

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

(Nano)-Compositi avanzati a matrice epossidica

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Emanuele D'Angelo

RELATORE

Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Dott.ssa Laura Mazzocchetti

Sessione II

Anno Accademico 2013-2014

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1. Materiali Compositi	1
1.2. Matrici polimeriche.....	5
1.2.1. Resine Epossidiche	6
1.2.2. Il processo di cura di una resina epossidica.....	9
1.3. Tipologie di rinforzo	10
1.3.1. Rinforzo fibroso.....	12
1.3.2. Le fibre di carbonio	14
1.3.3. Nanocariche	18
1.3.4. Grafene e ossido di grafene	19
1.3.5. Organoclay.....	23
1.4. Produzione industriale e riciclo dei materiali compositi a matrice polimerica..	25
1.4.1. Le principali tecniche di produzione dei materiali compositi	25
1.4.2. Riciclo dei materiali compositi.....	29
2. SCOPO DELLA TESI	32
3. RISULTATI E DISCUSSIONI	36
3.1. Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi a matrice epossidica contenenti grafene	36
3.1.1. Caratterizzazione termomeccanica dei nanocompositi.....	40
3.2. Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi a matrice epossidica contenenti bentoniti/organoclay.....	51
3.2.1. Caratterizzazione termomeccanica dei nanocompositi.....	55
3.2.2. Proprietà alla fiamma: prove cono-calorimetriche	60
3.3. Compositi rinforzati in fibra di carbonio recuperata mediante pirolisi.....	66
3.3.1. Fasi di recupero delle fibre post-pirolisi.....	69
3.3.2. Preparazione di compositi con fibre di carbonio riciclate	71

3.3.3. Caratterizzazione termomeccanica dei compositi	72
4. CONCLUSIONI.....	76
5. PARTE SPERIMENTALE.....	78
5.1. Reagenti e materiali	78
5.2. Strumenti e metodi.....	78
5.3. Preparazione delle dispersioni di nanocariche in resina.....	80
5.3.1. Preparazione dispersioni contenenti grafene.....	80
5.3.2. Preparazione dispersioni contenenti bentonite/organoclay	82
5.4. Preparazione compositi in fibra di carbonio recuperata mediante pirolisi	83
6. BIBLIOGRAFIA E ALLEGATI.....	84

1. INTRODUZIONE

1.1. Materiali Compositi

L'utilizzo di materiali compositi ha origini molto antiche: è noto infatti che già gli antichi egizi erano soliti miscelare la paglia con il fango al fine di ottenere mattoni più resistenti e meno fragili. Le prime applicazioni industriali di materiali compositi su larga scala si ebbero però solo durante la seconda guerra mondiale in ambito militare. Da quel momento in avanti, lo sviluppo di nuove tecnologie nei processi di produzione e il conseguente calo dei prezzi hanno esteso il loro campo di applicazione in molti settori industriali, tra cui quello aereospaziale e aeronautico, automobilistico, navale, sportivo e edilizio-infrastrutturale.

Tradizionalmente i materiali possono essere suddivisi, in funzione della loro composizione chimica, in macrofamiglie caratterizzate da una o più peculiarità in comune e altre che possono sovrapporsi a quelle delle altre classi; per esempio i metalli si distinguono per la loro rigidità, resistenza, tenacità, conducibilità termica ed elettrica, pur non avendo tutti la stessa densità e la stessa temperatura di esercizio. A queste macrofamiglie, può essere aggiunta quella dei materiali compositi ottenuti dalla combinazione di due o più componenti di diversa natura chimica che contribuiscono mutuamente a fornire proprietà meccaniche, fisiche e chimiche complessivamente superiori, o comunque più idonee all'uso che ci si prefigge, rispetto a quelle dei singoli costituenti. Questa definizione, se intesa in senso stretto, porterebbe a considerare come compositi la maggior parte dei materiali disponibili sul mercato perché ottenuti per combinazione o miscelazione di materiali differenti: esempi sono le leghe metalliche, i copolimeri, i materiali additivati, i minerali e tutto ciò che non è costituito da sostanze pure. Tecnicamente i materiali compositi rappresentano una combinazione sinergica tra le proprietà di due o più materiali, chimicamente o fisicamente distinti, appartenenti a classi diverse (metalli, polimeri, ceramici,) tale per cui il materiale risultante mostri proprietà non raggiungibili da nessuno dei componenti isolati¹. È quindi un materiale eterogeneo costituito da fasi distinte e combinate in varie proporzioni e forme, che possono sempre essere separate le une dalle altre. In **Tabella 1** sono riportate alcune delle proprietà tipiche di ciascuna categoria di materiale.

Tabella 1. Tipiche proprietà di alcuni materiali².

Material	Density (ρ) (g/cc)	Tensile Modulus (E) (GPa)	Tensile Strength (σ) (GPa)	Specific Modulus (E/ ρ)	Specific Strength (σ/ρ)	Max. Service Temp. (°C)
Metals						
Cast iron, grade 20	7.0	100	0.14	14.3	0.02	230–300
Steel, AISI 1045 hot rolled	7.8	205	0.57	26.3	0.073	500–650
Aluminum 2024-T4	2.7	73	0.45	27.0	0.17	150–250
Aluminum 6061-T6	2.7	69	0.27	25.5	0.10	150–250
Plastics						
Nylon 6/6	1.15	2.9	0.082	2.52	0.071	75–100
Polypropylene	0.9	1.4	0.033	1.55	0.037	50–80
Epoxy	1.25	3.5	0.069	2.8	0.055	80–215
Phenolic	1.35	3.0	0.006	2.22	0.004	70–120
Ceramics						
Alumina	3.8	350	0.17	92.1	0.045	1425–1540
MgO	3.6	205	0.06	56.9	0.017	900–1000
Short fiber composites						
Glass-filled epoxy (35%)	1.90	25	0.30	8.26	0.16	80–200
Glass-filled polyester (35%)	2.00	15.7	0.13	7.25	0.065	80–125
Glass-filled nylon (35%)	1.62	14.5	0.20	8.95	0.12	75–110
Glass-filled nylon (60%)	1.95	21.8	0.29	11.18	0.149	75–110
Unidirectional composites						
S-glass/epoxy (45%)	1.81	39.5	0.87	21.8	0.48	80–215
Carbon/epoxy (61%)	1.59	142	1.73	89.3	1.08	80–215
Kevlar/epoxy (53%)	1.35	63.6	1.1	47.1	0.81	80–215

In un composito è possibile distinguere una **matrice**, un **rinforzo** e un' **interfaccia** matrice-rinforzo.

La matrice costituisce la fase continua che conferisce la forma al manufatto. Essa trasferisce in modo uniforme il carico esterno al rinforzo e nello stesso tempo lo protegge dai fattori ambientali, dall'usura e da eventuali azioni meccaniche di taglio. Il rinforzo o carica rappresenta invece la frazione interna e discontinua dell'oggetto. Aggiunto in genere sotto forma di fibre lunghe, fibre corte, particelle o nanocariche, esso esibisce alcune proprietà nettamente superiori a quelle della matrice ed ha il compito principale di ricevere e scaricare gli sforzi ed evitare la formazione o propagazione di cricche nella matrice. L'interfaccia, infine, contribuisce a determinare le proprietà fisiche e meccaniche complessive del composito e svolge un ruolo fondamentale per la loro esplicazione e il loro mantenimento. Infatti è sempre necessaria una buona adesione o bagnabilità della matrice nei confronti del rinforzo affinché possa svilupparsi adeguatamente l'effetto sinergico tra matrice e rinforzo. L'adesione, quando non sufficiente, può essere promossa

mediante l'impiego di un terzo componente applicato in strato molto sottile, spesso di spessore atomico, o mediante trattamenti fisici o chimici che rendono la superficie del rinforzo più compatibile con la matrice. La possibilità di combinare materiali di diversa forma e natura rende necessaria una semplificazione nella classificazione dei compositi; essi in genere sono raggruppati in funzione del tipo di matrice, indipendentemente dal tipo di rinforzo utilizzato. Si distingueranno pertanto: compositi a matrice metallica, polimerica o ceramica. Nel caso in cui il rinforzo abbia almeno una dimensione inferiore ai 100 nm, come vedremo in seguito, è consuetudine l'utilizzo del termine nanocomposito.

L'introduzione continua sul mercato di nuovi materiali performanti, soprattutto in termini di prestazioni meccaniche associate ad un peso ridotto, ha reso così ampia la scelta dei materiali, che, per un dato prodotto non c'è più un solo composto o formulazione che si impone come scelta quasi obbligata, ma ne esistono invece diversi in concorrenza tra di loro. La scelta del materiale è frutto di un'analisi approfondita dei componenti e dell'intero processo di lavorazione. La flessibilità, nel modulare le caratteristiche salienti di un composito, offre una tale libertà progettuale, impensabile con i materiali tradizionali, che spesso sono i materiali ad essere adattati alle specifiche tecniche del prodotto finale. (“*material design*”). Un'ultima caratteristica dei compositi è la possibilità di disporre di proprietà (multi)funzionali, non direttamente legate a quelle di impiego strutturale, ma in grado di offrire ulteriori potenzialità: scegliendo opportunamente uno specifico tipo di rinforzo, oltre alle migliorate proprietà meccaniche, si possono controllare con molta accuratezza proprietà quali il coefficiente di dilatazione termica, la conduttività termica ed elettrica, la resistenza alla fiamma ecc... Nella maggior parte dei casi, tuttavia, un materiale composito non è quasi mai costituito da una sola fase dispersa: all'interno della matrice possono essere presenti, oltre al rinforzo, anche riempitivi o *filler* minerali (carbonato di calcio, talco, silice), particelle di gomma, carbon black che vengono impiegati per modificare alcune proprietà della matrice non direttamente correlate alla fase di rinforzo principale, quali, per esempio, la tenacità a frattura interlaminare, il ritiro da stampaggio, la resistenza termica e all'abrasione.

Compositi a matrice metallica

I materiali compositi a matrice metallica (MMC, *Metal Matrix Composites*) si ottengono di solito combinando una matrice metallica deformabile, come, per es., le leghe a base di alluminio, rame, magnesio e titanio, con una fase di rinforzo molto rigida (carburo di silicio, allumina, carburo di tungsteno ecc.). La maggior parte dei rinforzi utilizzati non è

di tipo fibroso bensì particellare, e le principali applicazioni si trovano nell'industria aerospaziale (componenti strutturali di velivoli e parti di turbine), nell'industria degli autoveicoli (dischi freno e componenti dei motori), nell'industria elettronica e nello sport. Se posti a confronto con le relative matrici non rinforzate, questo genere di compositi hanno rigidità e resistenza specifica più elevate, migliore resistenza all'usura e alla fatica, buona stabilità dimensionale e termica oltre a mantenere alte conducibilità termiche e elettriche. I processi di produzione presentano alcune difficoltà per via delle alte temperature di lavorazione: si opera infatti intorno ai 300 – 600 °C per le tecniche di sinterizzazione (metallurgia delle polveri e *diffusion bonding*), oltre i 600 °C per quelle in fase liquida (*compcasting*, tecniche di infiltrazione, *squeeze casting*, RMP). L'alta temperatura, oltre ad aumentare i costi di produzione, può danneggiare il rinforzo o attivare reazioni interfacciali indesiderate; inoltre la scarsa bagnabilità dei materiali coinvolti spesso rende necessario il ricorso a trattamenti superficiali dei rinforzi al fine di migliorare l'interazione matrice-rinforzo.

Compositi a matrice ceramica

Lo scopo principale del rinforzo in questi materiali è quello di aumentare la tenacità e la resistenza, tipicamente ridotte, della matrice ceramica. L'incremento di resistenza avviene grazie all'effetto di interruzione della propagazione delle cricche, arrivando anche a raddoppiare la resistenza del materiale a trazione. I materiali compositi a matrice ceramica (CMC, *Ceramic Matrix Composites*) sono impiegati quando il materiale deve essere esposto a temperature di esercizio molto elevate o in condizioni di attrito e usura molto severe. Poiché la matrice non può essere fusa, in genere la produzione di questi compositi avviene per miscelazione o infiltrazione di un precursore, in genere in pasta più o meno viscosa che a seguito di fenomeni di presa e indurimento o di cottura ad alte temperature formano la matrice ceramica (es. cemento, terrecotte, gres ecc.) o in caso di rinforzi particellari per miscelazione di polveri e successiva sinterizzazione. Pur non avendo la stessa diffusione dei compositi a matrice polimerica o metallica, essi si sono ritagliati alcune importanti nicchie di mercato. Le applicazioni più comuni sono nel settore automobilistico e aerospaziale (dischi di freni, barriere termiche, camere di combustione di motori a razzo o parti di post-bruciatori) e in campo militare, soprattutto nel settore delle corazze composite e dei proiettili perforanti.

Compositi a matrice polimerica

I materiali compositi di gran lunga più diffusi sono quelli a matrice polimerica (PMC, *Polymer Matrix Composites*). Negli anni quaranta lo sviluppo di un materiale composito comunemente detto vetroresina, oggi utilizzato in una grande varietà di applicazioni, dai componenti per autovetture alle imbarcazioni da diporto, dalle travi per strutture reticolari ai serbatoi per sostanze chimiche o alimentari, ha aperto la strada al concetto di materiale composito nella grande distribuzione, e in particolare, a quelli polimerici: infatti, questo materiale possiede alcune caratteristiche tipiche delle plastiche (leggerezza, resistenza alla corrosione e isolamento elettrico) combinate con quelle del vetro (rigidezza e resistenza). Lo sviluppo di nuove fibre di rinforzo, come quelle di carbonio o aramidiche, di matrici con migliorate caratteristiche meccaniche e di rinforzi nano-particellari, ha allargato il potenziale campo di applicazione dei compositi a quasi tutti i settori industriali. Grazie alla loro leggerezza, facile lavorabilità, resistenza alla corrosione e, in alcuni casi, basso costo delle materie prime, le matrici polimeriche trovano ampio impiego nel settore automobilistico, aeronautico, navale, sportivo e in tutti quei settori in cui non è richiesta una stabilità termica superiore ai 100-200 °C. Questo lavoro focalizzerà l'attenzione sui materiali compositi in cui una comune matrice polimerica è stata modificata con rinforzi di diversa natura.

1.2. Matrici polimeriche

La scelta della matrice è effettuata sulla base di requisiti chimici, termici, elettrici, di infiammabilità, ambientali, di costo, di prestazioni e di produzione. La matrice determina la temperatura di esercizio di un composito e ne definisce i parametri per la corretta tecnica di lavorazione. Le matrici polimeriche si dividono in termoplastiche e termoindurenti. Si definiscono termoplastici, quei polimeri, amorfi o semicristallini, costituiti da singole catene lineari o ramificate, che per riscaldamento rammolliscono fino a diventare dei fluidi viscosi, a cui può essere facilmente imposta una forma, anche complessa, che viene mantenuta dopo il raffreddamento; questi materiali possono subire il trattamento di modellazione anche più volte e si prestano bene ad essere riciclati, fino a quando i fenomeni degradativi o termo-ossidativi non alterano troppo le proprietà del polimero. I polimeri termoplastici sono dotati di alta resistenza all'impatto, alta deformazione a rottura e brevi tempi di fabbricazione; inoltre possono essere riparati per termo-saldatura o con solventi, prodotti in varie forme (polveri, pellet, grani ecc.) e stoccati per lunghi periodi.

Essi però hanno lo svantaggio di essere deformabili dal calore e attaccabili da alcuni solventi. Fra i termoplastici maggiormente utilizzati nella produzione di compositi. Alcuni polimeri come i Nylon (6-6,6), PET (polietilentereftalato), PBT (polibutilentereftalato), PC (policarbonati) si prestano meglio alla fabbricazione di PMC con rinforzo discontinuo a fibre corte, mentre il PEEK (poli-etero-etero-chetone), i poli-solfoni, o il PEI (poli-etero-immide) trovano maggior spazio per applicazioni, a temperature moderatamente alte, con fibre continue.

Le matrici termoindurenti hanno la caratteristica che, una volta formate, non possono più essere fuse, o riformate: l'oggetto deve acquisire la forma desiderata durante la formatura, in cui un precursore (prepolimero) liquido prende la forma del manufatto e per azione del calore, pressione o mediante l'aggiunta di opportuni agenti reticolanti (catalizzatori o induritori), si ha il completamento del processo di polimerizzazione (ciclo di cura o *curing*): gli oligomeri del prepolimero hanno dei siti reattivi o attivabili, atti a favorire un alto numero di punti di reticolazioni e formare un complesso reticolo tridimensionale, tenuto insieme da forti legami covalenti, insolubile e infusibile. Per questi motivi, un materiale termoindurente risulta molto rigido e tendenzialmente fragile; se sottoposto a riscaldamento, mantiene sempre la sua forma, anche se può rammollire, e poiché non giunge mai a fusione, inizia a degradare ad elevate temperature. Le matrici termoindurenti offrono la possibilità di lavorare con prepolimeri di basso peso molecolare e quindi bassa viscosità che facilitano l'inglobamento del rinforzo nella matrice a differenza dei compositi a matrice termoplastica, dove i fusi polimerici, benché riscaldati opportunamente, sono comunque caratterizzati da un'elevata viscosità e quindi minor predisposizione a un efficace mescolamento con la fase di rinforzo. Risulta evidente che un materiale termoindurente non può essere riutilizzato per formare un altro oggetto di forma diversa, ma per il suo riciclo occorrono processi differenti. Le più comuni matrici termoindurenti per compositi sono di tipo epossidico, fenolico o poliestere insature. Nel presente lavoro sono prese in considerazione le resine epossidiche perché sono tra le matrici più utilizzate per la produzione di compositi ad alte prestazioni.

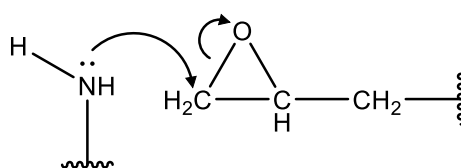
1.2.1. Resine Epossidiche

Le resine epossidiche sono matrici molto versatili, offrono una vasta gamma di proprietà e permettono l'impiego di diverse tecniche di lavorazione. Presentano proprietà meccaniche e durezza notevoli ed eccellente adesione nei confronti di vari substrati, una

buona resistenza chimica, all'umidità e alla corrosione, un basso ritiro e quindi bassi valori di sollecitazioni residue, il tutto associato ad una notevole stabilità termica; quando però sono altamente reticolate, possono risultare eccessivamente fragili e necessitano quindi dell'aggiunta di agenti rinforzanti per aumentarne la resistenza all'impatto. I materiali in resina epossidica hanno innumerevoli applicazioni, limitate solo dal loro costo più elevato, se paragonato a quello delle altre resine, e pertanto non sono utilizzate in quei settori sensibili ai costi, a meno che, non siano necessarie prestazioni specifiche.

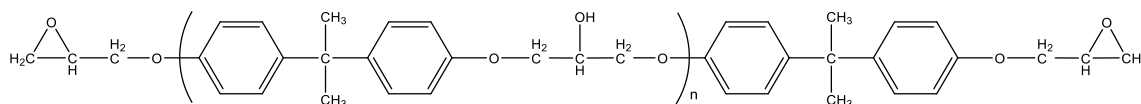
Le resine finite si ottengono per reticolazione di un prepolimero che reca due o più gruppi epossidici in presenza di un agente reticolante (in genere ammine). L'anello epossidico possiede reattività anomala se comparato con altri eteri ciclici: è stato dimostrato che gli angoli di legame altamente tensionati, e la polarizzazione dei legami C-C e C-O sono alla base dell'elevata reattività dell'eossido nei confronti dell'attacco di gruppi elettrondonatori, come rappresentato nello **Schema 1**³.

Schema 1.



I precursori epossidici commerciali sono costituiti da catene alifatiche, cicloalifatiche, o aromatiche e sono presenti sul mercato con un ampio range di pesi molecolari, da alcune centinaia a decine di migliaia di Dalton, in funzione dell'utilizzo finale della resina³. Una delle resine epossidiche più comunemente utilizzate è il diglicidil etero del bisfenolo A (DGEBA), (**Figura 1**), prodotto per reazione di epicheloridrina con acidi del bisfenolo A, mentre l'agente reticolante è di solito un'ammina secondaria o terziaria.

