione stechiometrica della quantità effettiva di gruppi epossidici presenti nel formulato EC157, questi dovrebbero essere in numero minore rispetto al DGEBA per unità di massa, avendo mantenuto lo stesso rapporto percentuale in peso. Questo porta ad un effettivo aumento del rapporto [Indurente 5]/[gruppi epossido] che conduce ad una reazione nel complesso più rapida, come si può osservare dall'andamento del tempo di picco che risulta sistematicamente inferiore rispetto ai casi precedenti. Come precedentemente ipotizzato la T_g aumenta all'aumentare del calore registrato: anche questa aumenta all'aumentare della temperatura e della concentrazione di indurente in miscela. Il valore di T_g non supera però in nessun campione curato i 65° C. Come previsto (paragrafo 3.3.1) le formulazioni contenenti EC157 danno risultati peggiori in termini di T_g rispetto ai sistemi visti precedentemente. EC157-5_10% mostra T_g uguali o superiori a 60° C a tutte le temperature in cui sono state condotte le analisi in condizioni isoterme, oltre a questa formulazione soltanto EC157-5_7,5% curato a 170° C presenta una T_g superiore ai 60° C.

3.5. Caratterizzazione IR dei formulati

Al fine di indagare la natura del legame molecolare che si instaura tra le molecole degli indurenti **5** e **3** e la resina sono state eseguite analisi FT-IR in ATR sui formulati prima e dopo la loro cura (a 170° C per 3 ore). Le analisi sono state eseguite per formulati contenenti indurente in concentrazione 10% in peso per i tre sistemi precedentemente studiati in DSC. In figura 3.5.1 sono riportati gli spettri acquisiti.

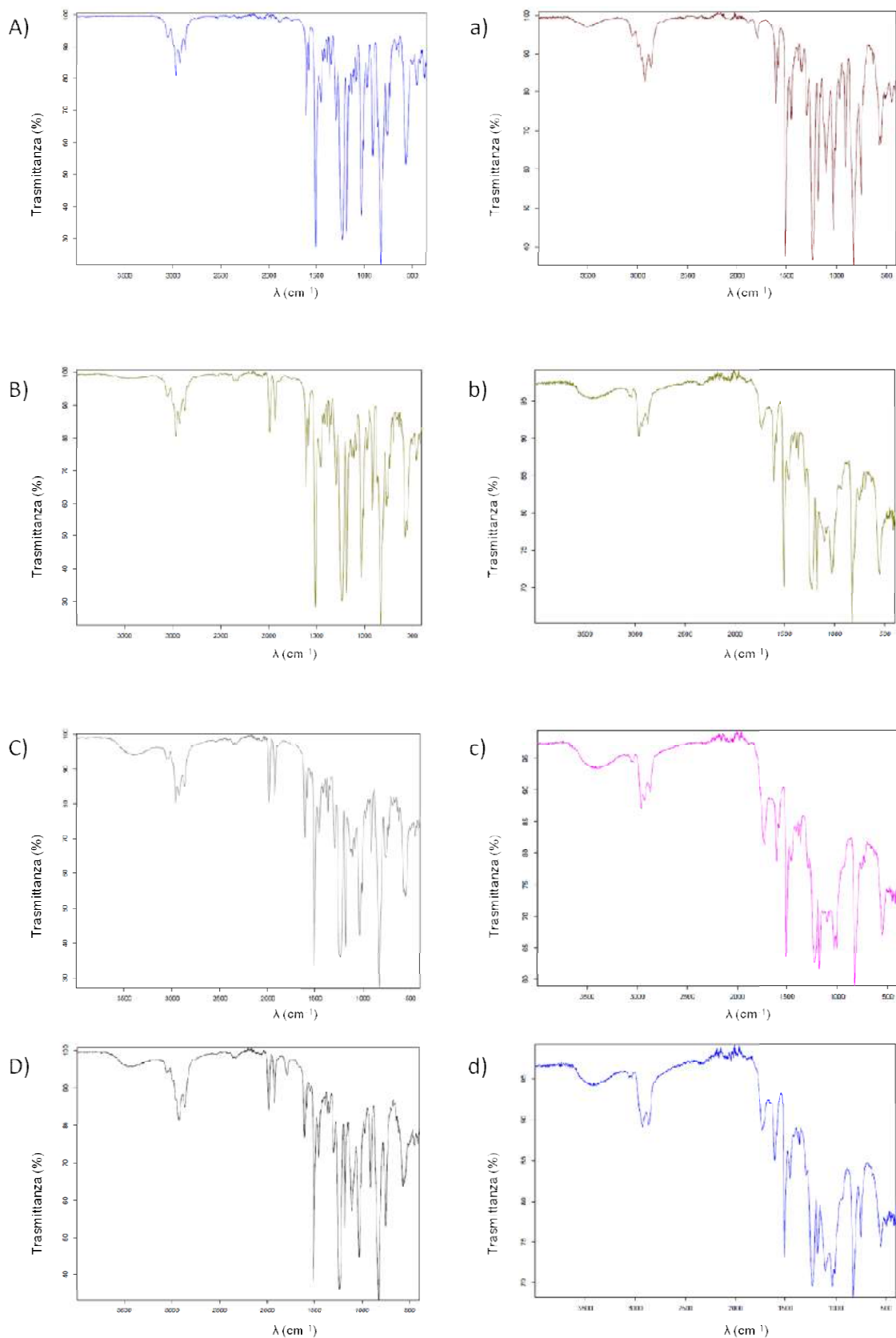


Figura 3.5.1. Spettri IR dei formulati Sviluppatti. A) DGEBA puro, a) EC157 puro, B) DGEBA-3_10% non curato, b) DGEBA-3_10% curato, C) DGEBA-5_10% non curato, c) DGEBA-5_10% curato, D) EC157-5_10% non curato, d) EC157-5_10% curato.

Gli spettri acquisiti in trasmittanza rivelano risultati molto simili per tutti e tre i formulati. La presenza del complesso di ferro è confermata dai due segnali intorno a 2000 cm^{-1} (Figura 3.5.1: B, C, D) ascrivibile alla presenza di due gruppi carbonilici. L'informazione più rilevante estrapolabile dall'analisi è la perdita dei gruppi carbonilici da parte del complesso di ferro nei formulati curati (Figura 3.5.1: a, b,c) che si evince dalla scomparsa dei segnali nella zona relativa ai CO coordinati all'atomo di Fe. Da questa informazione è possibile affermare che la coordinazione al ferro da parte dei leganti è cambiata, non è tuttavia comprensibile a pieno come, o se, i leganti siano ancora coordinati al ferro una volta reticolata la resina. D'altro canto, la presenza del ferro all'interno della resina è qualitativamente rilevabile sia dal colore della resina stessa, che si presenta di un giallo paragonabile al colore dei complessi **3** e **5**, sia dai residui TGA misurati per tutte le resine contenenti gli indurenti **3** e **5** che dall'aspetto dei campioni ottenuti dopo i test al cono calorimetro (vedi paragrafo 3.6), i quali presentano zone del colore tipico degli ossidi di ferro. Inoltre, la crescita di una banda a 1728 cm^{-1} , zona dove assorbono i carbonili organici, può far pensare ad una reazione di carbonilazione di ammine, reazione di norma catalizzata da complessi dei metalli di transizione ad alte temperature e in presenza di CO, verso la formazione di gruppi di natura peptidica all'interno della resina. Questa ipotesi, seppur plausibile, rimane da verificare sperimentalmente.

3.6. Caratterizzazione del sistema EC157-5 tramite analisi con Cono Calorimetro

Come precedentemente introdotto, sono stati sviluppati i complessi di Ferro⁰ **3** e **5** con lo scopo di presentare nuovi indurenti per resine epossidiche in grado di mostrare proprietà anti-fiamma. Lo studio tramite analisi DSC e TGA ha evidenziato la capacità dei suddetti composti di reticolare le resine DGEBA ed EC157 con successo, resta ora da verificare se tali sistemi siano effettivamente in grado di dare un contributo significativo all'inibizione della fiamma. Le analisi TGA dei diversi complessi suggeriscono che il residuo carbonioso, accumulato in seguito a degradazione termica in ambiente inerte, sia indicativo della capacità degli indurenti sintetizzati di portare alla produzione di Char, evento che non è invece rilevabile per quanto riguarda i singoli precursori epossidici (vedi Figure 3.2.1, 3.3.1 e 3.4.1). A tale scopo si è voluta quindi indagare la loro capacità di resistere al fuoco una volta applicati come coating superficiale su materiale infiammabile (legno). Sono stati preparati dei campioni utili per eseguire analisi attraverso il Conocalorimetro.

Il Conocalorimetro è il principale strumento usato per la valutazione del comportamento alla fiamma di un materiale. È stato sviluppato dal NIST (National Institute of Standards and Technology) per rispondere alla necessità di avere uno strumento di laboratorio per studiare la reazione alla fiamma dei materiali ed è in grado di misurare parametri utili a definire il comportamento del campione in termini di ignizione e capacità di propagare incendi.

Nel presente lavoro, per la fabbricazione dei campioni è stato scelto come precursore epossidico la resina commerciale EC157. Il motivo della scelta è poter ottenere dei formulati paragonabili con quelli di materiali attualmente in commercio: EC157 è una resina che viene utilizzata industrialmente come matrice di compositi per processi di infusione. È stata designata la formulazione EC157-**5**_7,5%.