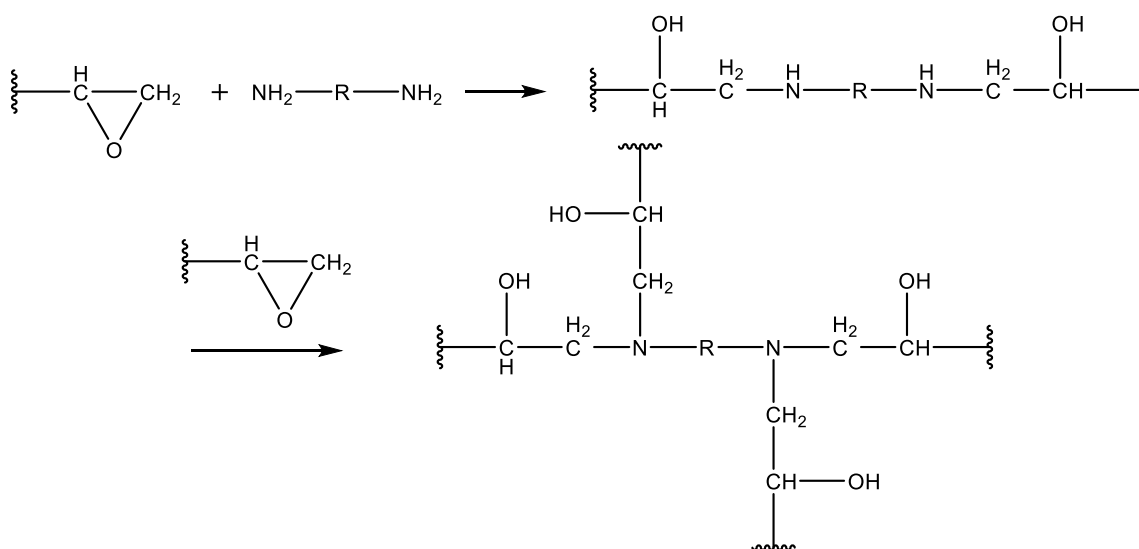
Figura 1. Struttura del diglicidil etero del bisfenolo A



Gli agenti reticolanti utilizzati nel processo di cura possono essere catalitici o coreattivi. Un reticolante catalitico, di natura anionica o cationica, agisce da iniziatore per l'omopolimerizzazione di una resina epossidica o come acceleratore per altri agenti di reticolazione, mentre l'agente coreattivo funziona come un effettivo comonomero nel processo di polimerizzazione, ed è quindi aggiunto in quantità stechiometriche ben

definite. La maggior parte dei processi di reticolazione delle resine epossidiche avviene con un meccanismo di tipo nucleofilo, come schematizzato nello **Schema 2**. La reazione, poiché avviene sempre mediante l'apertura di anelli epossidici, è esotermica e ha luogo senza la formazione di prodotti secondari. Può essere condotta a temperatura ambiente ma anche a elevata temperatura a seconda delle necessità tecnologiche e delle proprietà finali desiderate. Infatti, per soddisfare le diverse esigenze applicative, possono essere formulate diverse resine epossidiche con svariati livelli di prestazioni: il grado di reticolazione, la temperatura di lavorazione, il ciclo di cura, la resistenza termica e la durezza sono alcune importanti proprietà che possono essere modificate o migliorate. Per esempio, la velocità del ciclo di cura può essere controllata dall'indurente e/o dal catalizzatore. Ciascun agente reticolante controlla diverse caratteristiche della polimerizzazione e conferisce al prodotto finale proprietà diverse: più sarà alta la velocità di reticolazione, minore sarà il tempo di cura del processo, quindi maggiore sarà la produttività². Per elevate temperature di esercizio è comune l'impiego dell'*N-N'*-tetraglicidil-4-4'-diamminodifenilmetano (TGDDM) con il 4-4-3 diamminodifenilsulfone (DDS) come agente reticolante.

Schema 2



I compositi a base epossidica offrono buone prestazioni da temperatura ambiente fino a circa 200 °C. Sono disponibili sul mercato in forma liquida, semi-solida e solida, in formulazioni in cui l'agente reticolante è già presente nel prepolimero, o deve essere aggiunto prima dell'utilizzo (miscela bicomponenti). I formulati liquidi sono utilizzati in RTM, avvolgimento di filamenti, poltrusione, impregnazione manuale, e altri processi con varie fibre di rinforzo come vetro, carbonio, arammidi, boro; i formulati semisolidi si ottengono, a seguito di un processo di prepolimerizzazione controllata detto B-stage, nella

produzione di prepreg per i processi di laminazione con sacchi da vuoto e autoclavi, mentre i formulati per incollaggio.

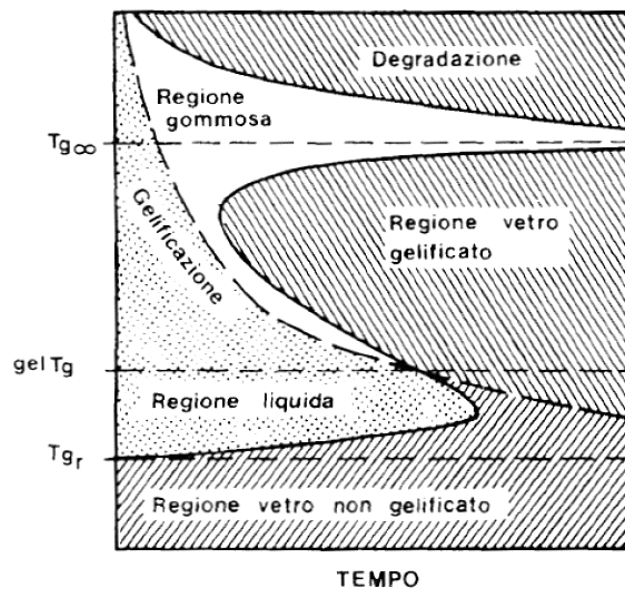
E' molto importante, affinché il processo di reticolazione avvenga nel miglior modo possibile, che il prepolimero epossidico e l'agente reticolante siano mescolati in maniera omogenea, perché altrimenti si potrebbero ottenere dei difetti nel prodotto finale. Una reticolazione non omogenea, con punti eccessivamente caldi e velocità di reazione puntualmente molto differenti, può essere causa di stress interni residuali nel pezzo finito. Tali stress interni possono provocare deformazioni e rotture, nonché una diminuzione delle prestazioni dell'oggetto. Per ovviare a questo tipo di inconveniente a volte è sufficiente effettuare un trattamento di post-curing che rimuova gli stati tensionali residui, ma sicuramente poter agire con un programma di cura ottimizzato per evitare il formarsi di questi stress resta la strada migliore⁴.

1.2.2. Il processo di cura di una resina epossidica

Durante il processo di reticolazione o *curing*, la resina allo stato liquido subisce una serie di trasformazioni passando per uno stato gelificato, in cui il prepolimero comincia a reticolare e diventare insolubile all'interno della miscela di reazione, sino ad arrivare allo stato solido o vetroso, quando la temperatura di transizione vetrosa (T_g) si avvicina alla temperatura di curing (T_c). L'intero processo, una volta scelte le caratteristiche iniziali della formulazione (pesi molecolari del prepolimero, numero dei siti reattivi, presenza di catalizzatori, tipo di induritore), è influenzato dalla temperatura e dal tempo. Spesso si fa uso del diagramma di stato generalizzato TTT (*Time-Temperature-Transformation*), ottenuto da esperimenti isotermici di un tipico processo che non coinvolge separazioni di fase. In questo diagramma (**Figura 2**), è riportato il tempo in funzione della temperatura di cura T_c e la curva a forma di S, o di vetrificazione, e quella di gelificazione dividono il grafico in quattro zone corrispondenti ai diversi stati in cui materiale può trovarsi (liquido, gommoso, vetro non gelificato e gelificato) durante il ciclo di cura. Si possono rilevare tre temperature critiche: la temperatura massima di transizione vetrosa per sistemi completamente reticolati $T_{g\infty}$, la temperatura isotermica alla quale la gelificazione e la vetrificazione avvengono simultaneamente **gel** T_g e la temperatura di transizione vetrosa dei reagenti T_{g0} . Al di sopra della $T_{g\infty}$ il materiale passa per uno stato gommoso e successivamente inizia a degradarsi. Per temperature **gel** $T_g < T_c < T_{g\infty}$ avviene prima la gelificazione e poi la vetrificazione come atteso in un normale ciclo di cura. Per $T_c < T_{g0}$

il sistema ha una mobilità così bassa da non permettere l'avvenimento di un numero significativo di reazioni di reticolazione. In generale, se la $T_c < T_g \infty$ il materiale vetrifica e non è possibile una conversione chimica completa e di solito il materiale viene post-curato sopra la $T_g \infty$ per sviluppare una reticolazione ottimale; in alcuni materiali polimerici la $T_g \infty$ può essere sopra i limiti di stabilità termica e in questi casi non è ottenibile la conversione completa.

Figura 2. Diagramma TTT



Durante il *curing* della resina, la velocità di reazione passa da un regime cinetico a un regime diffusivo: nei primi stadi, antecedenti la gelificazione, le reazioni di reticolazione sono controllate dalla cinetica in quanto le molecole dei reagenti sono libere di muoversi; in seguito, quando aumenta il grado di reticolazione il sistema inizia a gelificare e di conseguenza si alza la viscosità, ostacolando il movimento dei gruppi funzionali che non hanno ancora reagito: in queste condizioni il parametro che controlla la velocità di reazione è la diffusione. A causa dell'instaurarsi di un regime a controllo prevalentemente diffusivo nella parte finale del processo di reticolazione, i modelli tradizionali spesso falliscono, sovrastimando le velocità di reazione.

1.3. Tipologie di rinforzo

La fase di rinforzo di un composito si distingue per la sua forma, dimensione, orientazione, distribuzione spaziale, composizione chimica, concentrazione o frazione volumetrica, nonché per la capacità di interazione con la matrice. Il rinforzo non deve essere

necessariamente di tipo fibroso, in quanto, particelle, *flakes*, *whiskers*, foglietti e nanoparticelle possono essere utilizzati come modificatori delle proprietà di una matrice continua allo stesso modo delle fibre, corte o lunghe che siano. La forma e le dimensioni del rinforzo influiscono notevolmente sull'anisotropia o sull'isotropia delle proprietà, soprattutto meccaniche, del composito finale. Per valutare questo fenomeno si utilizza il valore di *aspect ratio* (l/d), rapporto tra la lunghezza l e il diametro d del rinforzo: se questo valore tende ad 1 il materiale composito sarà tendenzialmente isotropo (caso di particelle a geometria sferica come silice, *carbon black*, particelle metalliche) mentre quando il valore di l/d aumenta, l'anisotropia del sistema sarà sempre più accentuata fino ad individuare, nei materiali rinforzati con fibra lunga unidirezionalmente orientata, una direzione preferenziale in cui si esplica il rinforzo, longitudinalmente all'asse della fibra, a discapito delle direzioni ortogonali ad essa¹. Infine valori di $l/d \ll 1$ si hanno con rinforzi a strutture piatte o laminate con spessori da 1-5 μm (talco, mica) a quasi atomici, come nel caso di argille, grafene e ossido di grafene, in cui però il composito manifesta comunque le stesse proprietà in tutte le direzioni (isotropia).

Spesso i rinforzi sono classificati anche come discontinui e continui, per indicare se vi è o meno una continuità fisica tridimensionale del rinforzo all'interno della matrice e di tutto il manufatto, senza interruzioni: infatti, nel caso di particelle o fibre corte, la matrice deve trasferire i carichi ad intervalli di tempo estremamente ravvicinati che le proprietà finali del composito, spesso isotrope, non riescono ad avvicinarsi più di tanto a quelle tipiche del rinforzo; invece, un rinforzo a struttura continua, fibre lunghe, in filamenti singoli o multipli, riceve in modo diretto e continuo i carichi provenienti dalla matrice, migliorando di molto le proprietà meccaniche del composito. Nel caso in cui il rinforzo sia continuo, è però necessario che la tecnologia produttiva consenta di ottenere un componente ormai prossimo alla sua forma definitiva per non alterare, con ulteriori lavorazione, la continuità della fibra.

I materiali utilizzati possono essere di natura organica o inorganica, di scarso valore, come argille, carbonato di calcio o *carbon black*, a costi limitati come le fibre di vetro o di Nylon, o decisamente costose come le fibre di boro, carbonio o di tecnopolimeri tipo il Kevlar o il Nomex.

1.3.1. Rinforzo fibroso

Il rinforzo più comunemente utilizzato nei compositi a matrice polimerica è di tipo fibroso. Il loro successo è strettamente legato all'elevato rapporto resistenza/peso (resistenza specifica) ed all'elevato rapporto rigidità/peso (modulo specifico) unito alla possibilità di variare a piacimento il grado di anisotropia intervenendo, per esempio, sulla concentrazione e sull'orientamento del rinforzo. L'elevata resistenza specifica dei compositi fibrosi è essenzialmente legata alla elevata resistenza delle fibre ed al basso peso di fibre e matrice. Sperimentalmente si osserva che la resistenza di un dato materiale aumenta significativamente se esso viene prodotto in fibre sottili. Inoltre, la resistenza della fibra aumenta al diminuire delle dimensioni della sezione trasversale. In applicazioni strutturali i compositi fibro-rinforzati sono utilizzati sotto forma di laminati, materiali ottenuti sovrapponendo un certo numero di strati sottili di fibre e matrice fino al desiderato spessore. L'orientamento delle fibre in ogni strato, così come la sequenza di impilamento dei vari strati in un composito laminato possono essere modulati al fine di ottenere oggetti aventi le proprietà fisiche e meccaniche desiderate⁵. In generale, le proprietà di un composito rinforzato con fibre dipendono fortemente dalla direzione di misura, e quindi, non sono mai materiali isotropi. Ad esempio, la resistenza alla trazione e il modulo di un polimero rinforzato con fibre orientate unidirezionalmente sono massimi quando questi sono misurati nella direzione longitudinale alle fibre. In qualsiasi altro angolo di misurazione, queste proprietà sono più basse e raggiungono il valore minimo nella direzione trasversale delle fibre, cioè, perpendicolarmente all'asse delle fibre. Una simile dipendenza angolare si osserva anche per altre proprietà meccaniche e termiche, come resistenza all'urto, coefficiente di espansione termica (CTE), e conducibilità termica. In fase di progettazione, questa flessibilità può essere utilizzata per rinforzare selettivamente una struttura nelle direzioni di stress maggiori, aumentarne la rigidità in una direzione preferenziale, fabbricare pannelli curvi senza alcuna operazione di formatura secondaria, o produrre strutture con CTE pari a zero. Un'altra caratteristica unica di molti compositi rinforzati con fibre è il loro alto smorzamento interno. Questa caratteristica porta ad un migliore assorbimento dell'energia vibrazionale all'interno del materiale e si traduce in una ridotta trasmissione di rumore e vibrazioni alle strutture adiacenti. L'alta capacità di smorzamento risulta utile in molte applicazioni automobilistiche in cui il rumore, le vibrazioni e rigidità (NVH) sono aspetti critici per il comfort dei passeggeri, o in molte applicazioni di articoli sportivi.

Inoltre, i polimeri rinforzati con fibre sono poco corrodibili: tuttavia, alcuni sono in grado di assorbire umidità o sostanze chimiche dall'ambiente circostante, che possono creare variazioni dimensionali o sollecitazioni interne sfavorevoli. Se tale comportamento è indesiderato in un'applicazione, la superficie del composito deve essere protetta dall'umidità o dalle sostanze chimiche mediante una vernice o un rivestimento appropriato. Tra gli altri fattori ambientali che possono causare la degradazione delle proprietà meccaniche di alcuni compositi a matrice polimerica ci sono l'alta temperatura, i fluidi corrosivi e i raggi ultravioletti⁵.

Tabella 2. Alcune proprietà delle principali fibre e di materiali convenzionali²

Material	Diameter (μm)	Density (ρ) (g/cm ³)	Tensile Modulus (E) (GPa)	Tensile Strength (σ) (GPa)	Specific Modulus (E/ρ)	Specific Strength	Melting Point (°C)	% Elongation at Break	Relative Cost
Fibers									
E-glass	7	2.54	70	3.45	27	1.35	1540+	4.8	Low
S-glass	15	2.50	86	4.50	34.5	1.8	1540+	5.7	Moderate
Graphite, high modulus	7.5	1.9	400	1.8	200	0.9	>3500	1.5	High
Graphite, high strength	7.5	1.7	240	2.6	140	1.5	>3500	0.8	High
Boron	130	2.6	400	3.5	155	1.3	2300	—	High
Kevlar 29	12	1.45	80	2.8	55.5	1.9	500(D)	3.5	Moderate
Kevlar 49	12	1.45	130	2.8	89.5	1.9	500(D)	2.5	Moderate
Bulk materials									
Steel		7.8	208	0.34–2.1	27	0.04–0.27	1480	5–25	<Low
Aluminum alloys		2.7	69	0.14–0.62	26	0.05–0.23	600	8–16	Low

A titolo di esempio sono riportate nella **Tabella 2** le principali caratteristiche meccaniche, modulo di Young (rigidezza) e resistenza a trazione delle principali fibre utilizzate nei compositi insieme a quelle di alcuni materiali convenzionali al fine di poter effettuare un rapido confronto.

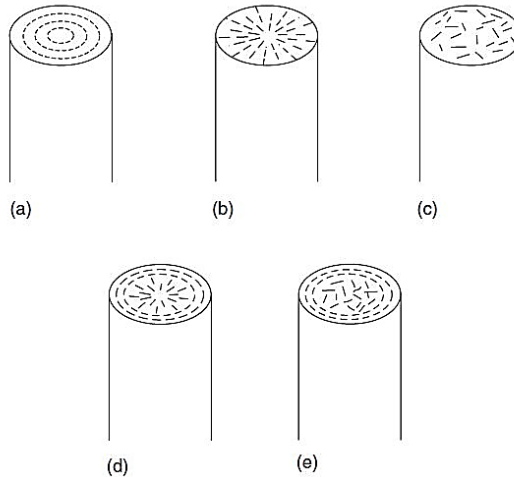
Le fibre sono i costituenti principali in un materiale composito fibro-rinforzato. Essi occupano la frazione di volume più grande (fino al 70%) in un laminato composito e sopportano la maggior parte del carico agente su una struttura composita. La corretta selezione del tipo di fibra, la frazione volumetrica di fibre, la lunghezza della fibra, ed il suo orientamento sono parametri di fondamentale importanza, poiché influenzano caratteristiche quali densità, modulo e resistenza a trazione o compressione, resistenza alla fatica e i meccanismi di rottura per fatica, conducibilità elettrica e termica e, fattore non trascurabile, il costo. Le principali fibre commerciali in uso sono le fibre di vetro (E e S), le fibre di carbonio o grafittiche (ad alto modulo o ad alta resistenza) e le fibre di Kevlar (29-49). Altre fibre, come quelle di boro, carburo di silicio o allumina, sono utilizzate in quantità limitate nei compositi a matrice polimerica di grande applicazione.

1.3.2. Le fibre di carbonio

Le fibre di carbonio sono costituite da piani di grafite orientati in direzione longitudinale e sono ottenute per pirolisi di precursori organici fra i quali i più comuni sono poliacrilonitrile (PAN), rayon e pece. Le fibre di carbonio possiedono un modulo elastico molto più elevato rispetto a quello delle fibre di vetro, una resistenza che può superare di oltre 10 volte quella dell'acciaio e una densità compresa tra 1,6 e 1,9 kg/dm³. La terminologia commerciale stabilisce una distinzione tra le fibre di carbonio, con tenore di grafite compreso tra l'80 e il 95%, e le fibre di grafite, con tenore di grafite superiore al 99%. Per ragioni legate al processo di produzione, non è possibile ottenere fibre di carbonio che presentino valori elevati sia di modulo sia di resistenza a rottura: si distinguono perciò ulteriormente le fibre ad alto modulo (fino a oltre 1000 GPa) e fibre ad alta resistenza a rottura (fino a oltre 6 GPa). Il diametro dei filamenti è compreso tra 6 e 10 µm e i fili sono classificati in base al numero totale dei filamenti, solitamente compreso tra 1000 e 18000, generalmente espresso in migliaia (1k-18k). In generale, le fibre a basso modulo hanno densità inferiore, costo più basso, maggiore resistenza alla trazione ed alla compressione e superiore deformazione a rottura rispetto alle fibre ad alto modulo. Tra i vantaggi delle fibre di carbonio possiamo elencare elevata resistenza specifica, elevato modulo di trazione specifico, basso coefficiente di dilatazione termica lineare (alta stabilità dimensionale), elevata resistenza a fatica e ad alta conducibilità termica lungo l'asse della fibra stessa (in questa direzione è addirittura superiore a quella del rame). Gli svantaggi sono: bassa deformazione, bassa resistenza all'urto e alta conducibilità elettrica, che può causare cortocircuiti in macchine elettriche non protette. Il loro costo elevato, benché diminuito a partire da 330 \$/kg nel 1970 fino a circa 20 \$/kg nel 2000², fino a qualche anno fa, limitava le applicazioni commerciali, prevalentemente nel settore aerospaziale e automobilistico di lusso, dove il risparmio di peso è considerato più critico rispetto al costo. Strutturalmente, le fibre di carbonio contengono una miscela di carbonio amorfo e carbonio grafite. L'elevato modulo elastico è dato dalla parte grafite, in cui gli atomi di carbonio sono disposti in una struttura cristallina a piani paralleli. Gli atomi di carbonio in ciascun piano sono disposti in reticoli esagonali regolari. La distanza tra i piani (0.34 nm) è maggiore di quella tra gli atomi adiacenti a ciascun piano (0.142 nm). Gli atomi di carbonio in ciascun piano sono legati da forti legami covalenti, mentre il legame tra i piani è dovuto a forze di Van der Waals, che sono molto più deboli. La struttura giustifica la forte anisotropia delle proprietà fisiche e meccaniche di una fibra di carbonio.

I piani basali dei cristalli di grafite sono allineati lungo l'asse della fibra. Tuttavia, in direzione trasversale, l'allineamento può essere circonferenziale (θ), radiale (r), casuale, o una combinazione di tali disposizioni (**Figura 3**).

Figura 3. Disposizione dei cristalli di grafite in una direzione trasversale all'asse della fibra: (a) circonferenziale, (b) radiale, (c) casuale, (d)-radiale e circonferenziale, (e) random-circonferenziale⁵.



A seconda di quale di questi arrangiamenti è presente, alcune proprietà come il modulo elastico (E) e il coefficiente di espansione termica (α) possono essere differenti se confrontati con quelli di una fibra aventi i piani trasversali di grafite orientati assialmente (a) tutti nella stessa direzione. Ad esempio, se l'arrangiamento è circonferenziale, $E_a = E_\theta > E_r$, e la fibra si dice circonferenzialmente ortotropica. Per la disposizione radiale, $E_a = E_r > E_\theta$, e la fibra è radialmente ortotropica, se random $E_a > E_r = E_\theta$ la fibra è trasversalmente isotropa. Nelle fibre commerciali è comunemente osservata una struttura a due zone, con disposizione circonferenziale lungo le pareti e sia radiale che casuale all'interno⁵ (**Figura 3-d e Figura 3-e**).

Le fibre di carbonio sono disponibili in commercio in tre forme di base: lunghe e continue, corte o *chopped* (6-50 mm), e macinate (30-3000 μm). I filati lunghi e continui, non torsionati (1000-160000 filamenti paralleli), sono impiegati per applicazioni ad alte prestazioni. Il prezzo delle fibre di carbonio diminuisce all'aumentare del numero dei filamenti, ma un alto numero di filamenti rende più difficile bagnare completamente le fibre con la matrice, soprattutto nei processi di lavorazione continui, come avvolgimento di fili e poltrusione.

Produzione industriale di fibre di carbonio

Le prime fibre di carbonio vennero prodotte da Thomas Edison nel 1879, da un precursore di cellulosa, per essere utilizzate come filamenti nelle lampadine a incandescenza⁶. Bisogna arrivare al 1958 quando Roger Bacon, studiando la fusione della grafite ad alte pressioni e temperature mediante arco elettrico, notò dei depositi solidi stalagmitici che si formavano direttamente dalla fase vapore quando diminuiva la pressione; egli dimostrò che il carbone e la grafite in forma fibrosa erano tra i materiali più resistenti e rigidi, rapportati al loro basso peso, mai stati prodotti. Da quel momento, sono state messe a punto varie tecnologie produttive commercialmente sfruttabili⁷.

In teoria, molte fibre, anche naturali, possono essere trasformate in fibre di carbonio a patto che, portandole a temperature elevate, si carbonizzino anziché fondersi. La produzione di fibre di carbonio può essere divisa in due famiglie: quelle prodotte attraverso trattamenti di modificazione di fibre organiche quali rayon, poliacrilonitrile (PAN) e quelle prodotte per modificazione di pecci e catrami, residui della lavorazione di petrolio e asfalto. Le prime produzioni industriali di fibre utilizzavano come precursore il rayon, ma ben presto, la tecnologia che partiva da fibre di PAN prese il sopravvento, perché più economica e più produttiva, tanto da essere ancora la più utilizzata. I vari passaggi di sintesi prevedono la polimerizzazione del poliacrilonitrile, lo spinning e lo stiramento delle fibre, la stabilizzazione termica in aria a circa 200-300 °C, la carbonizzazione (1000-2000 °C) e la grafitizzazione (oltre 2000 °C) in atmosfera inerte, in genere entrambi sotto stiramento. L'uso di co-monomeri influenza l'allineamento molecolare e le condizioni di stabilizzazione. Alla fibra di PAN viene conferita una determinata forma, che viene conservata anche nella fibra di carbonio. Diminuendo il diametro delle fibre di PAN, si può incrementare la resistenza a trazione delle fibre di carbonio: per esempio è stato determinato che le fibre di carbonio con un diametro di 5 μ possiedono una resistenza a trazione pari a 5GPa, industrialmente però ottenere fibre di PAN con diametro inferiore ai 15 μ è difficoltoso per problemi di carattere tecnologico che per i costi che tale produzione comporta.

Il ciclo di produzione alternativo utilizza come precursore pecci e catrami (*pitch-based carbon fiber*), idrocarburi aromatici di peso molecolare da 200 a 800 che formano un sistema multi-eutettico con temperature di rammollimento tra 50 e 300 °C di gran lunga inferiori alle temperature di fusione dei componenti aromatici puri. Essi subiscono un primo trattamento termico a circa 350 °C, al fine di ottenere, mediante termo-

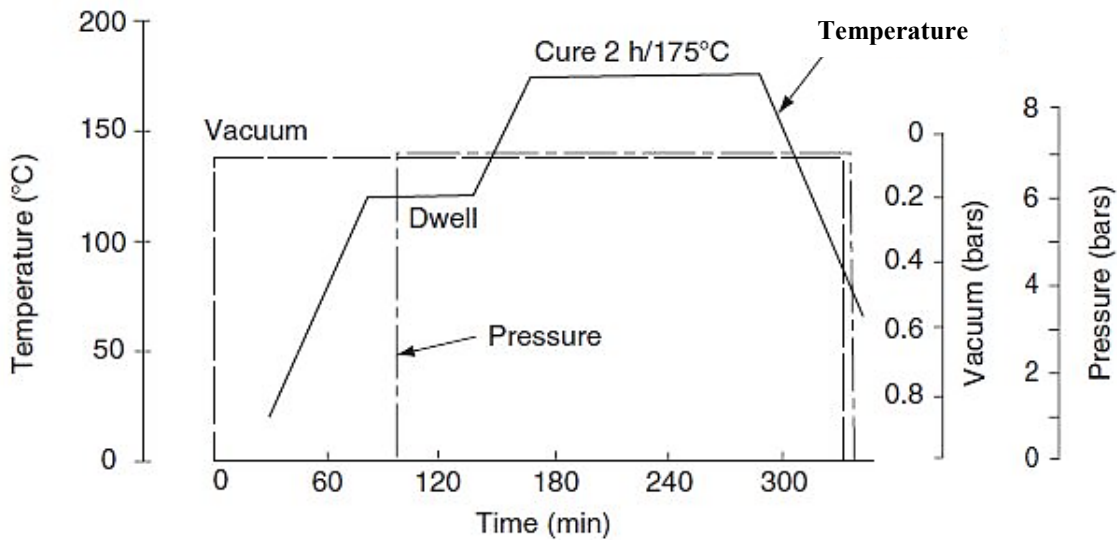
polimerizzazione, lunghe strutture piane aromatiche, a cui fa seguito un riscaldamento a 400-450 °C in cui si forma una mesofase, che sottoposta a estrusione permette di ottenere un filato con elevato grado di allineamento molecolare lungo l'asse della fibra. Questo subisce poi, come nel caso precedente, un ciclo di carbonizzazione e di grafitizzazione, in funzione delle caratteristiche meccaniche che si vuole conferire alla fibra. In linea di massima, più elevato è il modulo elastico che si vuole ottenere, maggiore è la temperatura del ciclo termico finale e minore è il diametro della fibra. La fibra di carbonio così prodotta, dopo essere stata sottoposta a trattamenti superficiali che ne migliorano le caratteristiche di aggraffaggio o bagnabilità nei confronti della resina, può passare alla produzione di tessuti multiassiali e unidirezionali che trasformano il semplice filato in fibre secche o *prepregs* che serviranno per la realizzazione dei manufatti in composito.

Infine, le fibre di carbonio possono essere ottenute anche per deposizione di vapori (CVD), decomponendo idrocarburi gassosi come benzene, acetilene o gas naturale a temperature comprese tra i 300°C e i 2500°C in presenza di un catalizzatore metallico come il Fe o il Ni supportati sopra un substrato di quarzo

Prepregs

La lavorazione di fibre secche sia tessute che allineate in maniera unidirezionale, al momento della stesura sullo stampo o sul modello, richiede un'impregnazione manuale o per infusione con resine generalmente epossidiche o raramente, vinilestere o poliestere. Per garantire un rapporto fibra/resina preciso e uniforme e velocizzare la produttività di compositi per lo più laminati, sono impiegati dei cosiddetti materiali preimpregnati o *prepregs*, tessuti impregnati di resina mediante processo meccanico automatizzato. Questi materiali, in genere sono prima impregnati con la resina, contenente eventuali indurenti e/o catalizzatori, e poi parzialmente reticolati, in modo da ottenere un prodotto molto plastico, facile da lavorare e dall'aspetto quasi asciutto, leggermente appiccicoso. Spesso possono essere conservati anche per mesi a temperature inferiori ai -18 °C, per bloccare, o comunque rallentare enormemente, qualsiasi reazione di reticolazione prima dell'utilizzo finale. Il ciclo di cura, vedi **Figura 4**, deve essere adeguatamente programmato e richiede l'applicazione di pressioni e temperature elevate, per garantire una buona compattazione fra i diversi strati e aumentare la mobilità della resina nel periodo precedente alla gelificazione. Inoltre, il manufatto, per eliminare eventuali gas che porterebbero alla formazione di vuoti all'interno del composito, viene curato all'interno di un sacco a cui è applicato il vuoto.

Figura 4. Tipico ciclo di cura per un prepreg in fibra di carbonio⁵



1.3.3. Nanocariche

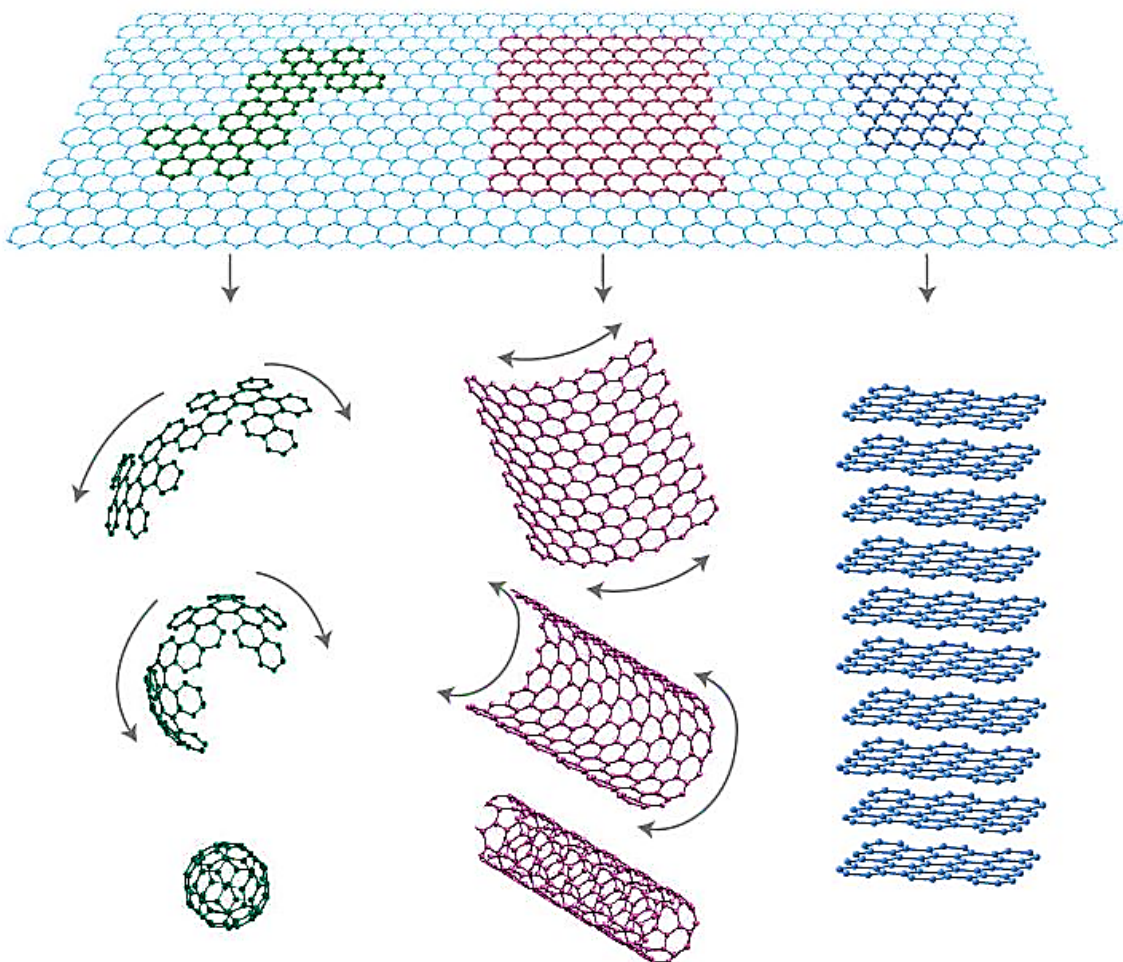
Il rinforzo di materiali polimerici mediante l'uso di cariche è una pratica ampiamente consolidata nell'industria dei materiali plastici, tuttavia oggi grazie allo sviluppo delle nanotecnologie, è cresciuto molto l'interesse verso materiali nanostrutturati o nanocompositi ottenibili da cariche aventi almeno una delle dimensioni inferiore ai 100 nm. Un grande numero di articoli presenti in letteratura dimostra che l'uso di nanocariche consente di migliorare le proprietà meccaniche, di barriera a gas e vapori, la stabilità termica, la resistenza all'abrasione e all'usura, la resistenza alla fiamma o di conferire proprietà ottiche, magnetiche ed elettriche peculiari ai materiali polimerici. La dispersione uniforme di queste nanoparticelle dà luogo ad una interazione interfacciale estremamente elevata tra matrice e fase dispersa. L'elevata area interfacciale tra matrice polimerica e fase dispersa comporta un incremento delle caratteristiche dei materiali compositi anche con una minima quantità di carica e/o il conferimento di particolari funzionalità non possedute da nessuno dei componenti isolati¹. Le nanocariche possono essere catalogate sulla base della loro forma e del numero di dimensioni che ricade nell'ordine dei nanometri: 0D zero-dimensionale, nessuna dimensione supera i 100 nm (particelle di SiO₂ o TiO₂, fullereni e altri cluster zero-dimensionali), 1D mono-dimensionale, una dimensione supera la scala nanometrica (nanotubi di carbonio o CNT, nanofibre di carbonio, cluster molecolari), 2D bi-dimensionale, tipico dei materiali a struttura piatta e spessore di qualche nanometro (grafene, fillosilicati), e infine 3D tri-dimensionale dove tutte le dimensioni superano la

scala nanometrica, tipico dei sistemi cristallini (diamante, grafite, metalli) e strutture aggregate.

1.3.4. Grafene e ossido di grafene

Il grafene⁸⁻¹⁰ consiste in una struttura piana 2D di atomi di carbonio disposti in un reticolo esagonale a nido d'ape, in cui ogni atomo di carbonio è ibridizzato sp^2 e possiede un orbitale p_z , perpendicolare al piano degli orbitali sp^2 , che contribuisce alla formazione di una nuvola elettronica delocalizzata. A differenza della grafite, dove i singoli strati atomici adiacenti sono arrangiati l'uno sull'altro tramite interazioni di *Van der Waals*, dovute al sovrapposizione di orbitali p_z , il grafene è formato da un solo piano di atomi e spesso è utilizzato per descrivere alcune proprietà di altri materiali carboniosi come fullereni e nanotubi.

Figura 5. Il grafene struttura madre 2D per gli altri materiali carboniosi a diversa dimensionalità: 0D fullerene, 1D nanotubi e 3D grafite¹⁰.



In **Figura 5** è rappresentata la struttura del grafene: da questo arrangiamento di base esso può essere formalmente avvolto per formare un fullerene (0D), arrotolato per formare un nanotubo (1D) e impilato innumerevoli volte per formare la grafite (3D). Il ritardo nell'ottenimento del grafene rispetto ai suoi analoghi 0D e 1D, fullereni e nanotubi, può essere attribuito al fatto che tale materiale era ritenuto impossibile da isolare in quanto un oggetto formato da uno spessore di un singolo atomo era considerato termodinamicamente instabile. Nel 2004 invece, i ricercatori Novoselov e Geim furono i primi in grado di isolare un singolo strato di grafite dello spessore di un solo atomo, impiegando come materiali di partenza un blocco di grafite e un nastro adesivo per la sua esfoliazione. Questa scoperta valse il premio Nobel per la fisica ai due ricercatori nel 2010. Negli ultimi anni, il grafene è stato oggetto di numerosissimi studi e pubblicazioni in molti ambiti grazie alla sue formidabili proprietà meccaniche¹¹, termiche¹², elettriche¹³ nonché per la sua elevata impermeabilità ai gas¹⁴ e l'elevatissima area superficiale¹⁵. Viste le eccezionali prestazioni che questo materiale riesce a garantire, capitali sempre maggiori vengono investiti per cercare di ampliare la ricerca di base in questo ambito e contemporaneamente di tradurre questi risultati dal banco di laboratorio ad applicazioni commerciali.

Metodi di preparazione del grafene

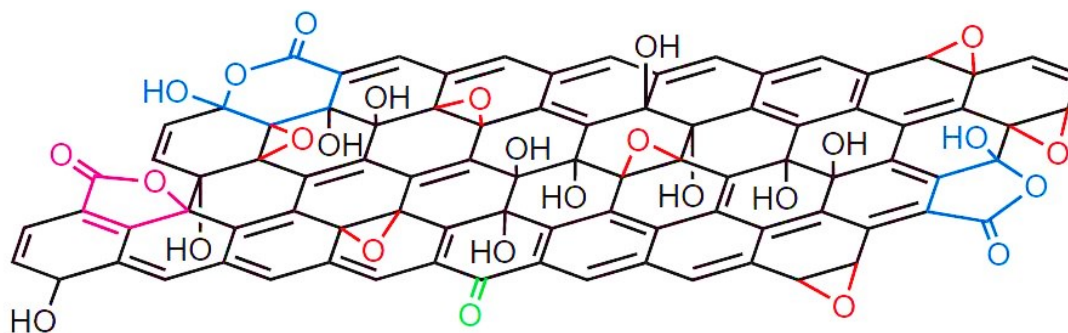
Il grafene può essere ottenuto attraverso metodi *top-down*, cioè dall'esfoliazione della grafite o di suoi derivati, o *bottom-up*, a partire da precursori carboniosi, in genere idrocarburi gassosi, che forniscono gli atomi di carbonio che andranno a comporre la struttura grafenica. L'esfoliazione puramente meccanica della grafite consiste nell'applicazione di una forza alla superficie di cristalli di grafite altamente orientata (HOPG) per staccare e dispiegarne gli strati cristallini fino ad ottenere il singolo strato. I primi tentativi in tal senso sono stati riportati già nel 1998, quando l'interazione di punte per analisi AFM (*Atomic Force Microscopy*) e STM (*Scanning Tunnelling Microscopy*) con la superficie della grafite HOPG viene sfruttata per fornire un'energia sufficiente a superare le forze di attrazione inter-piano e portare alla rimozione e isolamento dello strato monoatomico cristallino¹⁶. In seguito il gruppo di Geim ha sviluppato un metodo molto semplice, divenuto universalmente noto come il metodo *scotch-tape*, che usa del semplice nastro adesivo per esfoliare la grafite HOPG⁸. La tecnica consiste nel porre la superficie di un cristallo di grafite sul nastro adesivo, staccare il nastro e distaccare così alcuni strati di materiale. Il nastro ripiegato su se stesso e svolto per diverse volte permette di dividere in strati sempre più sottili, perfino atomici, i fiocchi di grafite, che alla fine del processo,

possono essere trasferiti in maniera semplice ad un substrato isolante. L'esfoliazione meccanica, a tutt'oggi, è il metodo più semplice ed accessibile per isolare fogli di grafene della dimensione di alcuni micron quadrati, utili per la ricerca di base sulle sue proprietà, in quanto i campioni così preparati, esibiscono le migliori caratteristiche elettriche e meccaniche. Per contro, questo metodo si presta bene solo a ridotte produzioni di laboratorio per scopi scientifici e non applicativi.