Al fine di testare alla fiamma il sistema epossidico EC 157 reticolato tramite indurente **5** al 7,5% - sono stati preparati diversi provini per test in Conocalorimetro. I provini sono stati progettati a partire da campioni di legno ai quali è stato applicato un film superficiale di resina. Si è voluto così studiare l'efficacia di una possibile applicazione della resina studiata come rivestimento superficiale soffocante di fiamma. I provini sono stati tagliati da un singolo pezzo di legno in modo da ottenere dati il più riproducibili possibile. In figura viene riportato uno schema della composizione di ogni campione visto in sezione.

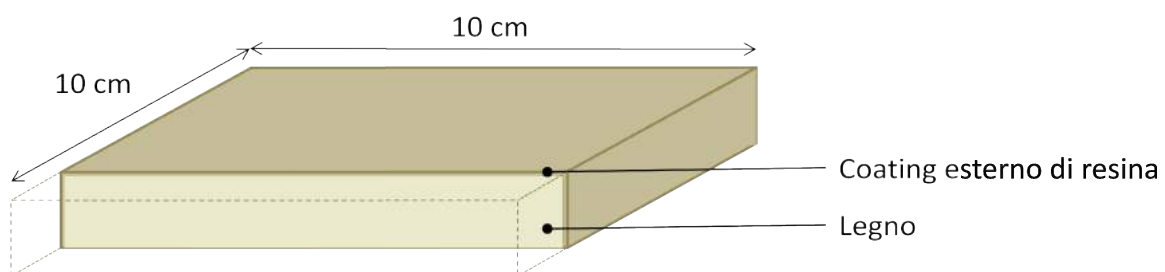


Figura 3.6.1. Schema del campione di legno con rivestimento superficiale di resina.

Per evidenziare il contributo di **5** al comportamento alla fiamma della resina EC157-**5**, sono stati preparati campioni di riferimento con la stessa resina ma reticolata con indurente commerciale Elantas W 61 e campioni senza resina. W 61 è l'indurente commerciale specifico industrialmente utilizzato per la cura della resina EC157[allegato 1].

Sono stati preparati in totale nove campioni, tre dei quali costituiti unicamente da legno, altri tre si compongono di legno e resina epossidica curata con **5**, mentre i rimanenti di legno e resina epossidica curata con un indurente commerciale W 61. In tabella 3.6.1 è riportato il

peso di legno, il peso di resina e lo spessore medio di ogni campione. Ogni provino misura 10x10 cm di lato.

In figura 3.6.2 vengono mostrati i tre diversi tipi di campioni.



Figura 3.6.2. Fotografia dei tre diversi tipi di campioni analizzati tramite Conocaloremitro.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Peso (g)	31,51	30,58	32,12	32,58	31,72	31,14	29,11	28,95	28,80
Spessore (cm)	7,21	7,05	7,18	7,15	7,05	6,98	6,90	6,95	6,90
Percentuale di resina	6,45	6,20	6,80	6,23	6,17	6,34	/	/	/

Tabella 3.6.1. Dimensioni e composizioni dei campioni analizzati tramite Conocalorimetro. A,B e C contengono legno e resina EC157-5_7,5%; C,D ed E contengono legno e resina EC157-W61; G,H ed I sono di solo legno.

I campioni A, B e C sono stati curati in muffola a 150° C per 3 h (come da studio cinetico in DSC); i campioni D, E ed F sono stati curati in muffola con una rampa di 8 h da temperatura ambiente a 120 ° C, poi lasciati a 120° C per 6 h (come da scheda tecnica del sistema EC 157-W 61[ALLEGATO 1]). La composizione dei due diversi sistemi viene di seguito riportata in rapporti resina: indurente = peso resina : peso indurente.

- EC 157 : 5 = 92.5 : 7.5 come sviluppato dallo studio in laboratorio
- EC 157 : W 61 = 100 : 17 come da scheda tecnica del sistema resina/indurente commerciale

Uno dei parametri più significativi estrapolabili dai test conocalorimetrici è il valore HRR - Heat Release Rate – in funzione del tempo, questo mostra il calore rilasciato in combustione per metro quadrato di composto.

Di seguito vengono riportati, a titolo comparativo, i tre esperimenti eseguiti sui campioni A, E e G, i quali rispettivamente si riferiscono a legno con resina reticolata con 5, legno con resina reticolata con W 61 e legno senza strato di resina alcuno.

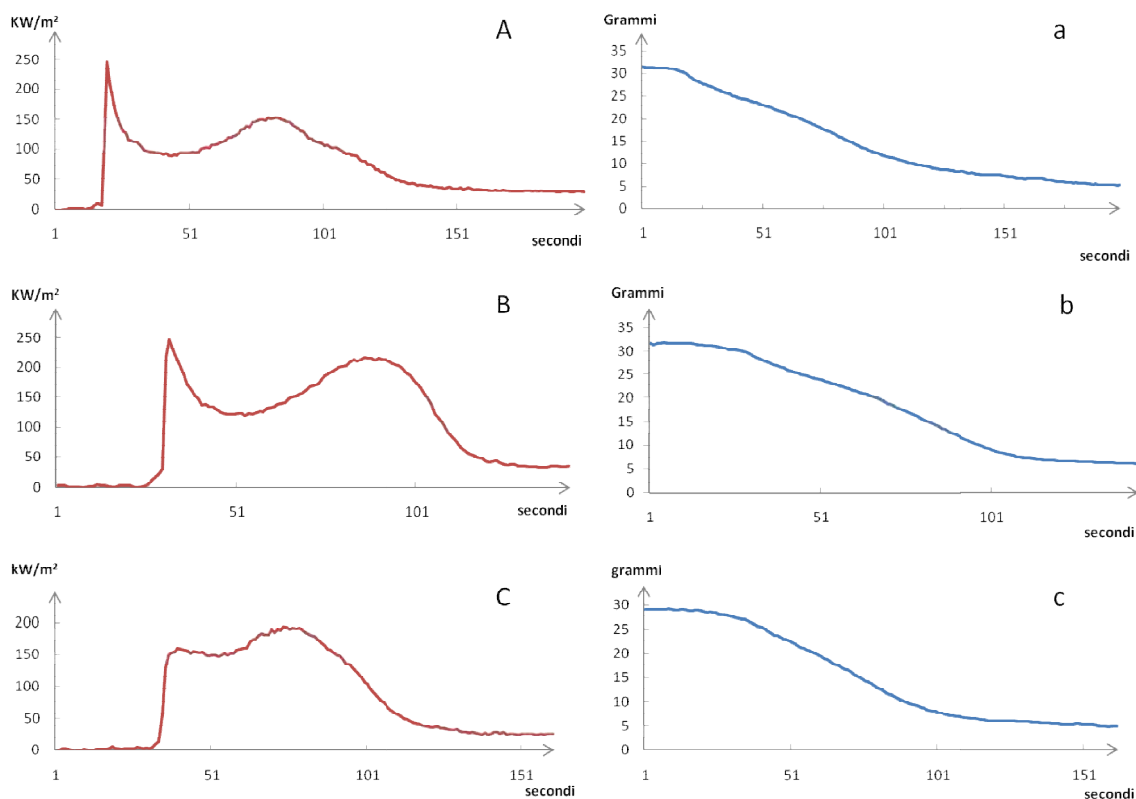


Figura 3.6.3. Grafici dell'andamento di HRR (---) e del peso dei campioni (---) rispetto al tempo. A/a) riferito al campione A; B/b) riferito al campione E; C/c) riferito al campione G.

In tabella 3.6.2 sono riportati i dati restituiti dalle analisi per i tre campioni. In tabella, da sinistra verso destra, vengono riportati rispettivamente: nome del campione, tempo di accensione (Time To Ignition-TTT), tempo di spegnimento delle fiamme (Flame Out Time-FOT), calore totale rilasciato in combustione (Total HeatReleased-THR), ossigeno totale consumato (Total OxygenConsumed-TOC), massa totale persa (Total Mass Loss-TML), tasso di calore rilasciato medio (HeatReleased Rate-HRR) per metro quadrato, HRR medio per secondo.

campione	TTTI (sec)	FOT (sec)	THR (MJ/m ²)	TOC (g)	TML (g)	HRR (kW/m ²)	HRR (sec)
A	51	488	43,87	23,6	24,75	245,48	57
E	83	371	43,98	23,71	23,81	246,22	93
G	104	388	38,71	20,86	22,14	193,82	222

Tabella 3.6.2. Risultata prova di bruciatura Cono Calorimetro riferiti ai campioni A, E, G.

Dai grafici (figura 3.6.3) e dai dati da loro estrapolati (tabella 3.6.2) è possibile notare come l'applicazione del coating epossidico al legno porti ad un'intensificazione del primo picco di evoluzione di calore, sia per la resina "bianca"(campione E) che per quella modificata (campione A).

Confrontando i campioni A ed E dopo la bruciatura (figura 3.6.4) è possibile notare un residuo rossastro sul primo dei due: in accordo alle previsioni fatte si è formato un residuo non volatile di ossido di ferro inerte, il quale è in grado di resistere sulla superficie del provino al calore sviluppato dalla fiamma.