Le tecniche più recenti¹⁷ utilizzano opportuni solventi, agenti intercalanti, tensioattivi e funzionalizzazioni chimiche per diminuire le interazioni di Van der Waals fra i piani grafiteici e mantenere i singoli fogli disaggregati. In letteratura sono presenti numerosi lavori riguardanti l'esfoliazione di grafite, di suoi composti di intercalazione (GICs), o di ossido di grafite. L'esfoliazione è spesso raggiunta attraverso l'applicazione di forze esterne aggiuntive: le tecniche comunemente utilizzate sono gli ultrasuoni e i trattamenti termici. Durante il trattamento a ultrasuoni, le forze di taglio e la cavitazione (crescita e collasso di bolle di dimensioni micrometriche) agiscono sulla superficie del materiale e inducono l'esfoliazione. In un trattamento termico, l'esfoliazione è indotta dalla pressione generata dalla decomposizione dei gruppi funzionali e delle molecole intercalate tra gli strati, per questo motivo risulta applicabile solo a composti come l'ossido di grafite, GICs, o la grafite espansa, EG. I GICs presentano delle molecole, intercalate tra i vari strati di carbonio grafiteico con conseguente distanziamento dei piani e indebolimento della forza delle interazioni interplanari; spesso se la distanza tra i piani di carbonio è elevata il materiale prende il nome di grafite espansa. Finora gli sforzi dei ricercatori sono stati diretti soprattutto verso l'esfoliazione dell'ossido di grafite, un materiale avente la stessa struttura lamellare della grafite nel quale però alcuni atomi di carbonio presentano legami con ossigeno sotto forma di idrossili, carbonili, epossidi e carbossili. L'ossido di grafite ancora oggi è preparato secondo il metodo di Hummers¹⁸ o derivati, che consiste nell'aggiungere alla polvere di grafite, acido solforico concentrato, in presenza di nitrato di sodio e permanganato di potassio, sotto energica agitazione. Occorre fare attenzione a non confondere l'ossido di grafite con l'ossido di grafene (GO): l'ossido di grafite conserva una struttura impaccata come quella della grafite, anche se, lo spazio interplanare è maggiore (6-12 Å invece dei 3,35 Å della grafite), a causa dell'ingombro sterico dell'ossigeno e dell'umidità presente¹⁹. La sua natura fortemente idrofila consente di ottenere, mediante sonicazione e/o agitazione, l'intercalazione di molecole d'acqua e, conseguentemente, una semplice e pressoché completa esfoliazione (~90%) del materiale in strati monoatomici,

che prendono il nome di ossido di grafene. Il GO è un materiale isolante poiché i legami con l'ossigeno interrompono il sistema elettronico π . Le funzionalità superficiali, oltre a conferire una maggiore idrofilicità rispetto al grafene, (in particolare in soluzioni basiche) indeboliscono notevolmente le interazioni strato-strato, rendendo più stabili le soluzioni e meno probabile il riaggregarsi dei singoli foglietti. La struttura dell'ossido di grafene è stata dibattuta per decenni con l'incertezza di attribuire, sia il tipo, che la distribuzione dei gruppi funzionali contenenti ossigeno. Un ulteriore studio²⁰ SS-NMR (*solid state* NMR) con ossido di grafene marcato ^{13}C ha dato un forte sostegno al modello proposto da Lerf²¹: infatti queste particolari tecniche di analisi permettono almeno di confermare i gruppi funzionali ossigenati presenti, spesso, anche per confronto con i valori di *chemical-shifts* di carboni di strutture policicliche aromatiche contenenti ossigeni. La struttura del GO, inoltre, varia in funzione del metodo di ossidazione utilizzato, quindi possono solo essere ipotizzate strutture, tipo quella riportata in **Figura 6**, in cui, a differenza del grafene, alcuni atomi di carbonio sono legati con atomi di ossigeno principalmente di tipo epossidico (1-2 eteri) e ossidrilico e raramente sono presenti lattoni a cinque e sei termini, gruppi chetonici, esteri e acidi carbossilici²².

Figura 6. Modello strutturale dell'ossido di grafene²².



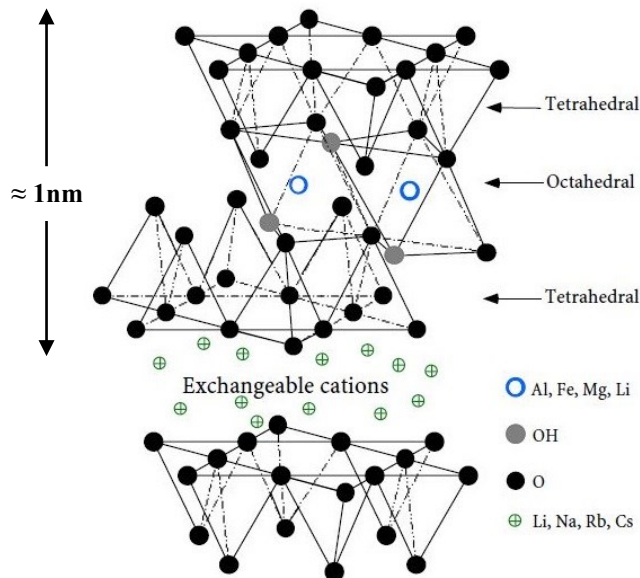
Il GO può essere successivamente ridotto per ottenere ossido di grafene ridotto (RGO) e grafene (G). I metodi di riduzione di più comuni sono di tipo chimico, mediante idrazina²³ o sodio boro idruro²⁴, e di tipo termico^{17,25}. I processi di riduzione, se poco controllati, lasciano spesso dei difetti nella struttura cristallina del grafene che degradano le proprietà elettroniche e meccaniche. Al momento, la riduzione dei derivati del grafene, rappresenta la strategia migliore per una produzione su larga scala di grafene: in genere sono tecniche più economiche, soprattutto se si utilizza la grafite come materiale di partenza, e versatili in termini di possibili funzionalizzazioni chimiche del grafene.

Infine, i metodi *bottom up* permettono di ottenere film di grafene a singolo o a doppio strato con superfici estese e senza difetti. La crescita epitassiale²⁶ e la *Chemical Vapor Depositions CVD*²⁷, sono le tecniche più comuni: il grafene è formato a partire dalla decomposizione di materiali carboniosi, in genere idrocarburi leggeri, metano o etilene, che interagendo con la superficie di un opportuno substrato danno vita al reticolo grafenico. Oltre ad essere metodi indicati per la funzionalizzazione di piccole superfici, richiedono condizioni di alto vuoto e sistemi di gestione costosi, che giustificano una tale produzione solo se le caratteristiche di altissima qualità del grafene ottenuto sono strettamente indispensabili.

1.3.5. Organoclay

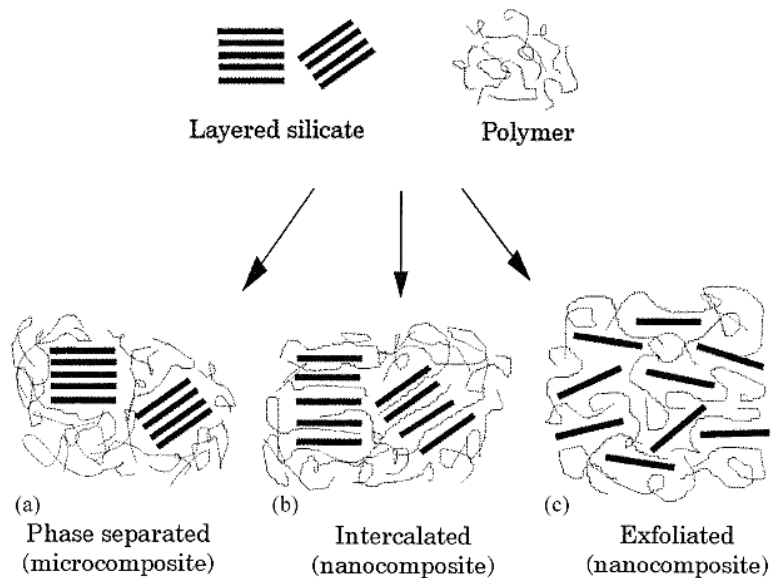
I nanocompositi basati su silicati lamellari o argille appartenenti alla famiglia strutturale dei fillosilicati, sono stati studiati più estesamente, probabilmente perché i materiali di partenza sono facilmente reperibili e perché la loro chimica di intercalazione è stata studiata per lungo tempo. Ogni unità lamellare risulta costituita schematicamente da tre strati disposti parallelamente a sandwich. Lo strato centrale, è composto da allumina (Al_2O_3) organizzata in struttura ottaedrica; i due strati periferici, a struttura tetraedrica, sono costituiti da silice (SiO_2). Spesso lo ione silicio e lo ione alluminio subiscono delle sostituzioni isomorfe ciascuno con altri metalli a valenza inferiore come magnesio e ferro. Queste sostituzioni generano scompensi di cariche che vengono bilanciati assumendo cationi scambiabili, in particolare ioni calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}) e sodio (Na^+) accompagnati da molecole di acqua grazie a interazioni di tipo ione-dipolo. Gli ioni, non trovando posto all'interno della struttura reticolare, occupano posizioni prossime agli strati esterni di silice, e sono i principali responsabili dell'importante fenomeno di idratazione del reticolo cristallino. Per una data argilla la massima quantità di cationi che può essere sostituita è costante ed è individuata dalla capacità di scambio cationico (CEC, *cation exchange capacity*) misurata in milliequivalenti per grammo (meq/g) o più frequentemente su 100 grammi (meq/100g). La CEC varia in funzione del grado di sostituzioni isomorfe avvenute nel reticolo. Lo spessore di una lamella è di circa 1 nm mentre le dimensioni laterali di questi strati possono variare da 30 nm a diversi micron o ancora di più, a seconda del tipo di silicato. Questi, formano pile con una distanza regolare, chiamata strato intercalare o galleria e poiché le forze che tengono insieme le lamelle sono relativamente deboli, l'intercalazione di piccole molecole tra gli strati è abbastanza facile (**Figura 7**)

Figura 7. La struttura di un silicato 2:1²⁸.



La bentonite o montmorillonite, l'hectorite e la saponite sono i silicati lamellari più comunemente usati. La superficie di un'argilla è normalmente idrofila ed è quindi difficile far diffondere un polimero all'interno delle lamine. Bisogna quindi modificare organicamente la superficie delle argille rendendola lipofila. Si utilizzano a tal fine delle molecole con una testa idrofila, che si aggancia alla superficie dell'argilla, ed una catena alifatica, che rende lipofila la galleria favorendo l'intercalazione del polimero. Le argille modificate (*organoclay*) sono più affini alle catene organiche dei polimeri, che possono intercalarsi all'interno delle gallerie fino alla totale esfoliazione delle lamelle; quando invece un polimero non può essere intercalato tra le lamine di silicati si ottiene un composito a fasi separate, le cui proprietà sono assimilabili a quelle dei microcompositi tradizionali in quanto la distanza interlamellare tipica dell'argilla rimane invariata (**Figura 8**). La formazione di una miscela dove l'argilla è perfettamente esfoliata permette di massimizzare l'area di contatto fra rinforzo e matrice, portando a modifiche anche sostanziali delle proprietà della matrice polimerica sia termiche che meccaniche e anche di proprietà barriera.

Figura 8. I tre principali tipi di silicati stratificati in matrice polimerica. a) polimero non intercalato, microcomposito b) polimero intercalato, nanocomposito c) totale esfoliazione delle lamelle, nanocomposito.



Al fine di rendere questi fillosilicati idrofili più lipofili, i cationi idrati presenti nelle gallerie, sono spesso scambiati con tensioattivi cationici, come sali di alchilammonio o alchilfosfonio. L'argilla modificata (o *organoclay*) essendo più organofila, ha un'energia superficiale bassa ed è più compatibile con i polimeri organici. La funzionalizzazione delle argille con molecole di diversa natura, oltre ad aiutare l'esfoliazione degli strati dell'argilla stessa producendo nanocompositi con migliore distribuzione della carica, può anche impartire al materiale funzionalità aggiuntive, come ad esempio proprietà antinfiamma, che verranno trasferite al nanocomposito.

1.4. Produzione industriale e riciclo dei materiali compositi a matrice polimerica

1.4.1 Le principali tecniche di produzione dei materiali compositi

La creazione della microstruttura di un materiale composito avviene sempre durante la fase di produzione del manufatto e può essere raggiunta in un solo stadio (per es., nello stampaggio a iniezione di un componente rinforzato con fibre discontinue) o in più stadi (per es., nello stampaggio in autoclave di un laminato a fibre continue). In ogni caso, oltre a impartire la forma corretta all'oggetto, la tecnologia di produzione deve poter garantire la continuità del materiale all'interfaccia tra fase/i di rinforzo e matrice, in altre parole una buona adesione fra le fasi, e una dispersione omogenea del rinforzo in tutte le zone del manufatto. Sotto queste condizioni, le proprietà meccaniche del composito dipenderanno

principalmente da proprietà, concentrazione e orientazione della fase di rinforzo. Le più comuni tecnologie di lavorazione dei materiali compositi a fibra continua sono: stratificazione (detta anche laminazione) seguita da consolidamento in autoclave, avvolgimento (FW, Filament Winding), pultrusione, stampaggio a trasferimento di resina (RTM, Resin Transfer Molding) e infusione di resina sottovuoto.

Laminazione

La produzione di compositi stratificati mediante consolidamento in autoclave trova impiego quasi esclusivamente nella fabbricazione di pannelli strutturali per componenti a elevate prestazioni (compositi avanzati) per l'industria aerospaziale e nella produzione di imbarcazioni e autoveicoli sportivi e da competizione. Il processo tecnologico prevede diverse fasi, di cui la prima è la deposizione su uno stampo aperto di numerosi strati di un semilavorato (*prepreg*) costituito da fibre già impregnate con la quantità necessaria di matrice. La sequenza di stratificazione viene stabilita in fase di progettazione del componente e definita mediante l'uso di un codice di laminazione. Assegnata una direzione di riferimento sul laminato, ogni lamina è identificata con un numero che rappresenta l'angolo di orientazione delle fibre (in caso di tessuti si fa riferimento alla direzione dell'ordito). Prima dell'inserimento in autoclave il laminato viene racchiuso all'interno di un sacco cui è applicato il vuoto, condizione essenziale per la conduzione del successivo processo di reticolazione della matrice. Il sacco vero e proprio, solitamente costituito da un film di poliammide impermeabile all'aria, presenta al suo interno alcuni strati con diverse funzioni: sono sempre presenti almeno uno strato poroso, che ha lo scopo di agevolare l'estrazione dell'aria su tutta l'estensione del componente, uno strato assorbente che intercetta l'eccesso di resina dovuto alla compattazione della diverse lamine sotto l'azione della pressione esterna applicata in autoclave, e uno strato distaccante (*peel-ply*) che facilita la rimozione del sacco da vuoto al termine del processo di reticolazione della resina. Il vuoto ha essenzialmente il compito di consentire la rapida evacuazione (estrazione) dei solventi e dell'aria contenuti nel laminato durante le prime fasi del riscaldamento in autoclave, quando la viscosità della resina è ancora sufficientemente bassa da consentire la migrazione delle bolle e la loro espulsione. Una volta verificata la tenuta del sacco, il laminato può essere inserito nell'autoclave. La temperatura di ciclo può superare i 200 °C di picco massimo e la pressione è di solito compresa tra 3 e 7 bar. Il principale vantaggio dell'impiego di un'autoclave è l'estrema versatilità, che consente di produrre componenti di forma anche molto complessa senza necessità di stampi costosi. Il

processo permette inoltre un controllo accurato della struttura del materiale, in quanto avviene praticamente in assenza di flusso: a meno di effetti di bordo o legati a transizioni di spessore, al termine del ciclo di reticolazione le fibre rimangono perciò nella stessa posizione nella quale erano state deposte durante la laminazione. L'elevata capacità termica dell'autoclave garantisce inoltre una buona stabilità delle condizioni di processo e quindi un buon controllo sull'andamento della reazione di reticolazione. Le principali limitazioni consistono nel costo elevato delle attrezzature (in particolare dell'autoclave) e nella lentezza del ciclo di produzione, caratterizzato da una velocità dell'ordine del kg/h per componenti non troppo complessi.

Filament winding

Il *filament winding* o avvolgimento di fili è la tecnica produttiva preferita per la produzione di articoli di forma cilindrica come tubature, canaline e serbatoi. Strati continui di fibre vengono impregnati di resina catalizzata e avvolti attorno ad un mandrino rotante secondo uno schema deciso in ragione delle caratteristiche desiderate nel prodotto finale. Alla fase di avvolgimento può in alcuni casi seguire il consolidamento in autoclave, ma più comunemente la reticolazione della resina viene fatta avvenire a temperatura e pressione ambiente.

Pultrusione

La pultrusione è un processo continuo con caratteristiche compatibili con la produzione in serie di profilati vari a sezione cava, a basso costo e di buona qualità. Il nome deriva dal termine inglese *pultrusion* (*to pull* «tirare» ed *(ex)-trusion* «estrusione»): in questo caso il materiale non viene spinto attraverso la testa come avviene nei processi di estrusione, ma tirato e trasportato attraverso gli stadi successivi della lavorazione, ciascuno dei quali provvede ad impregnare, formare e consolidare il materiale composito. I profili pultrusi sono caratterizzati dall'aver una sezione costante e le fibre orientate prevalentemente in direzione della lunghezza. Nella sua versione per matrici termoindurenti, la più diffusa, l'apparecchiatura preleva i componenti (matrice e rinforzo) per fornire un composito finito, realizzando un ciclo estremamente efficiente in termini di produttività. Le fibre vengono prelevate da un numero di solito molto elevato di rocchetti e fatte convergere, attraverso una serie di pettini che ne uniformano la disposizione, verso un bagno di resina nel quale avviene l'impregnazione. Il fascio di fibre entra quindi in uno stampo riscaldato, costituito da un condotto moderatamente convergente che presenta la forma della sezione del profilo

da produrre, nel quale avviene la reazione di reticolazione della resina. La forza di trascinamento è applicata all'uscita dallo stampo, in quanto il profilo è solido e può essere afferrato da un dispositivo di traino a rulli o a tampone che lo trascina a velocità costante. Se necessario, una sega circolare può tagliare infine il prodotto a misura in corrispondenza della parte terminale della linea di produzione. Oltre alle fibre monodirezionali che costituiscono la maggior parte del rinforzo, prima dell'ingresso nello stampo è possibile aggiungere al profilo in formazione alcuni strati esterni di tessuto, allo scopo di rinforzare il materiale anche in direzioni diverse da quella di traino. Con speciali apparecchiature è anche possibile la tessitura, l'avvolgimento e l'intreccio di fibre direttamente sulla linea di produzione.

Infusione sotto vuoto

Nel processo ad infusione sotto vuoto, il rinforzo viene racchiuso in un contenitore di plastica a tenuta ermetica o in un sacco, in cui viene poi applicato il vuoto pneumatico, il quale, a sua volta, provoca l'ingresso della resina catalizzata che va ad impregnare completamente il rinforzo. La *vacuum infusion* dei materiali compositi è un processo produttivo sempre più usato per ridurre le emissioni di vapori di stirene, per migliorare le qualità del prodotto e per ridurre i costi di manodopera. Le tecnologie più avanzate applicate a questo processo produttivo consistono in tecniche di canalizzazione della resina sofisticate e nell'impiego di resine parzialmente reticolate ad indurimento ritardato. Il risultato finale è la possibilità di poter creare anche prodotti finiti dalla forma complessa e/o di grosse dimensioni.

RTM (Resin Transfer Molding)

Questo processo presenta forti analogie con l'infusione sottovuoto, in quanto in entrambi i casi il materiale di rinforzo (di solito in forma di tessuto) è depositato all'interno di uno stampo che in seguito è sigillato, ma in questo caso si inietta la resina con un flusso di percolazione attraverso gli spazi lasciati liberi dal rinforzo. La resina impregna le fibre e poi reticola: sia la resina che lo stampo sono pre-riscaldati per accelerare il processo di indurimento. Nel caso dello stampaggio RTM lo stampo viene sigillato facendo uso di un controstampo. Gli stampi sono relativamente economici in quanto il processo dà luogo a basse pressioni di spinta ed è possibile produrre parti di forma anche complessa con struttura multistrato ibrida, a sandwich o con inserti metallici. La scelta dell'uno o dell'altro processo è di solito determinata dalle dimensioni del manufatto e dalla serie che

si prevede di produrre. Tali tecnologie permettono un eccellente controllo sulla distribuzione delle fibre con tempi di ciclo molto contenuti se confrontati con quelli richiesti dallo stampaggio in autoclave o dall'avvolgimento. Nel caso dello stampaggio RTM, inoltre, si ottiene una buona finitura superficiale su entrambi i lati. Stampi più duraturi e tecniche di iniezione della resina controllate da software specializzati hanno ampliato il campo di applicazione tipici dei processi produttivi del tipo RTM.

1.4.2. Riciclo dei materiali compositi

Il problema del riciclo dei materiali compositi sta aumentando con la crescita dei campi applicativi e dell'utilizzo dei compositi stessi. Occorre considerare che i manufatti compositi a fine ciclo di vita si presentano come un mix di materiali e sostanze chimiche di non facile separazione e smaltimento.

I compositi termoplastici possono essere riciclati mediante macinazione in piccole particelle. Queste particelle possono essere inserite in un estrusore insieme a dei materiali termoplastici vergini e formati per stampaggio ad iniezione o pressatura. Anche i compositi termoindurenti possono essere riciclati ma, contrariamente ai compositi termoplastici, la frazione del composito costituita dalla resina non può essere riformulata nuovamente mediante riscaldamento. I compositi termoindurenti sono quindi macinati in macchine speciali in cui le fibre di rinforzo sono separate dalla frazione polimerica e da eventuali altri riempitivi. Le fibre possono essere riutilizzate in altre applicazioni di rinforzo; la resina viene invece riutilizzata come riempitivo in molte altre applicazioni. Nel caso, ad esempio del riciclo di imbarcazioni la maggior parte dei materiali è di difficile separazione (in quanto composto da vetroresine, carboresine, polveri da verniciatura). Ad oggi si procede prevalentemente con due modalità di recupero: trattando il composito come materiale da recuperare ai fini di ottenere cemento (caso valido per i compositi in vetroresina) o attraverso trattamenti chimici allo scopo di degradare la frazione polimerica ma non le fibre di rinforzo.

Questo secondo caso è ancora di difficile applicazione sia per i forti problemi di impatto ambientale dei processi di recupero, sia per il costo dell'intervento. Una delle sfide più importanti che i materiali compositi si troveranno ad affrontare nel prossimo futuro non riguarda quindi soltanto i loro sviluppi applicativi, ma anche l'impatto sull'ambiente. Pur essendo il loro indice di sostenibilità ambientale più vantaggioso nella maggior parte delle applicazioni rispetto a quello dei materiali tradizionali, essi presentano problemi di

emissioni nel processo produttivo e limitate possibilità di riciclo a fine vita; la ricerca è quindi costantemente impegnata per fornire nuove soluzioni che garantiscano un maggiore equilibrio tra la loro performance tecnologica e la compatibilità ambientale.

Le fibre di carbonio (CF) sono utilizzate in un numero crescente di settori, come l'automotive, l'aerospaziale, il militare, nelle turbine eoliche, per oggetti legati allo sport e al tempo libero. Oltre il 97% delle CF sono utilizzate come rinforzo in materiali compositi e gran parte di essi (95%) viene elaborato in una matrice plastica per la produzione di *Carbon Fiber Reinforced Composites* (CFRCs). Negli ultimi anni c'è stato un aumento dell'uso di CFRCs e un ulteriore aumento si prevede di raggiungere una domanda di 208.000 tonnellate all'anno nel 2020²⁹. Questo incremento ha provocato un aumento di rifiuti, derivanti sia dai processi di produzione (ritagli di preimpregnati, ritagli e scarti di materiali compositi curati) sia dai prodotti a fine vita (EoL, End of Life). Questa tendenza ha sollevato l'interesse per le tecnologie per il riciclaggio di CFRCs al fine di ottenere un impatto ambientale ed economico positivo. Il percorso da seguire è suggerito dalla direttiva europea riguardante il trattamento a fine vita dei prodotti automobilistici, un settore nel quale i CFRCs trovano uno dei maggiori campi di applicazione. La direttiva 2000/53/CE sulla *End of Life Vehicle* richiede il raggiungimento di obiettivi specifici per lo smaltimento dell'auto, in particolare per le quote relative al primo riutilizzo e riciclo (85% del peso medio per veicolo e per anno) e al recupero (il 95% in peso medio per veicolo all'anno) di ogni componente del veicolo. È quindi importante che, in un approccio progettuale ai materiali, i componenti utilizzati per la produzione di auto abbiano il potenziale per soddisfare questi standard normativi.

In generale i componenti dei materiali compositi sono piuttosto difficili da separare, l'uso di una matrice termoplastica potrebbe in qualche modo consentire il riutilizzo di alcuni dei compositi tramite rimodellamento o la riformulazione, mentre quando la fase continua è termoindurente questa possibilità è totalmente impedita. I principali metodi di riciclaggio applicati ai CFRCs possono essere classificati in tre tipologie: a) riciclaggio meccanico³⁰, b) trattamento termico e c) riciclaggio chimico. Il riciclo meccanico permette il recupero di materiali compositi, senza alcuna separazione dei componenti, attraverso processi meccanici come la triturazione, frantumazione e macinazione: il prodotto in polvere può quindi essere utilizzato in applicazioni di basso valore, principalmente come *filler* o rinforzo particellare³¹. Anche se, tramite riciclaggio meccanico, può essere data una nuova vita al composito, a causa dell'elevato costo di produzione delle fibre di carbonio, un

processo di riciclaggio, in grado di restituire fibre che possono essere riutilizzate nei processi produttivi sembra molto più attraente, in un'ottica cosiddetta *cradle to cradle* (dalla culla alla culla) che chiude virtuosamente il ciclo di vita del materiale. Sia il riciclaggio chimico che quello termico, comportano invece la decomposizione della matrice polimerica, permettono il recupero di fibre di carbonio con buone proprietà meccaniche. I metodi di riciclaggio chimico per i CFRCs si basano sull'applicazione di una soluzione reattiva che è in grado di decomporre la frazione polimerica anche in condizioni blande: questo approccio tuttavia è generalmente caratterizzato da una bassa tollerabilità contro contaminanti, e una bassa scalabilità industriale, presentando inoltre i rischi di un elevato impatto ambientale se vengono impiegati solventi e reagenti pericolosi³². D'altra parte, il riciclo termico è generalmente caratterizzato da un elevato consumo di energia. Inoltre, a seconda delle condizioni applicate, quando si lavora in completa assenza di ossigeno come nella pirolisi, uno strato più o meno uniforme di carbonio pirolitico può depositarsi sulle fibre modificandone l'interazione con la matrice durante il successivo riutilizzo³³. In alternativa, la degradazione termica può verificarsi anche in ambiente ossidante: in questa situazione la frazione termoindurita si decompone in prodotti senza valore³⁴, mentre il processo lascia le fibre pulite da eventuali residui carboniosi, ma con la possibilità di aver creato in superficie gruppi ossidati³⁵.

2. SCOPO DELLA TESI

La richiesta, da parte di settori industriali quali l'aeronautico, l'aerospaziale o automobilistico, di prodotti innovativi sempre più performanti e funzionali sta negli ultimi anni spingendo sempre di più lo sviluppo di nuovi materiali multifunzione. In questo senso i materiali compositi e nano-compositi, unendo al loro interno le prestazioni dei loro componenti, che in alcuni casi possono addirittura agire sinergicamente sviluppando nuove proprietà non appartenenti alle singole fasi isolate, appaiono come una risposta ottimale a esigenze così diverse e complesse. L'introduzione, infatti, di funzionalità aggiuntive su di un materiale di tipo strutturale risulta in molti casi premiante, rendendo ormai lo studio delle funzionalità delle materie prime parte integrante dello sviluppo di prodotto, nell'ottica del cosiddetto *material design*. Il rinforzo di polimeri mediante l'uso di cariche è una pratica ampiamente consolidata nell'industria della lavorazione dei materiali plastici, e recentemente, grazie allo sviluppo delle nanotecnologie, è cresciuto notevolmente l'interesse verso materiali nanostrutturati o nanocompositi ottenibili da cariche aventi dimensioni inferiori ai 100 nm. Un grande numero di articoli di letteratura dimostra come l'uso di nanocariche consenta non solo di migliorare le proprietà meccaniche, ma di aggiungere proprietà funzionali come l'effetto barriera a gas e vapori, stabilità termica, resistenza all'abrasione e all'usura, resistenza alla fiamma, proprietà ottiche, magnetiche ed elettriche ai materiali polimerici, tutte caratteristiche che non appartengono alle singole fasi del nanocomposito, ma che derivano da una premiante azione sinergica di nanocarica e matrice, spesso massimizzata dall'elevata superficie specifica delle cariche nanodimensionali. Alcuni dei tipici nanomateriali attualmente impiegati nel rinforzo di polimeri comprendono nanoparticelle, nanotubi, grafene, silicati lamellari o argille, nanofibre e fullereni.

Alla luce di quanto discusso, in questo lavoro di tesi svolto all'interno del gruppo di ricerca del Prof. Loris Giorgini, in collaborazione con RI-BA Composites s.r.l, che si occupa della manifattura di materiali compositi a base di fibra di carbonio, e del gruppo di ricerca del Prof. Comes Franchini, si sono quindi valutate due tipologie di nanocariche, grafene e *organoclay* (ritardante di fiamma), come modificatori di una matrice epossidica commerciale, ed eventualmente utilizzabili come futura matrice funzionale nella produzione di compositi rinforzati con fibre di carbonio. L'estrema versatilità in fase di produzione delle resine epossidiche fa sì che queste siano fra le matrici termoindurenti più diffuse nella produzione di compositi a rinforzo fibroso. La loro composizione, che spesso

prevede che siano vendute come formulazioni bicomponente costituite da un prepolimero a bassa viscosità e un indurente generalmente di natura basica (spesso amminica) da miscelare al momento, fa anche in modo che questi prodotti commerciali siano ottimi candidati per poter essere modificati tramite aggiunta di una nanocarica.

Il grafene⁸⁻¹⁰ consiste in una struttura piana di atomi di carbonio disposti in un reticolo esagonale a nido d'ape, in cui ogni atomo di carbonio è ibridizzato sp^2 e possiede un orbitale p_z che contribuisce alla formazione di una nuvola elettronica delocalizzata. Valse il premio Nobel per la fisica ai ricercatori Novoselov e Geim nel 2010, negli ultimi anni è stato oggetto di numerosissimi studi e pubblicazioni in molti ambiti grazie alla sue formidabili proprietà meccaniche¹¹, termiche¹², elettriche¹³ nonché per la sua elevata impermeabilità ai gas¹⁴. Viste le eccezionali prestazioni che questo materiale riesce a garantire, capitali sempre maggiori vengono investiti per cercare di ampliare la ricerca di base in questo ambito e contemporaneamente di tradurre questi risultati dal banco di laboratorio ad applicazioni commerciali. Quando utilizzate per la modifica di resine epossidiche per la produzione di materiali compositi queste possono non solo migliorare drasticamente le proprietà di tenacità e rigidità della matrice, ma anche impartire funzionalità aggiuntive come migliorate proprietà barriera, una conducibilità termica migliore che aiuta ad allontanare il calore durante la fase di reticolazione e, in quantità adeguate, può impartire alla resina, normalmente un materiale isolante, una conducibilità elettrica.

I nanocompositi basati su silicati lamellari o argille appartenenti alla famiglia strutturale dei fillosilicati, sono stati studiati estesamente e da più tempo, perché facilmente reperibili e di basso costo. Quando usati come rinforzo di matrici polimeriche, essi portano a notevoli miglioramenti rispetto ai compositi tradizionali sia dal punto di vista delle proprietà meccaniche, sia dal punto di vista delle proprietà funzionali, cioè delle proprietà ottiche, di barriera, ecc. Di particolare interesse sono gli studi³⁶⁻⁴⁰ condotti sulla combustione di nanocompositi polimerici contenenti silicati lamellari, spesso bentoniti modificate, sia a struttura intercalata che completamente esfoliata con molecole organiche (*organoclay*) che mostrano un miglioramento delle proprietà alla fiamma notevole rispetto agli stessi polimeri vergini. Negli ultimi anni l'uso di alcuni tradizionali agenti ritardanti di fiamma alogenati ha infatti subito delle limitazioni in quanto possibili fonti di diossine alogenate o dibenzofurani, composti estremamente tossici. Il problema ecologico, associato alla bassa efficienza in termini di percentuali di utilizzo dei sistemi inorganici tradizionali basati su

$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ha quindi spinto verso la ricerca di nuovi sistemi ritardanti di fiamma basati su nanocompositi silico-lamellari. Viste le innumerevoli applicazioni, anche in ambito domestico, delle resine epossidiche sarebbe estremamente utile poter migliorare le proprietà alla fiamma di questi materiali, magari con una carica inorganica biocompatibile, economica e che possa anche migliorare le proprietà meccaniche di partenza del materiale o introdurre eventuali proprietà aggiuntive.

Le nanocariche oggetto dello studio possono potenzialmente essere disperse in uno o in entrambi i componenti commerciali della resina epossidica oggetto del presente lavoro, ElanTech EC157/W61 gentilmente fornita da ELANTAS Italia s.r.l., resina attualmente impiegata industrialmente in tecniche di lavorazione per infusione. Tali componenti possiedono viscosità e densità differenti, come riportato in **Tabella 3**.

Tabella 3. Alcune caratteristiche dei componenti della resina epossidica commerciale utilizzata

Acronimo	Componente Resina	Ruolo	Viscosità a 25°C (mPa·s)	Densità a 25°C (g/ml)
R	EC157	Resina epossidica	500 - 600	1,14 - 1,16
I	W61	Indurente	5 - 15	0,94 - 0,96

Nel caso dei nanocompositi con grafene saranno valutate e studiate diverse metodologie e tecniche di dispersione che permettano di avere un impatto positivo sulle proprietà termo-meccaniche della resina. L'intento è quello di mettere a punto un materiale, contenente una quantità minima di grafene, che garantisca migliori prestazioni, relativamente a parametri critici della produzione di un composito come l'*interlaminar shear strength* (ILSS). Oltre a migliorare come ormai ben noto le proprietà della resina, la presenza di grafene, dovrebbe garantire una ottima affinità anche con le fibre di carbonio, essendo intrinsecamente simili. La difficoltà principale sarà quella di ottenere delle dispersioni stabili di grafene in resina con una minor presenza di aggregati grafatici, in modo da massimizzare l'effetto di rinforzo. I materiali ottenuti saranno caratterizzati mediante prove meccaniche e di analisi termica.

Nel caso dei nanocompositi con rinforzo silico-lamellare, saranno valutate due *organoclay*, ottenute mediante intercalazione di due cationi organici in bentonite, e fornite dal gruppo di ricerca del prof. Comes Franchini. Le formulazioni ottenute saranno confrontate con il comportamento della resina bianca e con la resina addizionata con bentonite non modificata in termini di proprietà termo-meccaniche e di risposta alla fiamma. In una prima fase saranno valutate diverse modalità e tecniche di dispersione, atte a ottenere una

dispersione effettivamente nanometrica della carica inorganica. Il comportamento alla fiamma sarà indagato tramite prove cono-calorimetriche.

La stessa resina epossidica commerciale impiegata come matrice per nanocompositi rinforzati con grafene e funzionalizzati con organoclay, sarà utilizzata anche per la preparazione di compositi rinforzati con fibre di carbonio corte (*chopped*) riciclate, all'interno di un progetto in collaborazione con RI-BA Composites s.r.l. e Curti s.p.a. Poiché ormai i materiali compositi trovano applicazione in un numero di campi sempre maggiore, questo enorme sviluppo lascia però ancora irrisolta la questione legata al loro smaltimento. Essendo infatti composti da almeno due fasi eterogenee intimamente interconnesse, una matrice, generalmente una resina termoindurente, e un rinforzo spesso di natura fibrosa, è praticamente impossibile separare le due fasi a fine vita, a meno di non ricorrere a trattamenti chimici estremi. A questo proposito, la pirolisi appare come un processo molto attraente nel riciclaggio di compositi, permettendo il recupero di fibre di carbonio ad alto valore aggiunto che possono essere reintrodotte nei processi produttivi.

Il presente lavoro si propone quindi di riutilizzare le fibre recuperate da compositi che rappresentano scarti di lavorazione di RI-BA Composites s.r.l.; a seguito di trattamento in un impianto pilota di pirolisi progettato e costruito da Curti s.p.a. queste fibre opportunamente trattate e ridotte in lunghezza sono state impiegate per la produzione di compositi a fibra corta ancora una volta basati sullo stesso sistema epossidico già utilizzato per la produzione di nanocompositi. I compositi saranno caratterizzati e confrontati con analoghi materiali ottenuti con fibra vergine al fine di valutare l'idoneità delle fibre di recupero ad essere utilizzate per rientrare nel ciclo produttivo dei materiali compositi.

3. RISULTATI E DISCUSSIONI

3.1. Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi a matrice epossidica contenenti grafene

Il grafene per le sue eccezionali proprietà, si è subito guadagnato un posto in prima fila nella produzione di nuovi materiali nanocompositi. I numerosi recenti lavori⁴¹⁻⁴⁵ riguardanti, in particolare, il rinforzo di resine epossidiche con grafene o suoi derivati, dimostrano quanto sia promettente e nello stesso tempo complicata questa tematica di ricerca. Affinché il grafene possa agire come rinforzo di una matrice epossidica, i singoli foglietti dovrebbero essere ben separati ed omogeneamente dispersi nella fase continua del composito. Per questo motivo risulta di fondamentale importanza trovare una metodologia adeguata per disperdere il grafene nella matrice. Nonostante il precursore epossidico sia liquido, la sua viscosità potrebbe ostacolare la dispersione diretta del grafene nella resina. In precedenti lavori di Tesi svolti presso lo stesso gruppo di ricerca, l'idea di utilizzare come mezzo disperdente l'indurente (generalmente di natura amminica), meno denso e poco viscoso, è stata prima affrontata poi abbandonata per via della forte basicità, che in presenza anche della sola umidità dell'aria promuove reazioni di carbonatazione con conseguente formazione di sali che provocano un invecchiamento veloce di questo componente e una *shelf life* estremamente ridotta. Al fine di ottenere sospensioni omogenee e con minor numero di aggregati multistrato un ulteriore fattore importante è la qualità del grafene di partenza, che spesso deve essere stabilizzato con tensioattivi. In un precedente lavoro di tesi sono state impiegate dispersioni di G e GO nella resina partendo da sospensioni ottenute in solventi mediante sonicazione in bagno ad ultrasuoni e agitazione per tempi lunghi, fino a settimane. Nel caso del GO sono stati ottenuti buoni risultati in termini di esfoliazione e miglioramento delle proprietà meccaniche, mentre per il G le soluzioni risultavano poco stabili anche dopo settimane di sonicazione. E' stato inoltre osservato come il grafene non avesse grande affinità nei confronti del solvente *carrier* e questo fatto sembrava pregiudicare il comportamento finale della resina. È risultato quindi interessante valutare altre metodologie di dispersione delle nanocariche che possano valorizzare l'effetto di rinforzo del grafene. Si è deciso di procedere iniziando a disperdere il grafene direttamente nella resina e in soluzioni resina:solvente in rapporto 1:1. La dispersione del grafene direttamente in resina è stata presto abbandonata. La viscosità della resina, seppur non eccessivamente elevata, non consente una buona dispersione del grafene mediante trattamento agli ultrasuoni. La propagazione delle onde

sonore responsabili dei fenomeni di cavitazione è infatti in gran parte attenuata dal mezzo disperdente e per questo motivo si è proceduto aggiungendo una limitata quantità di solvente per diminuire la viscosità del mezzo. Tra i vari solventi utilizzabili, la dimetilformamide (DMF) o N-Metil-2-pirrolidone (NMP) disperdono entrambi molto bene sia l'ossido di grafene che il grafene, ma presentano punti di ebollizione elevati (153°C e 202°C rispettivamente) che non ne permettono l'allontanamento dall'ambiente di reazione. Fra i solventi riportati in letteratura sono stati preferiti il THF e l'acetone, poiché sono inerti nei confronti dei gruppi epossidici del prepolimero EC157 ed inoltre hanno punti di ebollizione di 66°C e di 56 °C rispettivamente, tali per cui la loro rimozione, una volta miscelati all'interno della resina, risulta facile. Nonostante questo, sia il THF che l'acetone non sono i solventi ottimali, in termini di solubilità e di concentrazione di massima raggiungibile, per la dispersione del grafene.

Per facilitare la dispersione e diminuire i tempi di sonicazione è stata impiegata una sonicazione diretta mediante *Tip sonicator* che risulta decisamente più efficiente rispetto al bagno ad ultrasuoni.