Il grafico A in figura 3.6.3 mostra anche che il campione A è meno stabile a temperature elevate ed inizia il processo di combustione prima rispetto ai campioni E e G. Il campione A presenta perdite di peso nel tempo più lineari e meno brusche rispetto agli ultimi due, segno di una combustione più controllata.

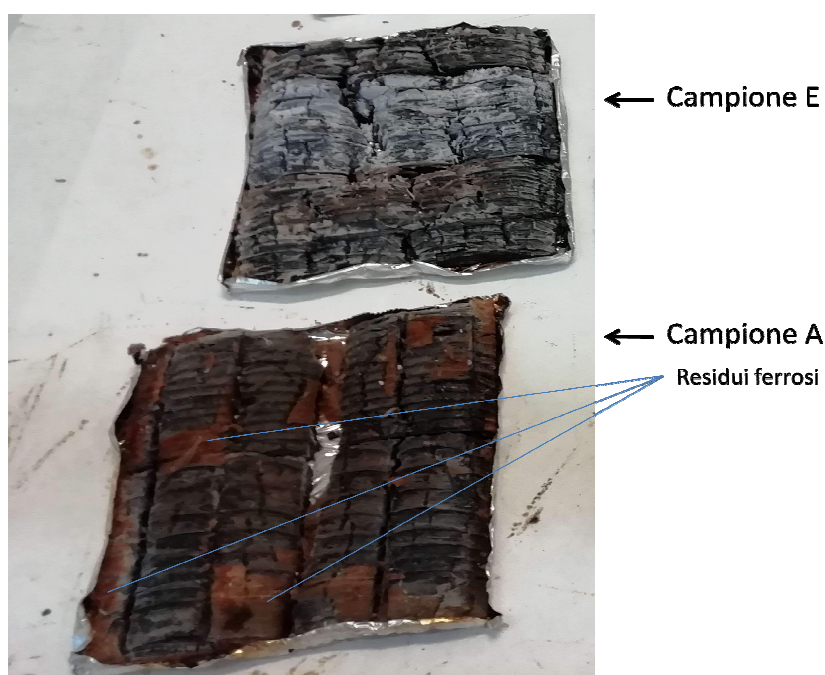


Figura 3.6.4. Fotografia dei campioni E ed A dopo l'esperimento di bruciatura al cono calorimetro.

Volendosi soffermare maggiormente sull'efficacia di inibizione della fiamma da parte di **5** rispetto al sistema commerciale consideriamo ora i campioni A ed E; di seguito sono riportati i grafici HRR vs tempo dei suddetti campioni a confronto.

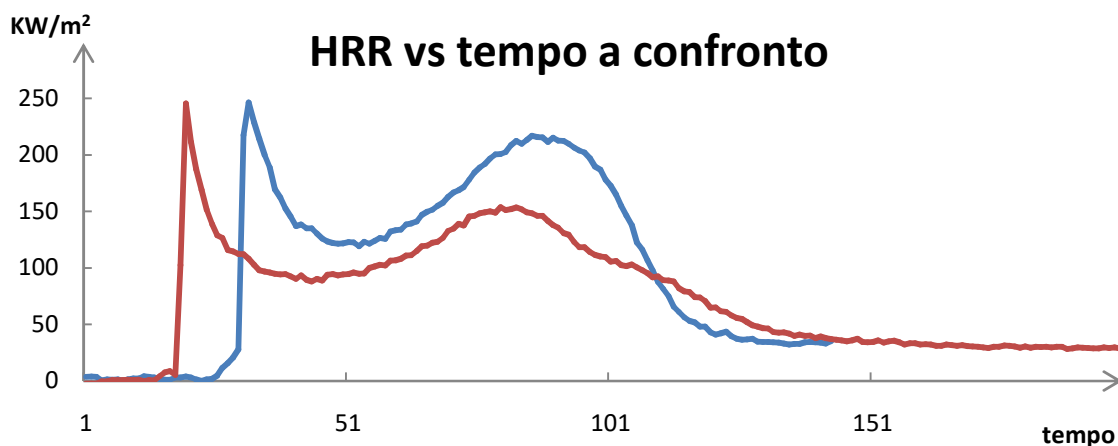


Figura 3.6.5. Andamento grafico di HRR rispetto al tempo dei campioni A (---) ed E (---) a confronto.

Il sistema di resina/indurente sviluppato mostra, oltre all'anticipo dell'ignizione, un rilascio di calore per unità di tempo più basso rispetto a quello in uso commercialmente: in un eventuale incendio del materiale questo rilascia all'incirca lo stesso calore totale ma in un intervallo di tempo molto più lungo, conducendo quindi di fatto ad una propagazione d'incendio meno efficace, con consecutivo effetto di soffocante di fiamma. Il fenomeno della diluizione del calore sviluppato in fiamma in un maggior tempo di combustione trova spiegazione nel meccanismo di degradazione del composto: esso possiede ferro inorganico in grado di indurre la degradazione della resina (notiamo un anticipo del fenomeno di ignizione), questo porta a creare uno strato protettivo carbonioso sulla superficie del campione in forma di ossido di ferro (figura 3.6.4) e derivati carboniosi amorfi (Char). **5** possiede infatti due leganti organici costituiti da eterocicli con doppi legami coniugati: al crescere dell'aromaticità del sistema si incrementa la possibilità di formare "char" (residuo carbonioso infusibile, insolubile e refrattario), questo coopera alla formazione del film superficiale in grado di "soffocare" l'incendio del materiale. Lo strato superficiale non infiammabile svolge una doppia azione: da un lato impedisce la diffusione di ossigeno alla superficie, dall'altro impedisce la diffusione di composti volatili infiammabili dal materiale all'atmosfera, generando una più lenta alimentazione di composti infiammabili in fiamma rendendo la reazione di combustione più lenta.

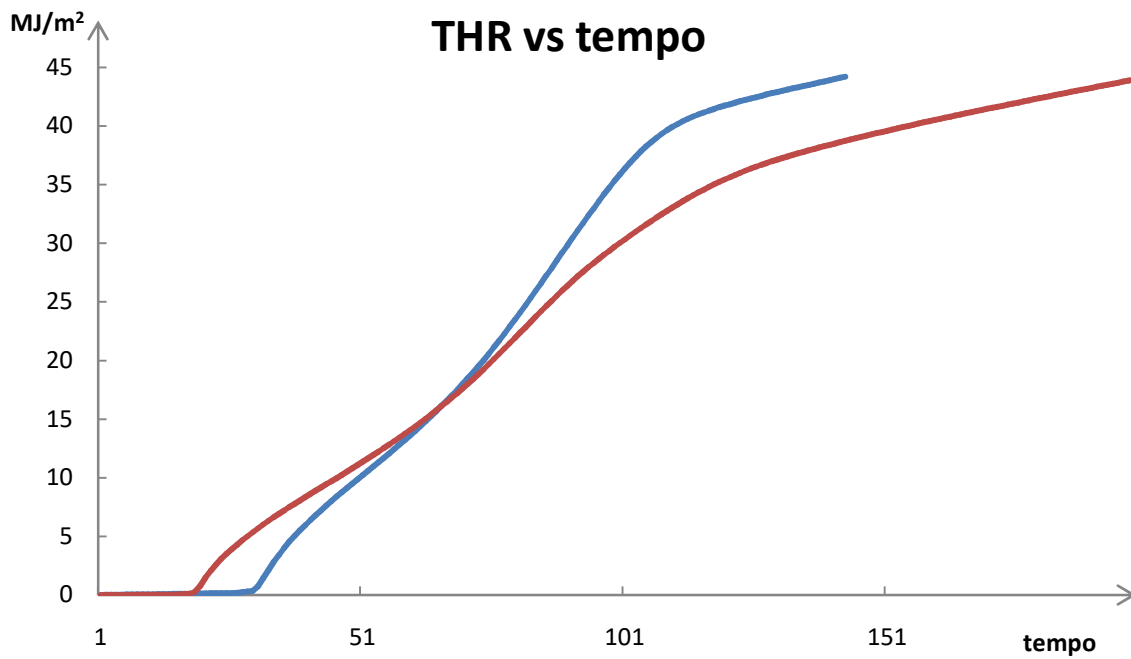


Figura 3.6.6. Andamento grafico di THR rispetto al tempo dei campioni A (----) ed E (----) a confronto

Considerando unicamente il calore totale sviluppato i due sistemi si somigliano molto, ma occorre tenere in considerazione che gran parte dell'energia rilasciata è imputabile alla bruciatura del substrato legnoso.

4. Conclusioni

Il lavoro presentato in questo elaborato consiste nella sintesi e caratterizzazione di nuovi complessi ciclopentadienonici di Fe^0 con leganti N-eterociclici per l'applicazione come indurenti anti-fiamma per resine epossidiche.

I composti **3** e **5** sono stati sintetizzati a partire dai precursori metallici Tricarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one)Ferro⁰ e Tricarbonil (1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one) Ferro⁰ grazie alla coordinazione di 1,3-*NN*-Di(3-ammino propil)Imidazolo al posto di un gruppo carbonilico sull'atomo di Ferro tramite reazioni di transmetallazione. Tali composti sono stati testati come indurenti sui due diversi sistemi di resine epossidiche, DGEBA e EC157.