Sono state quindi preparate resine contenenti lo 0,05% e lo 0.025% in peso di grafene, rispettivamente pari a 500ppm (**G500**) e 250ppm (**G250**), calcolato rispetto alla formulazione della resina finale (vale a dire resina con indurente). La quantità di grafene è stata scelta sulla base di risultati precedenti che dimostravano come queste fossero le quantità minime utilizzabili al fine di ottenere un aumento delle prestazioni della resina, e facendo riferimento anche lavori di letteratura⁴¹⁻⁴⁵. Al fine di poter commercializzare eventuali formulati in forma di sospensione di G sufficientemente stabili nel tempo, e visti i costi elevati del grafene, il tentativo di minimizzarne il quantitativo utilizzato rappresenta comunque un valore aggiunto. Sono stati quindi effettuati alcuni tentativi di dispersione del grafene nel prepolimero R sottoponendo la sospensione ottenuta a centrifugazione per rimuovere eventuali aggregati macroscopici. Per i campioni prodotti a partire da dispersioni in cui G è stato introdotto in una miscela di prepolimero:solvente=1:1, è stato necessario anche eliminare completamente il solvente di trasporto dal prepolimero EC157 mediante rotavapor e pompa ad alto vuoto, prima di poter proseguire con la miscelazione dell'indurente, la formatura e la cottura delle diverse formulazioni. La scelta di aggiungere la polvere di grafene ad una miscela polimero solvente è stata dettata da precedenti risultati che avevano dimostrato come la scarsa affinità di G nei confronti dei solventi utilizzabili (THF e Acetone), troppo idrofili, pregiudicava la sua ottimale dispersione quando

trasportato nella resina. Si vuole quindi studiare come una miscela di solvente e polimero possa mitigare il carattere più idrofilico del solvente ed eventualmente fornire una dispersione migliore di G nella matrice polimerica. Le dispersioni sono state ottenute a diversi tempi di sonicazione e potenza del *Tip sonicator*. Durante il trattamento agli ultrasuoni si è reso necessario tenere le miscele in bagno di ghiaccio la soluzione per evitare un eccessivo surriscaldamento e l'innescò di reazioni indesiderate di termo-ossidazione e/o parziale reticolazione. I campioni preparati sono riassunti in **Tabella 4** con le relative sigle e i trattamenti subiti. Per ogni campione è indicato il contenuto di grafene (Gx) in resina, se aggiunto tramite veicolazione con solvente (v.), senza o con centrifugazione (c.) e per i tempi (h) e le potenze massime di sonicazione (%) specificati.

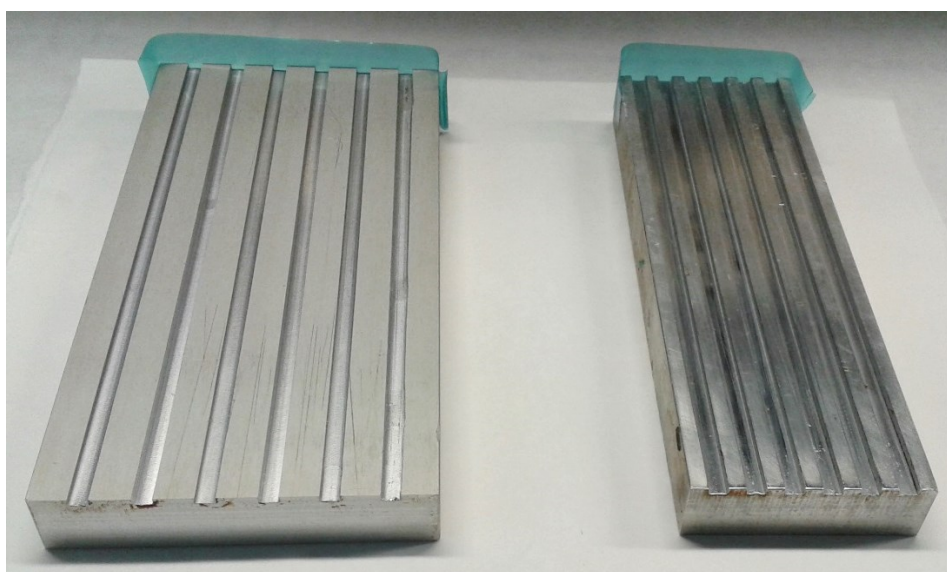
Tabella 4. Tabella riassuntiva dei campioni di resina preparati.

CAMPIONI	VEICOLAZIONE	CENTRIFUGAZIONE	TEMPO DI SONICAZIONE	POTENZA
G-0	NO	NO		
G250 v.c. son. 2h. 50%	SI (R:THF 1:1)	SI	2 ore	50%
G250 v.c. son.3.5h 80%	SI (R:THF 1:1)	SI	3,5 ore	80%
G500 c. son. 30 min. 50%	NO	SI	30 minuti	50%
G500 v.c. son. 2 h. 50%	SI (R:THF 1:1)	SI	2 ore	50%
G500 v.c. son.3.5h 80%	SI (R:THF 1:1)	SI	3,5 ore	80%
G500 v. son. 6h. 80%	SI (R:Acetone 1:1)	NO	6 ore	80%
G500 v.c. son. 6h. 80%	SI (R:Acetone 1:1)	SI	6 ore	80%

Per poter valutare le proprietà termomeccaniche di una resina epossidica industriale additivata con grafene è stato necessario adattare la produzione di tale resina alla scala di laboratorio. Infatti, le formulazioni commerciali sono ottimizzate per applicazioni industriali automatizzate, e le schede tecniche che le accompagnano riportano indicazioni applicabili a strumentazioni e volumi utilizzati non compatibili con le apparecchiature da banco e con la necessità di effettuare numerosi screening di diverse formulazioni e di diversi contenuti di G. E' stato quindi necessario adattare la procedura di preparazione della resina, partendo dalle indicazioni della scheda tecnica (vedi **Allegato 1**), in modo da ottenere campioni significativi anche nelle condizioni sperimentali attuabili presso un laboratorio di ricerca, ma comunque significativamente riconducibile a quella applicabile industrialmente.

Per prima cosa, non sono stati utilizzati stampi chiusi per iniezione sotto pressione, ma sono stati realizzati due stampi in alluminio aventi sei corsie aperte all'estremità per facilitare la rimozione della resina una volta reticolata e come visibile in **Figura 9**, esse sono chiuse ogni volta mediante nastro adesivo per alte temperature al fine di evitare perdita di resina quando ancora in fase liquida pre-cura. Ogni corsia misura 200mmx50mmx20mm, per un volume totale di 2.0 ml a corsia; tutto ciò ha permesso la cottura nelle medesime condizioni di più formulazioni contemporaneamente.

Figura 9. Stampi per la preparazione dei provini.



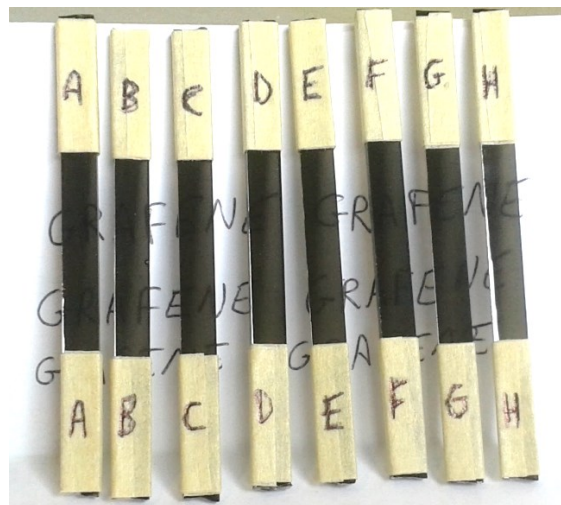
Lo stampo in questione è stato trattato, mediamente ogni due o tre volte con un agente distaccante (Chemlease PMR90), per consentire il distacco dalla superficie metallica delle resine al termine del ciclo di cura senza provocare danni al formulato. Il ciclo di cura è stato eseguito in una muffola programmabile seguendo sempre il ciclo consigliato nella scheda tecnica: isoterma a 40°C per 24h, rampa a 10 °C/h a 120°C per un totale di 8h e isoterma a 120°C per ulteriori 6h (totale ciclo di cura 38 h). E' importante che durante la fase di reticolazione non ci sia inclusione di bolle d'aria, che comprometterebbero le proprietà meccaniche della resina stessa. Da notare che le metodologie di sonicazione diretta eseguite col *tip sonicator* agiscono efficacemente anche come metodo di degassaggio, senza necessità di ulteriori trattamenti da effettuare sui due componenti affinché la resina risulti esente da bolle. Inoltre, quando si utilizza un solvente carrier, la fase di rimozione di tale solvente, che è condotta sotto alto vuoto finale, è un ulteriore passaggio che garantisce l'allontanamento efficace di eventuali gas disciolti residui a seguito della sonicazione. Quando la resina, che è il componente più viscoso, è trattata

come descritto in precedenza (sonicazione e alto vuoto), il materiale finito non presenta difetti o inclusioni di aria anche se l'indurente non ha subito nessun trattamento analogo. Anche la fase di miscelazione dei componenti, prepolimero e indurente, prima della formatura in stampo, risulta essere un fattore critico per ottenere buoni campioni, poiché un mescolamento blando può compromettere l'omogeneità della reazione di reticolazione e quindi alterare notevolmente le proprietà finali del materiale, portando in alcuni casi a materiali "appiccicosi" e non del tutto curati.

3.1.1. Caratterizzazione termomeccanica dei nanocompositi

Le resine epossidiche, al termine del ciclo di cura sono state caratterizzate per determinare le proprietà meccaniche e termomeccaniche e verificare eventuali effetti dovuti all'aggiunta di grafene. Tutte le resine analizzate si presentano ben reticolate, con un colore che varia dall'ambrato, per la resina non contenente grafene, a colori sempre più scuri tendenti al nero all'aumentare del contenuto di G. Nonostante il colore molto scuro, la resina non perde del tutto la trasparenza, come mostrato in **Figura 10**.

Figura 10. Provini prove di trazione di un campione contenente 500ppm di Grafene



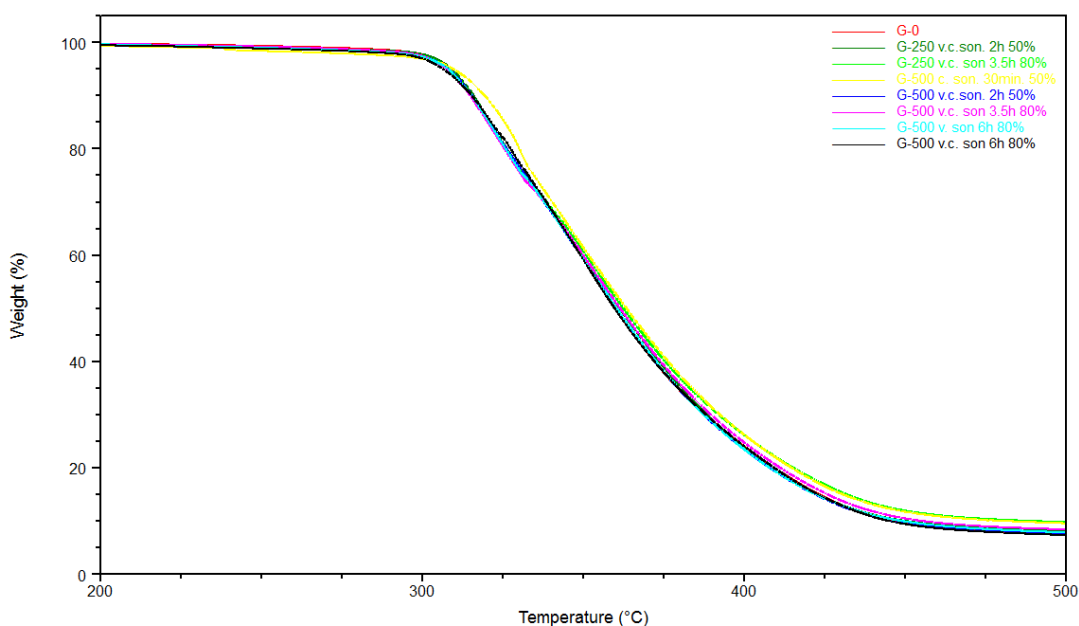
Analisi termica

La caratterizzazione delle proprietà termiche dei polimeri termoindurenti è molto importante per ottenere informazioni utili per cercare di ottimizzare il ciclo di cottura delle resine stesse e per valutarne l'ambito di impiego.

La resina tal quale G0 è stata quindi sottoposta ad analisi termogravimetrica (TGA) per valutare la sua stabilità termica. Analogamente anche le resine contenenti grafene sono

state analizzate nelle stesse condizioni per valutare l'effetto dell'aggiunta di nanocariche. Le misure sono state effettuate riscaldando i campioni in azoto da temperatura ambiente fino a 600°C ad una velocità di 20°C/min; **Figura 11.** mostra alcuni dei termogrammi ottenuti: in tutte le resine, indipendentemente dall'aggiunta di G, si osserva una perdita di peso massiva a partire da circa 320°C, attribuibile alla termo-degradazione della resina che porta ad un residuo fisso a 600°C di entità trascurabile. Anche se a 600 °C il grafene non subisce perdite di peso rilevanti, le ridottissime quantità presenti nella resina (ppm), non permettono di utilizzare la TGA come tecnica di indagine per la stima della quantità di grafene realmente presente nella matrice.

Figura 11. Curve termogrammetriche delle resine epossidiche additivate con G nell'intervallo di temperature 200/500°C: **G250v.c. son. 2h 50%**, **G250v.c. son.3.5h 80%**, **G500c. son 30min.50%**, **G500v.c. son. 2h 50%**, **G500v.c son. 3.5h 80%**, **G500v. son 6h 80%**, **G500v.c. son 6h 80%**. A scopo di confronto viene riportato anche il termogramma della resina non additivata, **G0**.



L'analisi termo-gravimetrica fornisce il limite massimo di utilizzo per questo tipo di materiali in termini di temperatura; è importante conoscere questo parametro prima di procedere con eventuali ulteriori indagini termiche. Tale limite può essere calcolato secondo diversi approcci: per esempio in alcuni casi viene fornita la temperatura a cui il campione perde il 5% del proprio peso iniziale ($T_{5\%}$). In alternativa, si può considerare la temperatura a cui si raggiunge la massima velocità di degradazione ($T_{\max \text{ deg}}$ ottenibile dalla derivata prima della curva di perdita di peso). In **Tabella 5** sono riportati entrambi i valori per i quali non si osservano variazioni sostanziali passando dalla resina bianca **G0** ai nanocompositi, a prescindere dalle modalità preparative.

Tabella 5. Valori analisi termiche

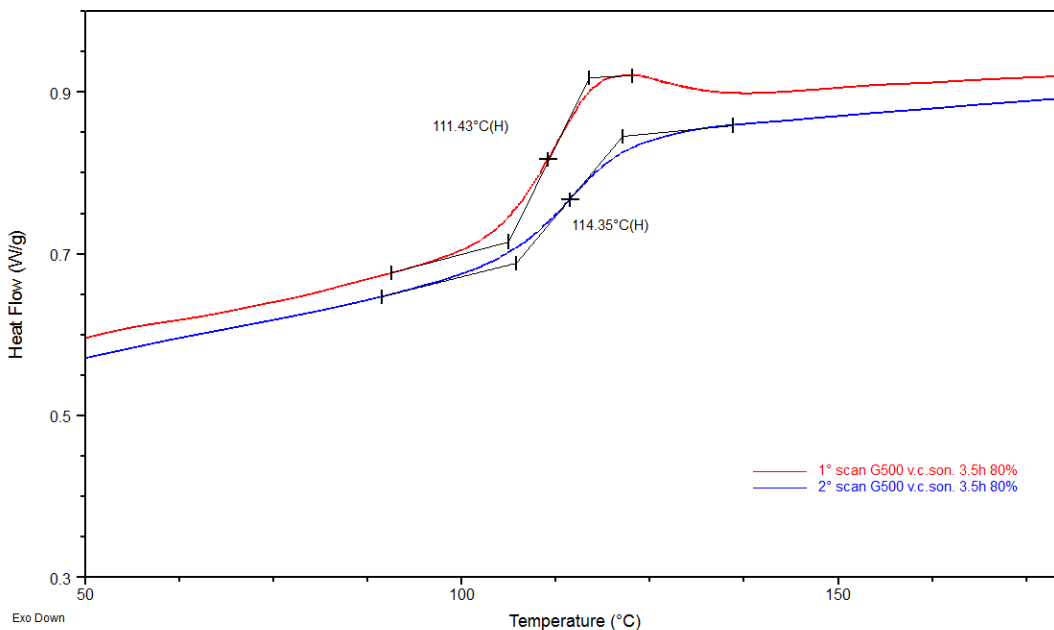
CAMPIONE	T _{5%} (°C) ^{a)}	T _{max deg} (°C) ^{a)}	T _α (°C) ^{b)}
G-0	306	329	125
G250 v.c. son. 2h. 50%	308	322	126
G250 v.c. son.3.5h 80%	309	322	128
G500 c. son. 30 min. 50%	310	330	122
G500 v.c. son. 2 h. 50%	308	321	125
G500 v.c. son.3.5h 80%	308	324	127
G500 v. son. 6h. 80%	308	323	125
G500 v.c. son. 6h. 80%	308	320	128

a) Determinata mediante TGA 20°C/min in azoto.

b) Determinata mediante DMA.

Tutte le resine ottenute sono state analizzate anche tramite Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC): ogni campione è stato sottoposto a due scansioni consecutive, da 0 a 200°C, intervallate da un raffreddamento a velocità controllata. Tali analisi sono state effettuate fino a 200°C poiché, come detto in precedenza, le resine non mostrano perdite di peso al di sotto di 300°C

Figura 12. Termogramma DSC del campione G500 v.c. son. 3.5 h 80%: determinazione della T_g e differenze tra la prima (→) e la seconda (←) scansione.



Oltre alla possibilità di determinare le principali transizioni termiche che caratterizzano la resina in questione, la DSC è anche in grado di fornire informazioni sulla completezza o meno della reazione di cura. Come riportato in **Figura 12** per il campione **G500 v.c. son. 3.5 h 80%** considerato rappresentativo del comportamento degli analoghi nanocompositi, la prima scansione (curva rossa) mostra solo una transizione termica a gradino, di secondo

grado, attribuibile alla transizione vetrosa (T_g) della resina. Questa transizione è seguita, con parziale sovrapposizione, da una leggera transizione endoterma. Non si osservano invece transizioni esotermiche riconducibili alla reazione di cura che, prevedendo l'apertura di un anello epossidico, è caratterizzata da un forte carattere esotermico. Questo particolare è dunque indice di una resina ben curata e completamente reticolata. In **Figura 12**, il termogramma relativo alla seconda scansione (curva blu) effettuata sul medesimo campione mostra la sola presenza della transizione vetrosa: mentre l'inizio di tale transizione coincide con quello della prima scansione, la forma della transizione appare diversa nella parte terminale dove non è presente il fenomeno endotermico precedentemente osservato. Questo fenomeno, presente solo in prima scansione, è da attribuirsi alla presenza di un rilassamento entalpico associato al cosiddetto invecchiamento fisico che dipende fortemente dalla storia termica del campione. Tale fenomeno avviene generalmente quando il materiale viene "congelato" allo stato vetroso in situazioni lontane dall'equilibrio termodinamico, come può succedere per esempio durante la cura della resina, quando si giunge al fenomeno della vetrificazione. La presenza del rilassamento entalpico inficia la corretta determinazione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) e solo una rimozione di tale rilassamento tramite applicazione di calore che permetta alle macromolecole di recuperare una conformazione energeticamente più favorita permette una misura più accurata della temperatura di transizione vetrosa durante la seconda scansione. Non vengono riportate quindi le T_g calcolate tramite DSC poiché i valori sono in molti casi affetti dalla presenza del fenomeno dell'invecchiamento fisico e quando calcolati durante la seconda scansione potrebbero essere modificati dalla eventuale "post-cura" applicata durante il primo scan.

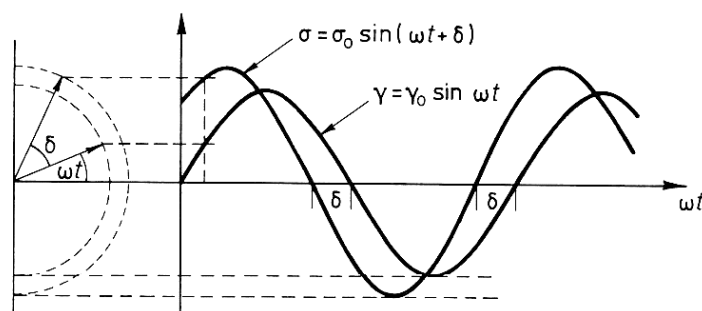
L'analisi DSC ha confermato comunque per tutte le resine la mancanza di una esoterma di reazione, sintomo del raggiungimento di un buon grado di cura. In alcuni casi si è però riscontrato un leggero incremento di T_g fra la prima e la seconda scansione: questo fenomeno può essere causato dalla post-cura imposta durante la prima scansione DSC che, portando il campione fino a 200°C, consente la reticolazione di quelle poche funzionalità che non avevano reagito durante il ciclo di cura principale perché bloccate al raggiungimento della vetrificazione del sistema. In una situazione di cura elevata, anche la reazione di poche funzionalità aggiuntive può incrementare notevolmente la rigidità del sistema (aumento di T_g), mentre la sensibilità dello strumento DSC, benché elevata, non è in grado di registrare l'esigua evoluzione di calore accompagnata a tale fenomeno.

Analisi dinamico meccanica

Poiché la determinazione tramite DSC della T_g delle resine e dei materiali compositi in generale, presenta dei problemi legati alla presenza di rilassamenti entalpici di diversa entità, eventuali fenomeni di post-cura o a transizioni termiche poco marcate, tutte le resine sono state analizzate tramite Analisi Dinamico Meccanica (DMA) per poter misurare il valore di questo importante parametro. Le misure dinamico meccaniche permettono di determinare con precisione la T_g del polimero, ed inoltre permettono di osservare eventuali ulteriori transizioni che, dato il basso calore in gioco, non sono rivelabili mediante tecniche come l'analisi calorimetrica.

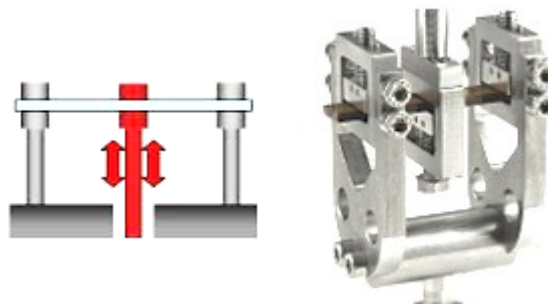
Nell'analisi Dinamico-Meccanica si misura la risposta di un materiale, generalmente di natura macromolecolare, quando esso viene sottoposto ad una sollecitazione meccanica oscillatoria sinusoidale. In queste condizioni un materiale perfettamente elastico risponde a tale stimolo deformandosi perfettamente in fase con il periodo della sollecitazione meccanica applicata. In un materiale viscoelastico invece la deformazione avviene sempre con andamento sinusoidale, ma si presenta con determinato ritardo rispetto alla sollecitazione e con un certo smorzamento. La misura di questo ritardo e di eventuali smorzamenti permette all'analizzatore dinamico-meccanico di interpretare la risposta del materiale ad una sollecitazione oscillatoria in termini di componente elastica (Conservativa) e viscosa (Dissipativa) del suo comportamento. La prima indica la rigidità del materiale (Modulo Conservativo E'), mentre la seconda indica la tendenza del materiale a dissipare energia sotto forma di calore (Modulo Dissipativo E''). In particolare lo strumento mostra come l'andamento della tangente dell'angolo di sfasamento ($\tan \delta$), che indica il rapporto E''/E' ed è detto anche fattore di dissipazione, in quanto è una misura della frizione interna. L'angolo δ è definito come l'angolo di sfasatura (tra 0° e 90°) tra sforzo e deformazione (vedi **Figura 13**).

Figura 13. Rappresentazione grafica dell'angolo δ come differenza dell'andamento sinusoidale dello sforzo e della risposta del materiale.



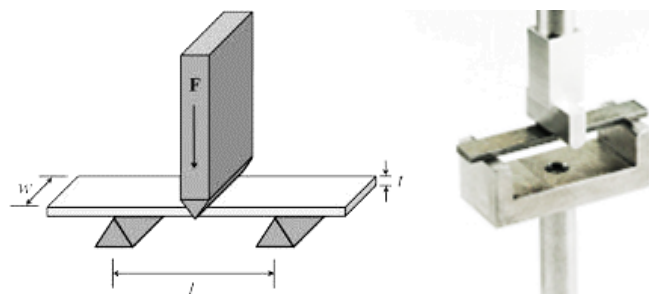
Le misure dinamico-meccaniche possono essere condotte in diverse modalità, ma per la determinazione di campioni rigidi e reticolati come le resine epossidiche in esame o più in generale di materiali compositi le geometrie più indicate sono la *dual cantilever* (doppia leva) e la *three point bending* (flessione a tre punti). La geometria *dual cantilever* prevede lo studio di un campione, in forma di sbarretta avente un asse predominante, fissato sia lateralmente che al centro con delle morse. L'aggraffaggio centrale mobile è collegato al motore che quindi impartisce sollecitazioni al campione sia spingendolo che tirandolo, come si nota in **Figura 14**.

Figura 14. Dual Cantilever: rappresentazione della geometria di sollecitazione del campione e di un portacampione commerciale GABO QUALIMETER.



D'altro canto invece la geometria *three point bending* (**Figura 15**) non presenta veri e propri afferraggi del campione, ma solo dei punti di appoggio puntiformi (delle lame), dimodoché il materiale non abbia nessun tipo di vincolo rispetto allo strumento. La lama al centro viene appoggiata sul campione applicando uno sforzo statico fisso che ne garantisce il posizionamento stabile. La lama è quindi in grado di applicare un ulteriore sforzo, cosiddetto dinamico, con andamento sinusoidale. Nel presente lavoro l'analisi DMA è stata condotta in modalità *three point bending*.

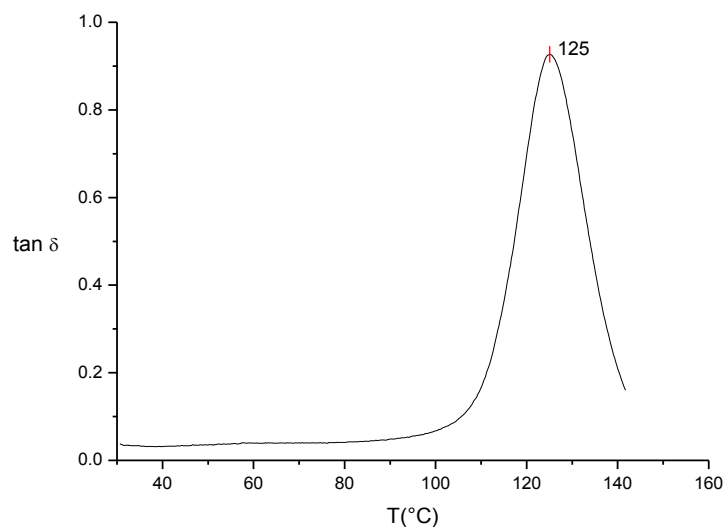
Figura 15. Three point bending: rappresentazione della geometria di sollecitazione del campione e di un portacampione commerciale GABO QUALIMETER.



Quando un polimero viene sottoposto ad analisi dinamico meccanica, in corrispondenza di ogni fenomeno di rilassamento, ovvero di dissipazione di energia meccanica, E'' e $\tan \delta$ mostrano un massimo, mentre il modulo elastico di immagazzinamento E' subisce una

variazione ‘a scalino’ più o meno brusca. Generalmente le transizioni sono indicate con una sequenza di lettere greche che partono dalla transizione più intensa e generalmente a temperatura maggiore (transizione α), che nel caso dei materiali polimerici amorfi è attribuita alla transizione vetrosa. La temperatura della transizione α è definita come massimo del picco di $\tan \delta$. In **Figura 16** è riportato a titolo di esempio lo spettro DMA della campione **G500 v.c. son. 3.5 h 80%**. È possibile osservare la presenza di una sola transizione di alta intensità a 125 °C.

Figura 16. Spettro DMA di **G500 v.c. son. 3.5 h 80%**



Le misure dinamico-meccaniche sono state eseguite nel range di temperatura tra i 30 °C e i 150°C al fine di individuare la T_g dei nanocompositi analizzati. In **Tabella 5** sono elencati i valori di T_g , misurata al massimo del picco di $\tan \delta$.

Dai dati delle analisi termiche condotte sui campioni (**Tabella 5**), si nota che l'aggiunta di Grafene in quantità pari a 250 e 500ppm non determina variazioni significative della transizione vetrosa della resina. Non si hanno grandi influenze dovute al solvente di diluizione utilizzato e, stranamente, non si ha nessun effetto sostanziale nemmeno in caso di rimozione degli eventuali residui non disaggregati tramite centrifugazione, residui che potrebbero agire da eventuali plastificanti interni potenzialmente abbassando T_g . Da notare però che nel confronto fra **G500v. son. 6h 80%** con **G500v.c. son. 6h 80%**, dove i campioni sono trattati nelle condizioni più estreme (massimo tempo e potenza di sonicazione) e l'unico parametro che varia è la presenza o meno del trattamento di centrifugazione della sospensione, l'applicazione di quest'ultimo porta ad un leggero incremento di T_g (125°C senza centrifuga, 128°C con centrifuga). Occorre notare che la

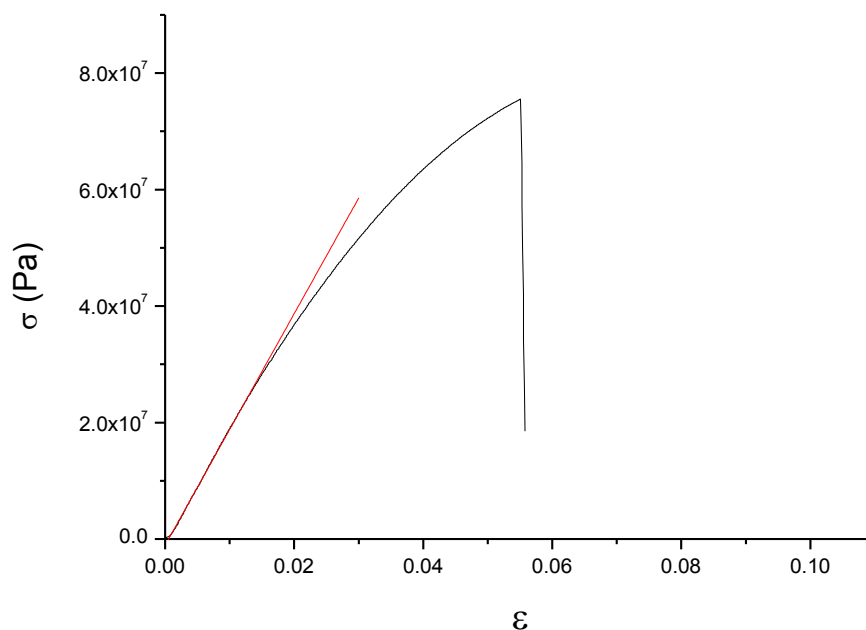
fase di centrifuga porta alla produzione di una dispersione dal titolo non noto, ma sicuramente inferiore a quello nominale. Il confronto dei due campioni porta quindi a osservare che la rimozione degli aggregati non sospesi provoca effettivamente un miglioramento nelle prestazioni del materiale, ma evidentemente le condizioni applicate non sono sufficienti a sospendere quantità significative di grafene nel prepolimero e quando la fase di centrifuga rimuove la frazione non ben sospesa, la concentrazione di grafene scende così tanto da non essere più significativamente efficace. Ricordiamo infatti che stiamo trattando concentrazioni di poche centinaia di ppm, il cui valore ottimale può fortemente dipendere anche dalla specifica qualità della materia prima. Questa interpretazione è supportata dai dati relativi a **G500v.c. son. 3.5h 80%** e **G250v.c. son. 3.5h 80%**, dove, benché i tempi di sonicazione siano minori, l'elevata potenza di sonicazione sembra aver permesso di trasferire in sospensione quantità di grafene pressoché comparabili a prescindere dall'alimentazione iniziale. In questo caso è anche stato utilizzato un solvente di diluizione diverso, che può aver modificato l'entità della sospensione di G nella resina. Trattamenti di sonicazione effettuati a minore potenza portano invece ad un effetto praticamente nullo, mentre la dispersione della nanocarica effettuata senza l'ausilio del solvente, a prescindere dal tipo di solvente, porta addirittura ad avere effetti peggiorativi sulla transizione vetrosa. Vale inoltre la pena di ricordare che la scarsa influenza del grafene, in particolare sulla mobilità delle catene polimeriche del nanocomposito, può essere in parte dovuta alla mancanza di funzionalità superficiali idrofile che garantiscono una buona interazione dei foglietti stessi con i componenti della resina aumentandone T_g . La presenza di tali gruppi funzionali, come nell'Ossido di Grafene, può portare, nel migliore dei casi, a veri e propri legami chimici con la matrice epossidica che viene curata in loro presenza entrando a far parte del processo di reticolazione. Il grafene invece non presenta difettosità superficiali del genere ed è quindi molto più difficile da disperdere soprattutto in matrici polari come le resine epossidiche. Ulteriori fattori che potrebbero aver influenzato la scarsa interazione del grafene con la resina possono essere legati alla qualità e alla modalità di esfoliazione di G utilizzato e al metodo di dispersione diretto o semi-diretto utilizzato. In questo lavoro, infatti, è stato impiegato un grafene fornito dallo stesso produttore di quello utilizzato nei precedenti lavori, ma che stavolta è stato ottenuto con l'ausilio di nuovi tensioattivi per il processo di esfoliazione. L'utilizzo di un solvente permette l'indebolimento della forza coesiva di Van der Waals tra i piani di grafite, mentre la presenza di un tensioattivo, che interagisce con la superficie del grafene, evita la riaggregazione dei piani. Nel nostro caso, è possibile che

il tensioattivo utilizzato non abbia fornito una separazione efficace dei foglietti di grafene. Infine il metodo di dispersione utilizzato è del tutto differente da quelli riportati in letteratura, dove il grafene è prima disperso in solvente e poi aggiunto nelle resina e l'alterazione di questa sequenza può avere modificato l'efficacia della dispersione dei foglietti nella matrice prepolimerica. I risultati ottenuti lasciano quindi intendere che la dispersione del grafene non sia stata efficace come nei casi precedenti, quando i foglietti venivano sonicati nel solvente carrier prima di essere aggiunti alla matrice. Benché infatti la sospensione appaia stabile all'occhio, non è possibile in alcun modo valutare l'effettiva bontà della dispersione dei foglietti di grafene un volta che questi sono stati introdotto all'interno della resina.

Prove meccaniche di trazione

Poiché queste resine sono utilizzate principalmente nell'ambito della produzione di materiali compositi rinforzati a fibra lunga, è importante poter misurare le proprietà meccaniche della resina pura per stabilire se possa essere un buon candidato per la produzione di CFRCs. Infatti, la funzione ultima di questi nanocompositi è quella di migliorare le prestazioni del composito quando queste sono determinate prevalentemente dalle proprietà della matrice invece che da quelle del rinforzo. Sono state quindi effettuate prove meccaniche di sforzo/deformazione in modalità di trazione sulla resina “bianca” G0 e sui campioni contenenti le nanocariche al fine di poter determinare le principali proprietà meccaniche che caratterizzano le resine: il modulo Elastico (E), il carico a rottura e l'allungamento a rottura. La misura delle proprietà meccaniche è stata condotta il più possibile in accordo alla norma di riferimento in materia ASTM D638. Questa norma però prescrive la realizzazione di provini a forma di “osso di cane”: poiché però lo scopo del presente lavoro è prettamente comparativo, per evidenziare eventuali effetti rinforzanti delle nanocariche grafeniche, le prove sono state condotte su sbarrette di materiale, come ottenute dagli stampi descritti in precedenza (**Figura 9**): le asticelle sono state opportunamente modificate ricoprendo gli estremi con del nastro adesivo di carta affinché la zigrinatura presente sulla parete degli afferraggi del dinamometro posti a contatto con il provino non induca delle cricche agli estremi del tratto utile che inficerebbero la misura (vedi **Figura 10**). I polimeri termoindurenti come le resine epossidiche, presentano un comportamento prevalentemente elastico quando sottoposti ad modesta sollecitazione.

Figura 17. Curva sforzo-deformazione della resina **G-0**. In rosso è evidenziata la retta di massima pendenza, utilizzata per il calcolo del modulo elastico E del materiale.



Dalle prove di trazione effettuate è possibile costruire per ogni provino una curva di sforzo (σ) in funzione della deformazione (ϵ) applicata, come riportato a titolo di esempio in **Figura 17** per un provino rappresentativo di resina bianca **G-0**. In rosso si può notare la retta di interpolazione lineare calcolata sul primo tratto della curva, dalla cui pendenza è possibile determinare il valore del modulo elastico o modulo di Young (E) del materiale. Tutti i dati ricavati da ogni provino sono stati elaborati in questo modo. Come descritto in precedenza, per ogni resina sono state effettuate almeno cinque prove ed in **Tabella 6** sono riportati i valori medi calcolati per il modulo elastico, il carico a rottura e l'allungamento percentuale massimo.

Tabella 6. Valori prove di trazione

CAMPIONE	MODULO ELASTICO E (GPa) ^{a)}	CARICO A ROTTURA (MPa) ^{a)}	ALLUNGAMENTO A ROTTURA % ^{a)}
G-0 (media su tutti i bianchi)	1.9 ± 0.1	67 ± 7	5.1 ± 0.8
G250 v.c. son. 2h. 50%	2.04 ± 0.05	70 ± 8	4.9 ± 1.3
G250 v.c. son.3.5h 80%	1.90 ± 0.07	68 ± 9	5 ± 1
G500 c. son. 30 min. 50%	1.9 ± 0.1	60 ± 8	4.1 ± 0.6
G500 v.c. son. 2 h. 50%	2.0 ± 0.1	54 ± 6	3.5 ± 0.5
G500 v.c. son.3.5h 80%	2.19 ± 0.09	68 ± 7	4.2 ± 0.8
G500 v. son. 6h. 80%	2.08 ± 0.06	69 ± 5	4.7 ± 0.7
G500 v.c. son. 6h. 80%	1.92 ± 0.05	71 ± 6	5.3 ± 0.9

a) Determinati mediante dinamometro a 5 mm/min e $L_0=25$ mm.

Dai valori riportati in **Tabella 6** si nota come il valore del modulo elastico di tutti i campioni contenenti grafene tenda ad aumentare. In particolare, il campione **G500 v.c. son.3.5h 80%** esibisce un aumento del modulo elastico pari al 15%. Questo comportamento potrebbe essere dovuto a una maggiore quantità di nanocarica presente sotto forma effettiva di foglietti di grafene e non in forma di aggregati multistrati tipo grafite. La rimozione degli aggregati grafitici, dovuta alla centrifugazione subita dal campione prima del ciclo di cura, insieme al tempo di sonicazione ridotto dovrebbe avere introdotto all'interno della matrice polimerica una maggiore quantità di foglietti di grafene che sono in grado di interagire anche a temperatura ambiente con le catene polimeriche. Il tempo di sonicazione non eccessivamente elevato (3.5h) ad una potenza del 80%, potrebbe lasciar intuire che i fogli di grafene non subiscono una riduzione eccessiva delle dimensioni. Parallelamente, l'analogo campione sonicato a tempo maggiore **G500 v.c. son. 6h. 80%** non mostra un sostanziale incremento del modulo elastico, ma una tenacità leggermente migliorata. Il suo carico di rottura aumenta di circa il 6% e l'allungamento a rottura di poco più del 3%. In questo caso, visti gli elevati tempi di sonicazione si può ipotizzare una parziale riduzione delle dimensioni del grafene o alla formazione di gruppi ossidrilici indotta dagli elevati tempi di sonicazione in presenza di ossigeno atmosferico. Le ridotte dimensioni dei fogli di grafene attenuerebbero la propagazione delle cricche all'interno del composito mentre la parziale funzionalizzazione dovrebbe far aumentare le interazioni con la matrice epossidica, in accordo con quanto discusso riguardo alla transizione vetrosa nel paragrafo precedente. Un ruolo può essere attribuito anche al

diverso solvente (acetone) utilizzato per la produzione di questo campione. Queste ipotesi richiedono però la conferma mediante tecniche analitiche avanzate come la microscopia elettronica in trasmissione (TEM), non ancora eseguite sui campioni in questa fase di screening iniziale dove l'obiettivo principale era quello di selezionare una metodologia di dispersione, valutare le proprietà meccaniche dei nanocompositi e successivamente approfondire e studiare a fondo i risultati migliori per cercare di ottimizzare un processo di produzione industriale, economicamente e ecologicamente sostenibile.

Appare però evidente che la metodologia di dispersione del grafene qui proposta non porti a risultati significativamente migliori rispetto alle resine non additivate. Di conseguenza ulteriori studi per trovare il modo più opportuno per trasportare efficacemente il grafene all'interno del precursore prepolimerico di resine epossidiche bicomponenti devono ancora essere svolti.