Sono state eseguite prove in TGA su diversi formulati di DGEBA-**3** e DGEBA-**5** per definire la loro resistenza al calore. Sugli stessi formulati sono poi state eseguite prove DSC dinamiche per stabilire il range di temperatura all'interno del quale avvengono eventi reattivi, utili alla cura delle resine DGEBA. Sulla base dei dati ottenuti si è osservato che all'aumentare della quantità dei composti **3** e **5** presenti nei tre formulati aumenta la cinetica di reazione, l'entalpia di reticolazione e le T_g . In base ai risultati delle prove DSC dinamiche sono state scelte le condizioni di analisi per le DSC in modalità isoterma e in particolare le formulazioni sono state trattate alle temperature di 130, 150 e 170°C. Considerati i dati ottenuti dai formulati contenenti il composto **5** si è osservato che questi possiedono valori di T_g generalmente più elevati rispetto ai formulati contenenti il composto **3**. Per questo motivo è stato scelto **5** come indurente per prove di reticolazione sulla resina commerciale Elan-tron[®] EC 157. Le condizioni ottimali di cura del sistema EC157-**5** sono state indagate attraverso analisi TGA e DSC analoghe rispetto ai sistemi contenenti visti precedentemente.

Il formulato scelto per le prove di comportamento alla fiamma in Conocalorimetro contiene 7,5% in peso di **5** rispetto a EC157. Una volta applicato a campioni di legno come rivestimento superficiale, il sistema EC157-**5** al 7,5% mostra la capacità di rallentare l'emissione del calore dovuto alla combustione, benché il fenomeno dell'ignizione risulti anticipato a causa della presenza di Fe in grado di catalizzare le reazioni termodegradative. I dati osservati per l'indurente **5** indurrebbero dunque a pensare che il composto **3**, già inizialmente più ricco di sostituenti aromatici, possa espletare una migliore azione di promozione della formazione di char. Sarà inoltre necessario valutare sistemi alternativi che possano limitare l'anticipo del fenomeno di ignizione.

5. Parte sperimentale

5.1. Strumenti e metodi

Tutti i reagenti di base usati nelle reazioni, ad esclusione di quelli appositamente sintetizzati, sono stati utilizzati con grado di purezza specificato dal rivenditore. Le reazioni condotte in atmosfera inerte di argon o di azoto sono state eseguite tramite l'utilizzo di una linea vuoto-azoto.

Gli spettri IR sono stati acquisiti con uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer SpectrumTwo usando una cella di CaF₂ dello spessore di 1 mm per le soluzioni e una sonda apposita per l'ATR-IR in solido.

Gli spettri NMR sono stati registrati a 298 K con gli strumenti: VarianInova300 (¹H, 300.1; ¹³C, 75.5 MHz), Varian Mercury Plus VX 400 (¹H, 399.9; ¹³C, 100.6; ¹⁹F, 282.4 MHz), VarianInova 600 (¹H, 599.7; ¹³C, 150.8 MHz). I valori di chimicashift sono riportati in ppm (scala δ), calibrando lo spettro sul chemicalshift della risonanza del residuo protonico non deuterato: CDCl₃ (¹H, 7.26; ¹³C, 77.0 ppm), D₂O (¹H, 4.72 ppm), Acetone-d₆ (¹H, 2.05 ppm; ¹³C, 29.8, 206.3 ppm).

Le analisi ESI-MS sono state eseguite tramite iniezione di una soluzione del campione in metanolo in uno spettrometro di massa Waters ZQ 4000.

Analisi termogravimetriche sono state eseguite con strumento TGA (modello STD-600, TA instruments). Le misure sono state effettuate tutte in crogioli di platino con una quantità di campione di circa 20 mg. La rampa di riscaldamento utilizzata è stata di 10 °C/min da temperatura ambiente fino a 600°C in atmosfera inerte (azoto) seguita da uno step isoterma di 20 minuti in atmosfera ossidante (aria).

Le analisi dinamiche sono state eseguite tramite programmi specifici per diversi campioni attraverso auto campionatore. Le analisi isoterme sono state effettuate inserendo i pan contenenti i campioni nella fornace preriscaldata alla temperatura desiderata T_{iso} (T_{iso} = 130°, 150°C e 170°C) e mantenuti a temperatura costante per tempi differenti, a seconda del campione e della temperatura T_{iso} . Successivamente il campione è stato raffreddato velocemente e riscaldato ad una velocità di 20°C/min fino a 200°C.

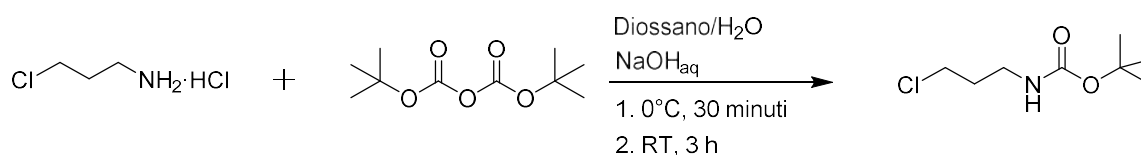
Analisi calorimetriche sono state condotte con un calorimetro differenziale a scansione modulato(modello Q2000, TA Instruments) collegato a un sistema di raffreddamento RCS. Tutte le misure sono state effettuate utilizzando crogioli di alluminio con chiusura ermetica standard contenenti circa 0,75-2,00 mg di campione. Sono state eseguite analisi in condizioni dinamiche e isoterme. In figura 5.1 è mostrato lo strumento Conocalorimetro utilizzato



Figura 5.1. Conocalorimetro presso CIRI-Faenza.

5.2. Sintesi dei complessi metallici 3 e 5

- Protezione di 3-Cloropropil ammina



Schema 5.1. Protezione di 3-Cloropropil ammina.

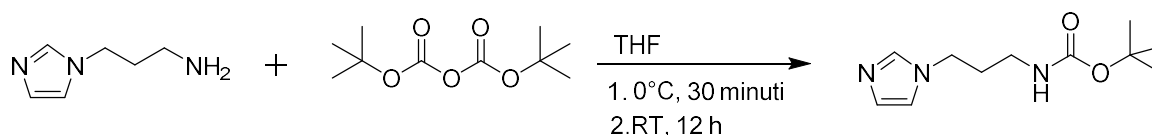
0,501 grammi di 3-Cloropropilammina·Cloridrato (PM: 130,02 g/mol; $3,85 \times 10^{-3}$ moli) sono sciolte in 20 ml di Diossano in un pallone da 250 ml a tre colli. Sotto agitazione a 0° C si aggiunge, tramite imbuto sgocciolatore, una soluzione equimolare di Diterbutil Carbossilato in Diossano. Contemporaneamente, sempre servendosi di imbuto sgocciolatore, si aggiunge una soluzione acquosa equimolare di NaOH (10 ml). La soluzione viene lasciata sotto agitazione a 0° C per 30 minuti, senza fermare l'agitazione si lascia reagire a temperatura ambiente per 3 ore.

Terminata la reazione il solvente è allontanato per evaporazione sotto vuoto. La miscela di prodotti viene poi sciolta in CH₂Cl₂ (20 ml) e purificata tramite lavaggi con soluzione

acquosa di Acido Citrico al 5% (2 x 20 ml) e con soluzione acquosa di NaCl al 10% (2 x 20 ml). Una volta anidrificata la soluzione di CH₂Cl₂ dopo i lavaggi acquosi si recupera il prodotto di interesse tramite evaporazione del solvente sotto vuoto. La resa è quantitativa. Il prodotto viene caratterizzato tramite ¹H-NMR.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ(ppm): 3.58 (t, 4H, CH₂), 3.28 (t, 4H, CH₂), 1.96 (quint, 4H, CH₂), 1.44 (s, 9H, CH₃BOC).

- Protezione di 3-amminopropil-1-*N*-Imidazolo



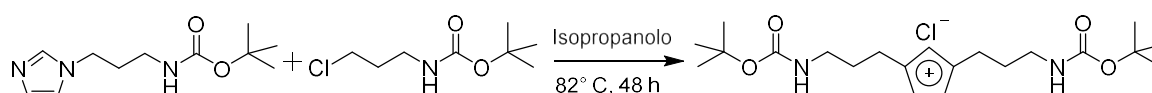
Schema 5.2. Protezione di 3-amminopropil-1-*N*-Imidazolo.

In un pallone di reazione da 250 ml, 0,750 ml (PM: 125,18 g/mol; d: 1,019 Kg/l; 0,764 grammi) di 3-amminopropil-1-*N*-Imidazolo sono aggiunti a 25 ml di THF. Mantenendo la soluzione di reazione a 0° C e sotto agitazione viene aggiunta tramite imbuto sgocciolatore una soluzione equimolare di Diterbutil Carbossilato in THF (10 ml). La miscela viene lasciata sotto agitazione a 0° C per 30 minuti, poi si lascia reagire per 12 h a temperatura ambiente.

Terminata la reazione viene fatto evaporare il solvente sotto vuoto e si sciolgono i prodotti di reazione in Etil Acetato (20 ml). La miscela ottenuta viene sottoposta a lavaggi con H₂O (5 x 10 ml). Una volta anidrificata la soluzione di Etil Acetato contenente il prodotto di interesse, si procede al recupero dello stesso tramite evaporazione sotto vuoto del solvente. La resa è quantitativa. Il prodotto viene caratterizzato tramite ¹H-NMR.

¹H-NMR (300 MHz, D₂O): δ(ppm): 7.61 (s, 1H, CH), 7.10 (s, 1H, CH), 6.96 (s, 1H, CH), 4.01 (t, 4H, CH₂), 2.97 (t, 4H, CH₂), 1.91 (quint, 4H, CH₂), 1.35 (s, 9H, CH₃BOC).

- Sintesi di 1,3-*NN*-DipropilamminoBOC Imidazol Cloruro



Schema 5.3. Sintesi di 1,3-*NN*-DipropilamminoBOC Imidazol Cloruro.

In un pallone di reazione da 250 ml 1,850 g di 3-(ter-butylcarbammato)propil-1-*N*-Imidazolo (PM: 225,29 g/mol; 8,2 x 10⁻³ moli) e 1,566 g di Ter-butyl (3-Cloropropil) Carbammato (

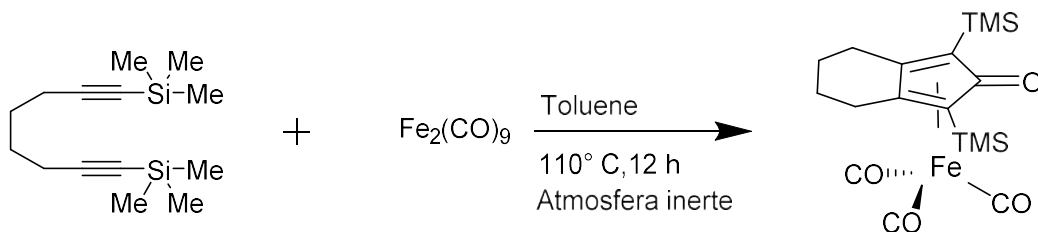
PM:193,66; $8,1 \times 10^{-3}$ moli) sono sciolti in 35 ml di Isopropanolo. La miscela viene lasciata sotto agitazione a 82°C a refluxo per 48 ore.

Al termine della reazione il solvente viene fatto evaporare sotto vuoto, la miscela di prodotti è sciolta in Etil Acetato (20 ml) ed estratta con H_2O (2 x 10 ml). La frazione acquosa viene poi raccolta. Si evapora poi il solvente sotto alto vuoto. La resa ottenuta è de 44%. Il prodotto viene caratterizzato tramite MS e $^1\text{H-NMR}$.

MS ESI (Metanolo): 383 m/z $[\text{M}+\text{H}^+]$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): $\delta(\text{ppm})$: 8.67 (s, 1H, CH), 7.49 (s, 1H, CH), 7.42 (s, 1H, CH), 4.21 (t, 4H, CH_2), 3.07 (t, 4H, CH_2), 2.03 (quint, 4H, CH_2) 1.36 (s, 18H, CH_3BOC).

- Sintesi di triscarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclonona-1,4-dien-3-one) Ferro⁰



Schema 5.4. Sintesi di triscarbonil-(2,4-bis(trimetilsilil)biciclo[3.3.0]nona-1,4-dien-3-one) Ferro⁰.

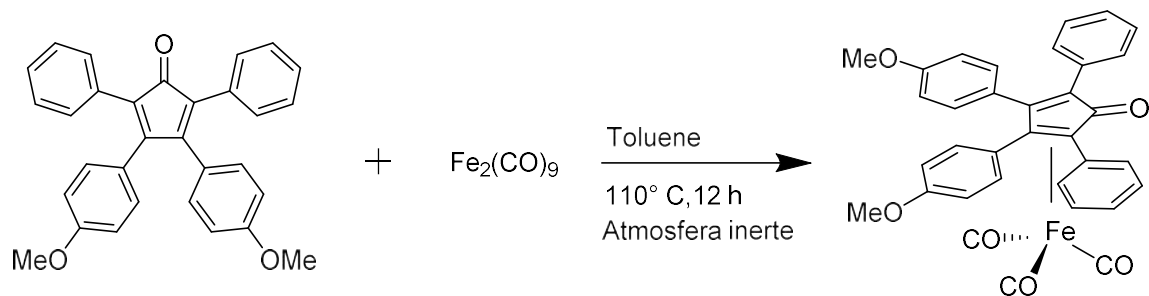
In un pallone di reazione da 250 ml si sciolgono 1,028 g di $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (PM: 363,78; $2,83 \times 10^{-3}$ mol) e 0,708 g di 1,8-di(trimetilsilil)otta-1,7-diino (PM: 245,45 g/mol; $2,83 \times 10^{-3}$ mol) in Toluene anidro in rapporto equimolare. Viene lasciata reagire la miscela sotto agitazione a 110°C a refluxo per 24 h in atmosfera inerte (Argon).

Il prodotto è purificato tramite colonna cromatografica (fase fissa: Allumina; eluente, Etere di petrolio:Diclorometano=4:1). Si è ottenuta una resa dell'86%. La reazione è stata seguita tramite analisi IR. Il prodotto viene caratterizzato mediante FT-IR ed $^1\text{H-NMR}$.

IR (Toluene): ν 2063, 2004, 1987, 1608 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm})$: 2.56 (m, 4H, CH_2), 1.82 (m, 4H, CH_2), 0.27 (s, 18H, CH_3TMS).

- Sintesi di Tricarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) Ferro⁰



Schema 5.5. Sintesi di Tricarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) Ferro⁰.

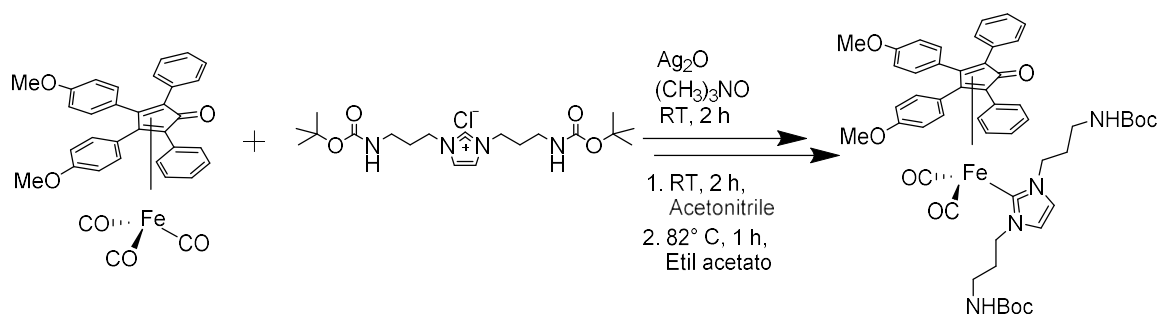
In un pallone di reazione da 250 ml si sciolgono 0,952 g di $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (PM: 363,78; $2,54 \times 10^{-3}$ mol) e 1,129 g di 3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one (PM: 443,53 g/mol; $2,54 \times 10^{-3}$ mol) in Toluene anidro in rapporto equimolare. Viene lasciata reagire la miscela sotto agitazione a 110° C a riflusso per 24 h sotto atmosfera inerte (Argon).

Il prodotto è purificato tramite colonna cromatografica (fase fissa: Allumina; eluente: Etere di petrolio/Diclorometano=4:1). Si è ottenuta una resa del 29,4%. La reazione è stata seguita tramite analisi IR. Il prodotto è stato caratterizzato tramite analisi FT_IR ed H-NMR.

IR (Toluene): ν 2067, 2013, 1997, 1637 cm^{-1} .

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 7.54, 7.02, 6.7 (m, 18H, $\text{CH}_{\text{aromatici}}$), 3.77 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{OMe}}$).

- Sintesi di Dicarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) (1,3-*NN*-Di(3-BocNH-propil)Imidazolo) Ferro⁰



Schema 5.6. Sintesi di Dicarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) (1,3-*NN*-Di (3-ammino propil) Imidazolo) Ferro⁰.

In un pallone di reazione da 250 ml riparato dalla luce, in atmosfera inerte (Argon), si sciolgono 0,161 g di Tricarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) Ferro⁰ (PM: 583,41 g/mol; $2,76 \times 10^{-4}$ moli) e 0,150 g di 1,3-*NN*-DipropilamminoBOC Imidazol Cloruro (PM: 418,94 g/mol; $3,58 \times 10^{-4}$ moli) in 20 ml di Acetonitrile anidro; alla

miscela sono stati aggiunti 1,5 equivalenti di $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ (PM: 75,11 g/ml; 0,032 g $4,26 \times 10^{-4}$ moli) e 1,2 equivalenti di Ag_2O (PM: 231,74 g/mol, 0,077 g; $3,31 \times 10^{-4}$ moli). Il primo step sintetico è stato condotto sotto agitazione a temperatura ambiente per due ore, al termine delle quali si porta a secco la soluzione con pompa ad alto vuoto. Si aggiungono infine 25 ml di Etil Acetato e si lascia reagire a 82°C a riflusso per un'ora sempre in atmosfera inerte.

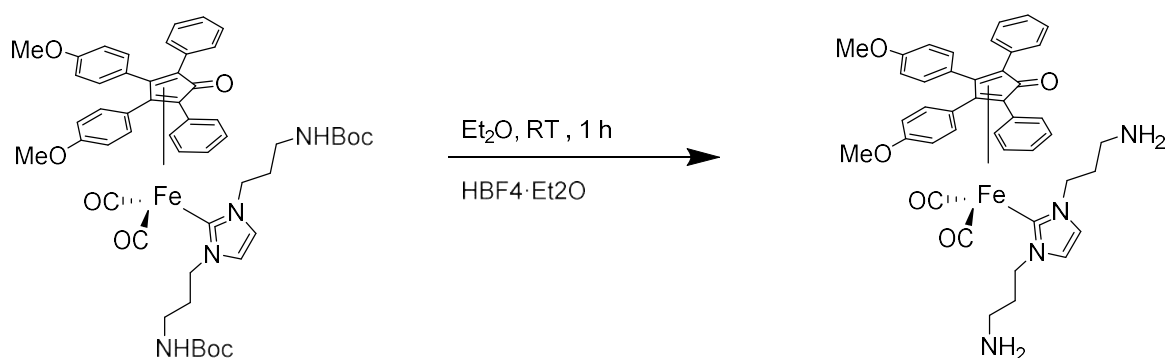
È stata seguita la reazione tramite analisi IR.

Il prodotto è stato purificato tramite colonna cromatografica (fase fissa:Allumina; fase mobile:Diclorometano/Etil Acetato=5:5). Si ottiene una resa del 36%.Il prodotto è stato caratterizzato tramite $^1\text{H-NMR}$.

IR (CH_2Cl_2): ν 1998, 1940, 1717 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm): 7.82-6.73 (m, 18H, $\text{CH}_{\text{aromatici}}$), 7.05 (s, 1H, CH), 6.57 (s, 1H, CH), 3.92 (t, 4H, $\text{CH}_2_{\text{Imidazolo}}$), 3.72 (s, 9H, CH_3_{OMe}), 2.84 (t, 4H, CH_2), 1.84 (quint, 4H, CH_2), 1.45(s, 18H, CH_3_{BOC}).

- Sintesi di Dicarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) (1,3-*NN*-Di(3-ammino propil) Imidazolo) Ferro⁰ (Composto 3)



Schema 5.7. Deprotezione di Sintesi di Dicarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) (1,3-*NN*-Di(3-ammino propil) Imidazolo) Ferro⁰.

In un pallone di reazione da 50 ml riparato dalla luce si sciolgono 0,095 g di Dicarbonil (3,4-di(4-metossifenil)-2,5-difenilciclopenta-2,4-dien-1-one) (1,3-*NN*-Di(3-ammino-BOC propil)Imidazolo) Ferro⁰ (PM: 937,89; $1,01 \times 10^{-4}$ mol) in Etere Etilico, si aggiungono quattro equivalenti di $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ si lascia la miscela di reazione sotto agitazione a temperatura ambiente per 1 h. Il prodotto forma un precipitato che viene poi lavato più volte con etere etilico, successivamente sciolto in 20 ml di CH_2Cl_2 e lavato con una soluzione acquosa 2 M di

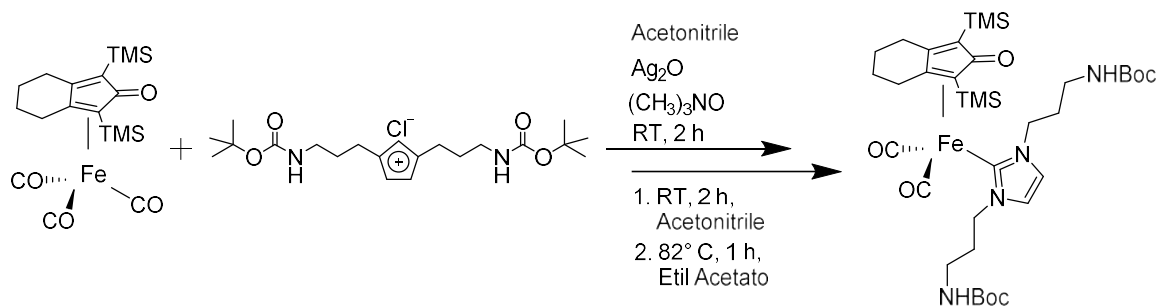
KOH (2x10ml). Una volta anidrificata la soluzione organica viene seccata tramite rotavapor. La reazione è stata seguita tramite IR. La resa è quantitativa. Il prodotto è stato caratterizzato mediante analisi FT-IR, MS ed H-NMR.

MS ESI (Metanolo): 739 m/z [M+H⁺].

IR (CH₂Cl₂): ν 1996, 1936, 1606 cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 7.82-6.70 (m, 18H, CH_{aromatici}), 7.98 (s, 1H, CH), 6.49 (s, 1H, CH), 3.98 (t, 4H, CH₂Imidazolo), 3.71 (s, 9H, CH₃OMe) 2.99 (t, 4H, CH₂), 1.85 (quint, 4H, CH₂).

- Sintesi di Dicarbonil-(1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one)-(1,3-*NN*-Di(3-BocNH-propil)Imidazolo) Ferro⁰



Schema 5.8. Sintesi di Dicarbonil-(1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one)-(1,3-*NN*-Di(3-ammino-BOC propil) Imidazolo) Ferro⁰.

In un pallone di reazione da 250 ml, in atmosfera inerte (Argon), si sciolgono 0,996 g di Ticarbonil (1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one) Ferro⁰ (PM: 417,17; 2,38 x 10⁻³ mol) e 1,230 g di 1,3-*NN*-Dipropilammino-BOC Imidazol Cloruro (PM: 418,94; 2,69 x 10⁻³ mol) in 20 ml di Acetonitrile anidro; alla miscela sono stati aggiunti 1,5 equivalenti (CH₃)₃NO (PM: 75,11 g/mol; 0,268 g 3,57 x 10⁻³ moli) e 1,2 equivalenti di Ag₂O (PM: 231,74 g/mol, 0,662 g; 2,86 x 10⁻³ moli). Il primo step sintetico è stato condotto sotto agitazione a temperatura ambiente per due ore, al termine delle quali si porta a secco la soluzione con pompa ad alto vuoto. Si aggiungono infine 25 ml di Etil Acetato e si lascia reagire a 82° C a riflusso per un'ora sempre in atmosfera inerte.

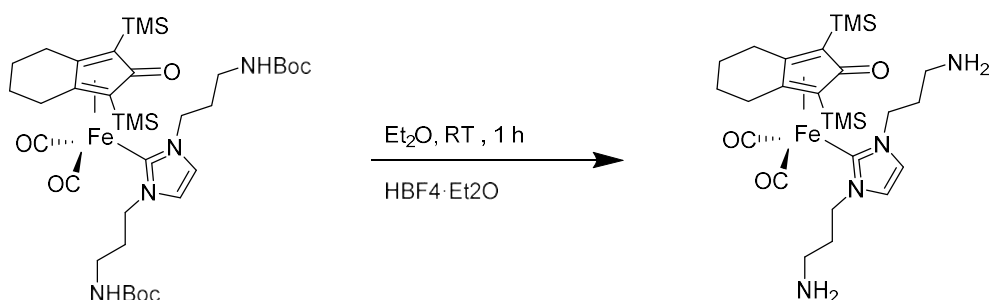
È stata seguita la reazione tramite analisi IR.

Il prodotto è stato purificato tramite colonna cromatografica (fase fissa: allumina; fase mobile: Diclorometano/Etil Acetato=5:5). Si ottiene una resa del 55%. Il prodotto è stato caratterizzato tramite HNMR.

IR (CH₂Cl₂): ν 1989, 1926, 1709 cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 6.95(s, 1H, CH), 6.81 (s, 1H, CH), 3.89(4H, CH₂), 2.96 (4H, CH₂), 2.25 (m, 4H, CH₂), 1.87(m, 4H, CH₂), 1.56 (4H, CH₂), 1.38 (s, 18H, CH₃BOC), 0.27 (s, 18H, CH₃TMS).

- Sintesi di Dicarbonil (1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one) (1,3-*NN*-Di(3-amminopropil)Imidazolo) Ferro⁰ (Composto 5)



Schema 5.9. Deprotezione di Dicarbonil (1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil) ciclopenta-3,5-dien-2-one) (1,3-*NN*-Di(3-ammino-BOC propil) Imidazolo) Ferro⁰.

In un pallone di reazione da 50 ml si sciolgono 1,025 g di Dicarbonil (1,3-di(trimetilsilil)-(4,5-cicloesil)ciclopenta-3,5-dien-2-one)(1,3-*NN*-Di(3-ammino-BOCpropil)Imidazolo) Ferro⁰(PM: 771,64 g/ml; $1,33 \times 10^{-3}$ moli) in 20 ml di Etere Etilico, si aggiungono quattro equivalenti di HBF₄·Et₂O e si lascia la miscela di reazione sotto agitazione a temperatura ambiente per 1 h. Il prodotto forma un precipitato che viene poi lavato più volte con etere etilico, successivamente sciolto in 20 ml di CH₂Cl₂e lavato con una soluzione acquosa 2 M di KOH (2x10ml). Una volta anidrificata la soluzione organica viene seccata tramite rotavapor. La reazione è stata seguita tramite IR. La resa è quantitativa.

Il prodotto è stato caratterizzato mediante analisi FT-IR, MS ed H-NMR.

MS ESI (Metanolo): 572 m/z [M+H⁺].

IR (CH₂Cl₂): ν 2004, 1944, 1603 cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm): 7.00(s, 1H, CH), 6.85 (s, 1H, CH), 3.99(4H, CH₂), 2.66 (4H, CH₂), 2.28(m, 4H, CH₂), 1.84(m, 4H, CH₂), 1.56 (4H, CH₂), 0.31 (s, 18H, CH₃TMS).

5.3. Preparazione dei formulati resina-indurente

Le formulazioni sono state preparate utilizzando come precursore polimerico la base epossidica DGEBA e la resina commerciale da infusione Elan-tron® EC 157. 3 ed 5 sono

stati utilizzati come indurenti per le formulazioni. In dei vial sono stati pesati una quantità di resina e di indurente secondo rapporti in peso (resina-indurente) crescenti. Ogni campione è stato mescolato, in un bagno termostato a 40° C, mediante un agitatore magnetico per 24 ore fino ad ottenere un composto omogeneo.

I formulati preparati sono elencati in Tabella 5.1, 5.2 e 5.3.

Campione	DGEBA (wt/wt%)	3 (wt/wt%)	DGEBA (mol)	3 (mol)	Rapporto mol
DGEBA-3_10%	90	10	0,000528	0,0000271	0,048
DGEBA-3_7,5%	92,5	7,5	0,000543	0,0000203	0,036
DGEBA-3_5%	95	5	0,000558	0,0000135	0,024

Tabella 5.1. Formulati di resina DGEBA-3_10%, DGEBA-3_7,5% e DGEBA-3_5%.

Campione	DGEBA (wt/wt%)	5 (wt/wt%)	DGEBA (mol)	5 (mol)	Rapporto mol
DGEBA-5_10%	90	10	0,000528	0,0000349	0,062
DGEBA-5_7,5%	92,5	7,5	0,000543	0,0000262	0,046
DGEBA-5_5%	95	5	0,000558	0,0000175	0,030

Tabella 5.1. Formulati di resina DGEBA-5_10%, DGEBA-5_7,5% e DGEBA-5_5%.

Campione	EC157 (wt/wt%)	5 (wt/wt%)
EC157-5_10%	90	10
EC157-5_7,5%	92,5	7,5
EC157-5_5%	95	5

Tabella 5.1. Formulati di resina EC157-5_10%, EC157-5_7,5% e EC157-5_5%.

6. Bibliografia

1. Fan-Long Jin, Xiang Li, Soo-Jin Park. "Synthesis and application of epoxy resins: A review". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2015**, 29, 1-11.
2. H. Nouailhas, C. Aouf, C. Guerneve, S. Caillon, B. Boutevin, H. Fulcrand. "Synthesis and Properties of Biobased Epoxy Resins. Part 1. Glycidylation of Flavonoids by Epichlorohydrin". *Polymer Chemistry*, **2011**, 49, 2261–2270.
3. D. Bertomeu, D. G. Sanoguera, O. Fenollar, T. Boronat, R. Balart. "Use of Eco-Friendly Epoxy Resins From Renewable Resources as Potential Substitutes of Petrochemical Epoxy Resins for Ambient Cured Composites With Flax Reinforcements". *Polymer composites*. **2012**, 33(5), 683-692.
4. B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resins". **1993**.
5. IUPAC golden book.
6. L.C. Dorworth, G.L. Gardiner, and G.M. Mellema. "Essentials of Advanced Composite Fabrication & Repair". 1st ed. Aviation Supplies & Academics, **2009**.
7. Materials Science and Engineering introduction Chapter 15 Composites 7th ed, **2013**.
8. H. Kaya. "The application of ceramic-matrix composites to the automotive ceramic gas turbine". *Composites Science and Technology*, **1999**, 59, 861-872.
9. I. A. Ibrahim, F. A. Mohamed, E. J. Lavernia, "Particulate reinforced metal matrix composites - a review", *Journal of materials science*, **1991**, 26, 1137 1156.
10. R. M. Wang, S. R. Zeng, Y. P. Zeng. "Polymer matrix composites and technology". *Science Press*. **2011**.
11. A. Hale, C. W. Macosko. "Glass Transition Temperature as a Function of Conversion in Thermosetting Polymers". *Macromolecules*, **1991**, 24, 2610-2621.
12. Miaoling L. Huang and John G. Williams. "Mechanisms of Solidification of Epoxy-Amine Resins During Cure". *Macromolecules*, **1994**, 27, 7423-7428.
13. S. J. Park, M. K. Seo, J. R. Lee. "Relationship between Viscoelastic Properties and Gelation in the Epoxy/Phenol-novolac Blend System with N-Benzylpyrazinium Salt as a Latent Thermal Catalyst". *Journal of applied polymer science*, **2001**, 79, 12, 2299-2308.
14. A. Osmęda. "Measurements of strain induced by chemical shrinkage in polymer composites". *J Polym Eng*. **2016**, 36(4), 431–440.
15. D. Lairez, M. Adam, J. R. Emery, D. Durand. "Rheological Behavior of an Epoxy/Amine System near the Gel Point". *Macromolecules*, **1992**, 25, 286-289.

16. TA Instruments . “Rheology of polymers”.*AZO materials*. **2015**.
17. P. J. Flory. “*Introduction to branched molecules*”. **1953**.
18. Chi Zhang Yichao Wang Yuhong Liu. “Construction of improved isothermal TTT cure diagram based on an epoxy–amine thermoset”. *J. of Applied Polymer Science*. **2019**, 47279.
19. S. Luňak, J. Vladyka, and K. Dušek, “Effect of diffusion control in the glass transition region on critical conversion at the gel point during curing of epoxy resins”. *Polymer (Guildf)*, **1978** Vol. 19 (8).
20. Whan Gun Kima, Jun Young Lee. “Contributions of the network structure to the cure kinetics of epoxy resin systems according to the change of hardeners”. *Polymer*, **2002**, 43, 5713–5722.
21. R. Dowbenko,¹ C. C. Anderson, and W.-H. Chang. “Imidazole Complexes as Hardeners for Epoxy Adhesives”.*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*,**1971**, 10 (3), 344-351.
22. K. C. Cole, J. Hechler, D. Noel. “A New Approach to Modeling the Cure Kinetics of Epoxy Amine Thermosetting Resins. 2. Application to a Typical System Based on Bis [4- (diglycidylamino)phenyl] methane and Bis(4-aminophenyl) Sulfone” *.Macromolecules*,**1991**, 24, 3098-3110.
23. A. Yousefi, P. G. Lafleur. “Kinetic Studies of Thermoset Cure Reactions: A Review”. *Polymer composite*, **1997** , 18(2), 157-168.
24. L. Nunez, F. Fraga, M. R. Nunez, M. Villanueva. “Effects of Diffusion on the Kinetic Study and TTT Cure Diagram for an Epoxy/Diamine System”. *Journal of Applied Polymer Science*, **1998**, 70, 1931-1938.
25. J. M. Barton, “The Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) to the Study of Epoxy Resin Curing Reactions in Epoxy Resins and Composites”. *Springer Berlin Heidelberg*,**1985**, 111–154.
26. M. Hayatya , M. H. Beheshtya, M. Esfandeh. “Isothermal differential scanning calorimetry study of a glass/epoxy prepreg”.*Polym. Adv. Technol.*, **2011**, 22, 1001-1006.
27. A. B. Morgan, J. W. Gilman. “An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions”. **2012**, 37(4), 259-279.
28. D.J. Irvine, J.A. McCluskey, I.M. Robinson. “Fire hazards and some common polymers”. *Polymer Degradation and Stability*, **2000**, 67, 383-396.

29. Charles A. Wilkie, Alexander B. Morgan, “*Fire Retardancy of Polymeric Materials*”, 2nd edition, **2009**.
30. S. D. Shaw, A.e Blum, R. Weber, K. Kannan, D. Rich, D. Lucas, C. P. Koshland, D. Dobraca, S. Hanson, L. S. Birnbaum. “Halogenated Flame Retardants: Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks?”. *Reviews on environmental health*, **2010**, 25(4), 261-306.
31. H. Horacek, R. Grabner. “Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds”. *Polymer Degradation and Stability*, **1996**, 54, 205-215. 1996.
32. T. Benelli, L. Mazzocchetti, E. D’Angelo, M. Lanzi, F. Saraga, L. Sambri, M. C. Franchini, L. Giorgini. “New Nitrogen-Rich Heterocycles for Organo-Modified Bentonites as Flame Retardant Fillers in Epoxy Resin Nanocomposites”. *Polymer Engineering and Science*. **2017**, 622-630.
33. P. Carty, J. Grantt and E. Metcalfe. “Flame-retardancy and Smoke-suppression Studies on Ferrocene Derivatives in PVC”. *Applied organometallic chemistry*, **1996**, 10, 101-111.
34. L. Liu¹, X. Chen, C. Jiao, “Influence of ferrocene on smoke suppression properties and combustion behavior of intumescent flame-retardant epoxy composites”. *J. of Therm. An. and Cal.*, **2015**, 122, 437–447.
35. A.A. Askadsky, V.A. Ushkov, V.A. Smirnov. “Polymer composites with ferrocene derivatives for fire-safe construction”. *Advanced Materials, Structures and Mechanical Engineering, Kaloop ed.* **2016**, 365-368.
36. W. Hobel, E. H. Braye, A. Clauss, E. Weisse, U. Kruerke, D. A. Brown, G. S. D. King and C. Hoogzand “Organometallic complexes- The reaction of metal carbonyls with acetylenic compounds”. *Journal of Inorg. Nucl. Chem.* ,**1959**, 9, 204-210.
37. Y. Blum, D. Czarkie, Y. Rahamim, Y. Shvo, “(Cyclopentadienone) ruthenium carbonyl complexes-a new class of homogeneous hydrogenation catalysts”. *Organometallics*, **1985**, 4, 1459.
38. Adrien Quintard and Jean Rodriguez. “Iron Cyclopentadienone Complexes: Discovery, Properties, and Catalytic Reactivity”. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 4044.
39. A. J. Rawlings, L. J. Diorazio, M. Wills. “C–N Bond Formation between Alcohols and Amines Using an Iron Cyclopentadienone Catalyst”. *Org. Lett.*, **2015**, 17 (5), 1086–1089.

40. D. S. Mrel, M. Elie, J. F. A. Lohier, S. Gaillard, J. L. Renaud. "Bifunctional Iron Complexes: Efficient Catalysts for C=O and C=N Reduction in Water". *ChemCatChem*, **2013**, 5, 2939-2945.
41. Pierre de Frémont a, Nicolas Marionb, Steven P. Nolan. "Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry". *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 862–892.
42. A. J. Arduengo, Harlow, R. L. Kline, "A stable crystalline carbene". *Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361-363.
43. Matthew N. Hopkinson, Christian Richter, Michael Schedler, Frank Glorius. "An overview of N-heterocyclic carbenes". *Nature*, **2014**, 510, 485-496.
44. Yufa Liu and David M. Lemal. "Concerning the Wanzlickequilibrium". *Tetrahedron Letters*, **2000**, 41, 599–602.
45. Denes Nemcsok, Karin Wichmann, Gernot Frenking. "The Significance of π Interactions in Group 11 Complexes with N-Heterocyclic Carbenes". *Organometallics*, **2004**, 23 (15), 3640–3646.
46. D. J. Liao, Q. K. Xu, R. W. McCabe, H. V. Babu, X. P. Hu, N. Pan, D. Y. Wang, T. R. Hul. "Ferrocene-Based Nonphosphorus Copolymer: Synthesis, HighCharring Mechanism, and Its Application in Fire Retardant Epoxy Resin". *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 12630-12643.
47. A. Cingolani, C. Cesari, S. Zacchini, V. Zanotti, M. Cristina Cassani, R. Mazzoni. "Straightforward synthesis of iron cyclopentadienone N-heterocyclic carbene complexes". *Dalton Trans.* **2015**, 44, 19063-19067.
48. Pei Li, Q. Zhao, J. L. Anderson, S. Varanasi, M. R. Coleman. "Synthesis of Copolyamides Based on Room Temperature Ionic Liquid Diamines". *Journal of Polymer Science.* **2010**, 48, 4036-4046.



IT **Product Information**

Elan-tech ®
EC 157/W 61 **100:17**

Sales office South Europe:

ELANTAS Italia S.r.l.
Strada Antolini n° 1 loc. Lemignano
43044 Collecchio (PR)
Italy
Tel +39 0521 304711
Fax +39 0521 804410
EEMEurope.ELANTAS@altana.com
www.elantas.com

Sales office North Europe:

ELANTAS Beck GmbH
Grossmannstr. 105
20539 Hamburg
Germany
Tel +49 40 78946 0
Fax +49 40 78946 349
info.elantas.beck@altana.com
www.elantas.com

Resina
EC 157

Indurente
W 61

Rapporto in peso
100:17

- Applicazioni:** Manufatti compositi ad alte prestazioni di medio-grandi dimensioni. Realizzazione di parti strutturali di imbarcazioni ed articoli sportivi
- Metodo di utilizzo:** Miscelazione manuale o miscelazione meccanica con macchine miscelatrici/dosatrici. Impregnazione manuale con la tecnica della infusione o infusione sotto vuoto (SCRIMP) di tessuti di vetro, carbonio, fibra aramidica. Indurimento a T.A. (al di sopra dei 25°C) ma si richiede post indurimento a caldo per sfomatatura del pezzo.
- Descrizione:** Sistema epossidico bicomponente non caricato. Lungo tempo di utilizzo. Bassa viscosità. Esente da solventi. Buona resistenza termica. Il sistema indurito a T.A. si presenta fragile e necessita del primo indurimento a 40°C prima di procedere alla sfomatatura del modello.

CARATTERISTICHE TIPICHE DEL SISTEMA

Resina

Colore resina			Incolore
Viscosita' a: 25°C	IO-10-50 (EN13702-2)	mPas	500 600
Densita' a: 25°C	O-10-51 (ASTM D 1475)	g/ml	1,14 1,16

Indurente

Colore indurente			Paglierino
Viscosita' a: 25°C	IO-10-50 (EN13702-2)	mPas	5 15
Densita' a: 25°C	O-10-51 (ASTM D 1475)	g/ml	0,92 0,96

Dati di lavorazione

Rapporto in peso	per 100 g resina	g	100:17
Rapporto in volume	per 100 ml resina	ml	100:21
Tempo di utilizzo (40mm;100ml)	IO-10-53 (*)	min	90 110
Picco esotermico (40mm;100ml)	IO-10-53 (*)	°C	170 190
Viscosita' miscela iniziale a: 25°C	IO-10-50 (EN13702-2)	mPas	200 300
Post-indurimento a: 120°C	(**)	h	6
Cicli di indurimento consigliati	(***)	24h 40°C + salita a 120°C in 8h+ 6h 120°C	

EC 157/W 61

CARATTERISTICHE TIPICHE DEL SISTEMA FINALE

Proprietà determinate su provini induriti: 24h 40°C + salita a 120°C in 8h+ 6h 120°C

Densita' 25°C	IO-10-54 (ASTM D 792)	g/ml	1,07	1,11
Durezza 25°C	IO-10-58 (ASTM D 2240)	Shore D/15	90	94
Transizione vetrosa (Tg) 6 hrs at 60°C Ciclo consigliato	IO-10-89 (ASTM D 3418)	°C	84	90
		°C	114	120
Tg massima	IO-10-89 (ASTM D 3418)	°C	126	132
Assorbimento d'acqua (24hTA)	IO-10-70 (ASTM D 570)	%	0,05	0,10
Assorbimento d'acqua (2h 100° C)	IO-10-70 (ASTM D 570)	%	0,45	0,55
Resistenza a flessione	IO-10-86 (ASTM D 790)	MN/m ²	110	120
Deformazione massima	IO-10-86 (ASTM D 790)	%	5,5	8,5
Deformazione a rottura	IO-10-86 (ASTM D 790)	%	6,5	11,0
Modulo di elasticita' a flessione	IO-10-86 (ASTM D 790)	MN/m ²	2.600	3.000
Resistenza a trazione	IO-10-83 (ASTM D 638)	MN/m ²	70	80
Allungamento a rottura	IO-10-83 (ASTM D 638)	%	5,0	7,5

IO-00-00 = metodo interno Elantas Italia. Ove corrispondente è riportato il riferimento alla norma internazionale.

nd = non determinato na = non applicabile TA = RT = temperatura ambiente di laboratorio (23±2°C)

Fattori di conversione: 1mPas = 1cPs 1MN/m² = 10 Kg/cm² = 1MPa

(*) per masse maggiori i tempi si riducono ed il picco aumenta

(**) il segno di parentesi indica la facoltatività

(***) La temperatura di esercizio consigliata è fornita sulla base delle informazioni di laboratorio disponibili essendo essa funzione delle condizioni di indurimento utilizzate e del tipo di materiali accoppiati. Per eventuali ulteriori indicazioni si veda il paragrafo post-indurimento.

EC 157/W 61

- Istruzioni:** Verificare, e se necessario, omogeneizzare i componenti prima dell'uso. Aggiungere al componente resina l'opportuno quantitativo di indurente e mescolare accuratamente. Evitare di inglobare aria. Applicare. Per la preparazione della superficie (stampo o modello) consultare il bollettino tecnico dei distaccanti.
- Indurimento / Post-indurimento:** Il post-indurimento, sempre consigliato per stabilizzare e conferire le migliori caratteristiche, e' necessario quando il manufatto opera in temperatura. Post indurire il manufatto, aumentando gradualmente di 10°C/ora, alla temperatura e per il tempo indicati in tabella. Lasciare raffreddare lentamente. La velocità di aumento della temperatura e il tempo di post-indurimento indicati si riferiscono a provini standard. L'utilizzatore deve valutare le condizioni ottimali di indurimento o di post-indurimento in base alla forma e dimensione del manufatto. Per grandi masse diminuire la velocità di crescita della temperatura e aumentare il tempo di post-indurimento; per applicazioni in strato sottile e compositi post-indurire su maschera.
- Stoccaggio:** Le resine epossidiche ed i relativi indurenti sono conservabili per un anno nei contenitori originali sigillati mantenuti in ambiente fresco ed asciutto. Gli indurenti sono sensibili all'umidità pertanto si raccomanda di richiudere il contenitore subito dopo l'utilizzo.
- Precauzioni:** Consultare la scheda di sicurezza ed attenersi alle disposizioni relative all'igiene industriale ed allo smaltimento dei rifiuti.

data di emissione
revisione n° 00

Marzo

2011

Tutte le informazioni fornite nel presente bollettino sono considerate accurate al meglio delle conoscenze tecniche disponibili ma è a cura dell'utilizzatore la verifica dell'idoneità del prodotto per la specifica applicazione considerata.