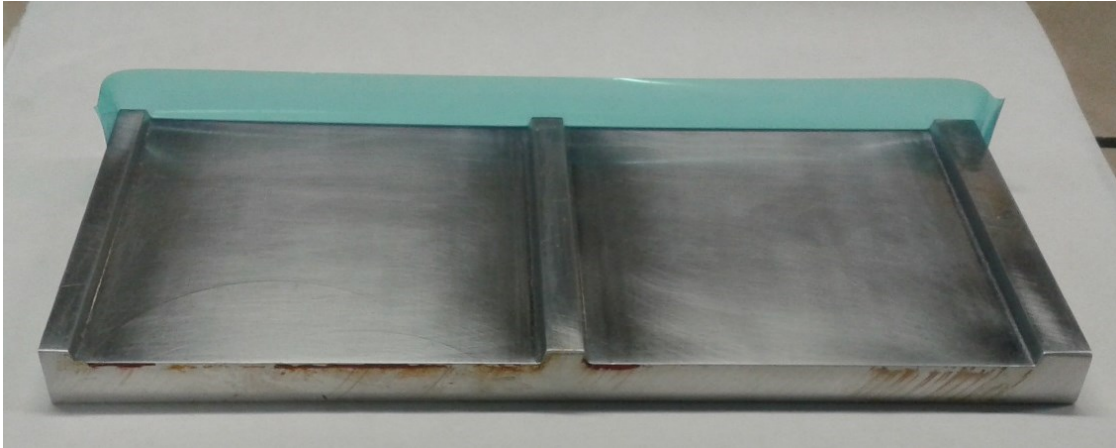
3.2. Preparazione e caratterizzazione di nanocompositi a matrice epossidica contenenti bentoniti/organoclay

Un materiale composito a matrice polimerica non sempre è rinforzato ai soli fini di migliorare le proprietà meccaniche della matrice, ma la scelta della carica può nascere dalla volontà di poter combinare il rinforzo meccanico con il miglioramento del comportamento alla fiamma. Proprio su quest'ultima proprietà si è incentrata una parte di questo lavoro di tesi. Sono state valutate infatti le proprietà meccaniche, termiche e alla fiamma di nanocompositi a matrice epossidica contenenti delle bentoniti intercalate con nuovi composti organici, le cosiddette *organoclay*, sintetizzate *ad hoc* dal gruppo di ricerca del Prof. Comes Franchini.

I nanocompositi sono stati preparati con lo stesso sistema epossidico bicomponente (ElanTech EC157/W61) precedentemente utilizzato per la produzione di nanocompositi con grafene; i campioni sono stati preparati di forme e dimensioni consone per essere sottoposti a caratterizzazione. Per le prove termomeccaniche è stata utilizzata la stessa metodologia da banco ottimizzata per le resine additivate con grafene (vedi paragrafo **3.1.1**), mentre per le prove cono-calorimetriche si è reso necessario realizzare uno stampo aperto in alluminio (vedi **Figura 18**) aventi due cavità, aperte lateralmente per facilitare la rimozione del provino una volta reticolato, ciascuna di dimensioni 100mmx100mmx5mm; durante il colaggio e durante la cottura della resina, le cavità laterali aperte vengono mantenute chiuse grazie all'applicazione del nastro adesivo per alte temperature. Stampo

a parte, sono state utilizzate le stesse accortezze, lo stesso distaccante, e lo stesso ciclo di cura per entrambe le tipologie di provini.

Figura 18. *Stampo per la preparazione dei provini per le prove cono-calorimetriche.*



Nella resina sono state disperse diverse nanocariche percentuali differenti, in particolare sono state utilizzate una bentonite commerciale e due *organoclay* preparate a partire dalla bentonite commerciale. Le *organoclay*, preparate dal gruppo del Prof Comes Franchini, sono state ottenute utilizzando due molecole organiche cationiche il 6-(4-butilfenil)-1-3-5-triazina-2-4-diammino (BFTDA, **Figura 19**) e l'11-ammino-N-(2-piridil)-undecanammide (APUA, **Figura 20**), rispettivamente, mediante reazioni di scambio ionico in sospensioni di bentonite con acqua/etanolo 2:1: le molecole organiche sono prima salificate con HCl in un solvente organico e dopo la neutralizzazione della soluzione e la rimozione del solvente, vengono aggiunte alla sospensione mantenendo tutto sotto agitazione. Infine l'*organoclay* è recuperata per filtrazione e dopo diversi lavaggi con acqua, viene essiccata. Le bentoniti modificate, nominate BENTO-BFTDA e BENTO-APUA rispettivamente, sono state caratterizzate mediante analisi XRD al fine di verificare innanzitutto se effettivamente lo scambio ionico interstiziale sia avvenuto e quanto la molecola organica sia riuscita ad allargare lo spazio interstiziale.

Figura 19. BFTDA

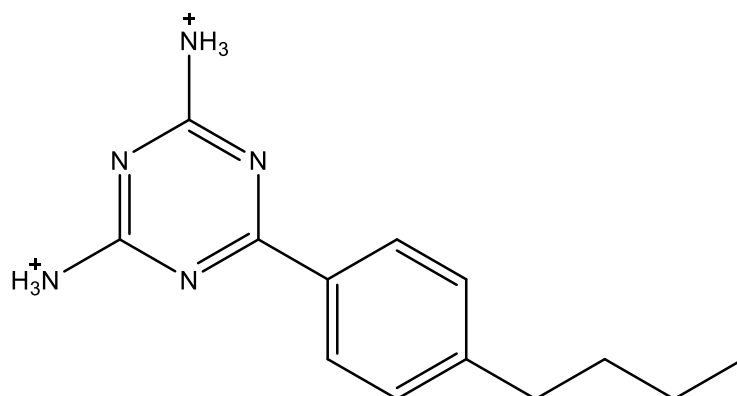
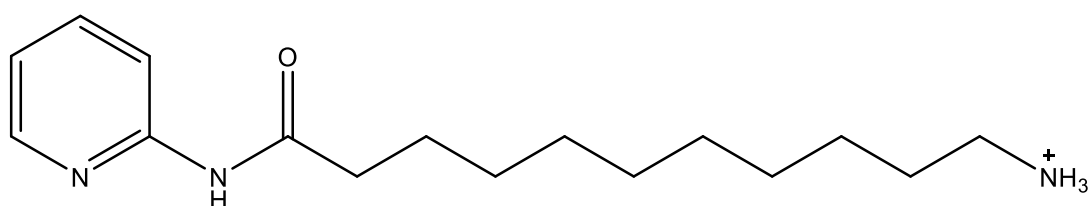
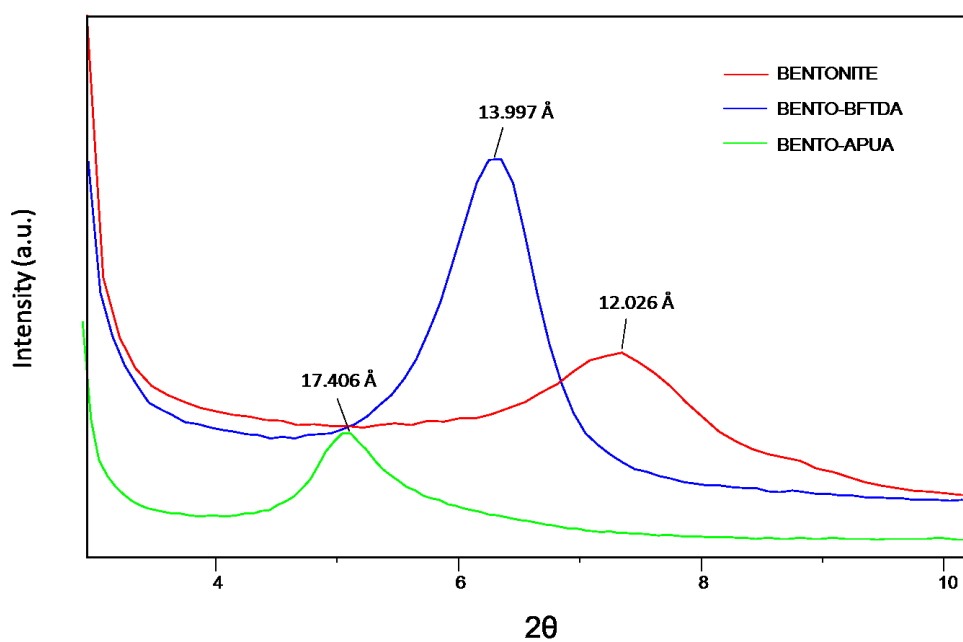


Figura 20. APUA



La **Figura 21** mostra gli spettri XRD della bentonite e delle *organoclay* Bento-BFTDA e Bento-APUA. Come si può vedere la distanza interplanare della bentonite è di 12.026 Å e aumenta a 13.997 Å per Bento-BFTDA e a 17.406 Å per Bento-APUA.

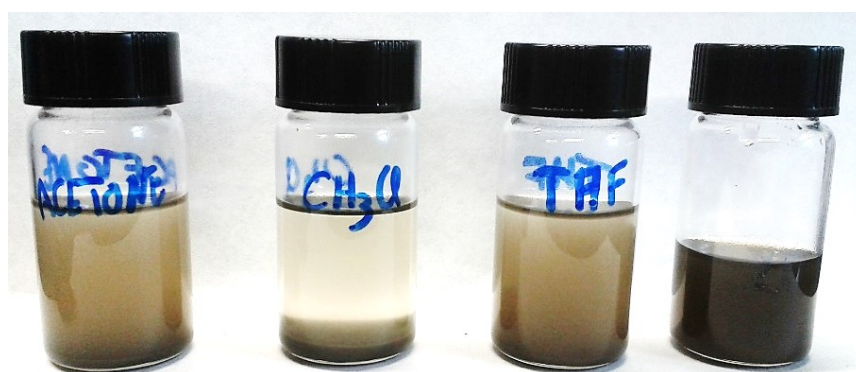
Figura 21. Spettri XRD della bentonite e delle *organoclay* Bento-BFTDA e Bento-APUA.



L'incremento di tale distanza è dovuto alle maggiori dimensioni dei cationi organici scambiati che si frappongono ai piani, rispetto ai cationi Na^+ , Ca^{++} e Mg^{++} presenti nell'argilla non modificata. La sostituzione degli ioni inorganici con ioni organici nelle *organoclay* favorisce, sia chimicamente che fisicamente, l'affinità di queste ultime nei confronti delle catene polimeriche, la cui diffusione all'interno degli spazi interstiziali è facilitata: chimicamente perché le catene alifatiche degli ioni rendono lipofilo l'ambiente interno dell'argilla; fisicamente perché lo spazio tra i piani è maggiore.

Al fine di valutare le proprietà termomeccaniche e alla fiamma di questi composti sono state preparate resine contenenti bentonite non modificata e *organoclay* in quantità pari al 3% e 5% in peso. Le quantità di silicato sono state selezionate sulla base di dati riportati in letteratura che mostrano come le quantità massime utilizzate per poter ottenere un aumento delle prestazioni alla fiamma della resina, non superino il 10%⁴⁰ se si vogliono mantenere per lo meno inalterate le proprietà meccaniche della resina di partenza. Le nanocariche sono state addizionate solamente alla resina, questo perché, in vista di una possibile applicazione commerciale, le dispersioni devono potere essere quanto più stabili possibile. Da un primo screening di dispersione con differenti solventi organici volatili e non nucleofili (acetone, THF, CHCl_3), è stato scelto di disperdere la nanocarica direttamente nel prepolimero senza alcuna veicolazione mediata da solvente, sia per evitare la successiva rimozione del solvente e sia perché, data l'elevata polarità dei composti silico-lamellari e quella bassa dei solventi utilizzabili, le dispersioni risultavano poco stabili (vedi **Figura 22**). L'utilizzo di solventi polari come metanolo e etanolo è da evitare poiché nel caso del prepolimero siamo in presenza di gruppi epossidici attivi.

Figura 22. Stabilità dopo 24 h delle dispersioni di bentonite, da dx verso sx, acetone, CHCl_3 , THF, direttamente in resina. Rapporto resina solvente 1:1.



Le dispersioni sono state preparate aggiungendo il quantitativo desiderato di nanocarica al prepolimero precedentemente pesato. La miscela è stata sottoposta ad agitazione

meccanica fino ad ottenere una dispersione visivamente omogenea, e trattata per un certo tempo agli ultrasuoni. Anche per questi nanocompositi è stato deciso di utilizzare un sonicatore a punta (*Tip sonicator*): la sonicazione diretta è raccomandata nella sospensione di polveri secche, in quanto ha un'efficienza maggiore in termini di energia trasferita alla sospensione, rispetto alla sonicazione indiretta (bagno ad ultrasuoni) più indicata per ri-sospendere soluzioni già trattate mediante sonicazione diretta⁴⁶. I campioni preparati sono riassunti in **Tabella 7** con le relative sigle.

Tabella 7. Campioni nanocompositi

CAMPIONI	NANOCARICA	AGITAZIONE	TEMPO DI SONICAZIONE	POTENZA
R				
R-BENTO 3%	Bentonite	MECCANICA MANUALE	30 minuti	50%
R-BeBFTDA 3%	Bento BFTDA	MECCANICA MANUALE	30 minuti	50%
R-BeAPUA 3%	Bento APUA	MECCANICA MANUALE	30 minuti	50%
R-BENTO 5%	Bentonite	MECCANICA 700 rpm 30 min	90 minuti	60%
RBeBFTDA 5%	Bento BFTDA	MECCANICA 700 rpm 30 min	90 minuti	60%
R-BeAPUA 5%	Bento APUA	MECCANICA 700 rpm 30 min	90 minuti	60%

3.2.1. Caratterizzazione termomeccanica dei nanocompositi

I nanocompositi ottenuti sono caratterizzati mediante analisi termogravimetrica, dinamico-meccaniche e prove meccaniche di trazione. I campioni si presentano ben reticolati, con un colore che varia dall'ambrato, per la resina bianca R, a colori sempre più scuri tendenti al giallo ocra, all'aumentare del contenuto di silicato inserito. Nonostante le percentuali di nanocariche inserite, viene mantenuta una buona trasparenza, come mostrato in **Figura 23**, sintomo della buona dispersione delle particelle nanodimensionali; l'opacità è dovuta alla presenza di aggregati non nanometrici.

Analisi termica

La caratterizzazione delle proprietà termiche dei nanocompositi inorganici può fornire informazioni importanti a proposito delle quantità di bentoniti realmente presenti nei campioni preparati e di come queste possano interferire con le proprietà termiche della resina.

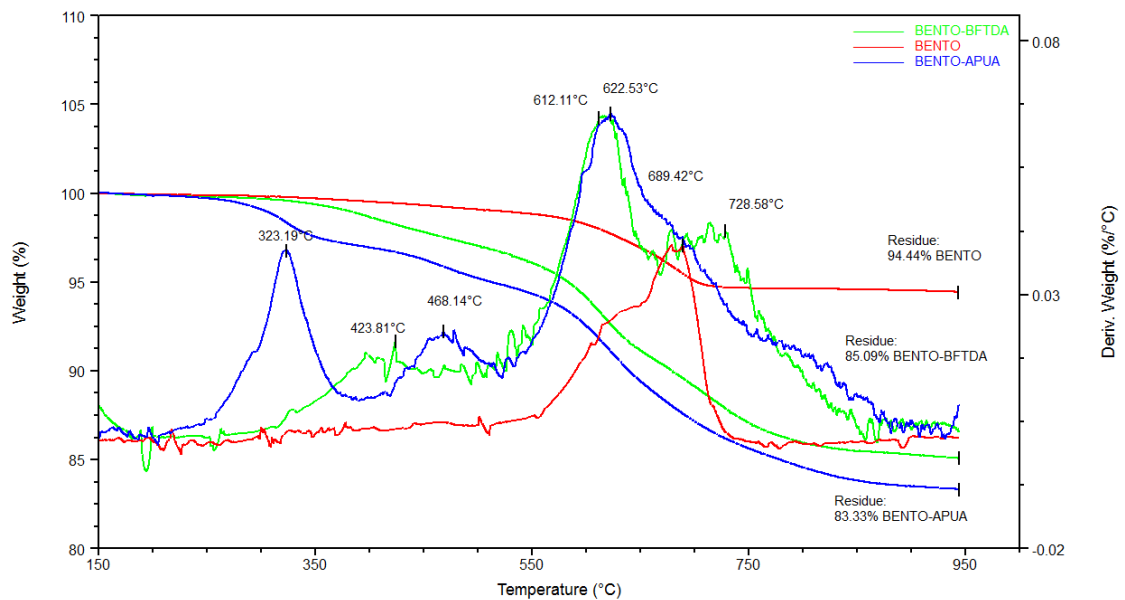
Figura 23. Provino (R-BENTO 5%) per prove cono-calorimetriche: da notare la trasparenza del nanocomposito nonostante lo spessore di oltre 0.5cm della lastra.



Innanzitutto sono state analizzate le nanocariche pure utilizzate: la bentonite (**BENTO**) e gli *organoclay* con BFTDA (**Bento-BFTDA**) e con APUA (**Bento-APUA**). L'analisi termogravimetrica delle nanocariche mostra per tutti i campioni una perdita di peso iniziale, al di sotto dei 100°C: questa perdita è attribuita a volatili residui della lavorazione e, in particolare, all'acqua adsorbita internamente ed esternamente al reticolo, che vengono rilasciati durante la prova TGA. A seguito di questa perdita preliminare, tutti i campioni mostrano una buona stabilità del peso fino almeno a 250°C. Per questo motivo, avendo assunto che la prima perdita corrisponda a volatili, questa non viene considerata nella successiva analisi delle curve, che sono quindi riscalate al 100% sulla base del valore di peso misurato a 150°C: i termogrammi così modificati sono riportati in **Figura 24**. La figura mostra chiaramente come la bentonite non modificata abbia una ulteriore perdita di peso tra circa 600-700 °C attribuita alla deossidrilazione, cioè la perdita dell'acqua strutturale del reticolo cristallino. Questa perdita di peso è evidente anche nelle bentoniti modificate e si somma a perdite che sono caratteristiche della degradazione del residuo organico utilizzato per la modifica dell'argilla. La valutazione dell'entità di tali ulteriori perdite permette così una stima della frazione organica presente negli *organoclay*, avendo cura di sottrarre la perdita di peso dovuta alla deidrossilazione, stimata nel 5.6% sulla base. La frazione organica così calcolata è pari al 9.4% per **Bento-BFTDA** e del 11.1% per **Bento-APUA**, corrispondenti rispettivamente a 0.384 mmoli di BFTDA e 0.400 mmoli di APUA per grammo di *organoclay*: i valori ottenuti sono molto simili tra loro e permettono

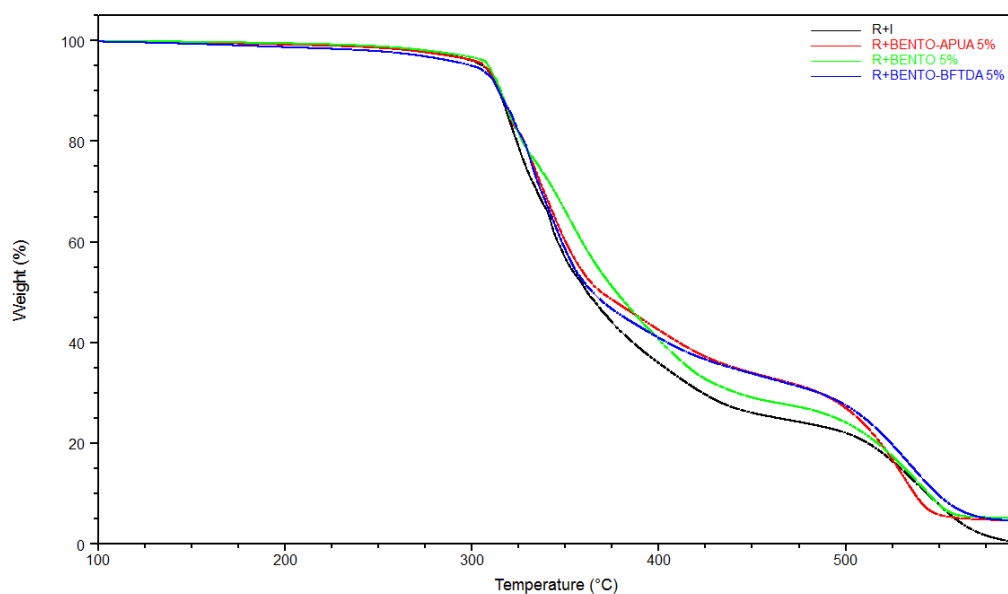
quindi una diretta comparazione di materiali aventi circa lo stesso carico di principio attivo antifiamma.

Figura 24. Termogrammi delle nanocariche utilizzate e le corrispondenti derivate prime: le curve sono state traslate per rimuovere il contributo dell'acqua adsorbita.



Anche tutte le formulazioni a base di resina preparate sono state sottoposte ad analisi termogravimetrica (TGA) per valutare la stabilità termica, l'effetto dell'aggiunta di silicati-lamellari e il contenuto di nanocarica realmente presente.

Figura 25. Curve termogravimetriche delle resine epossidiche additivate al 5% con bentonite e organoclay: **R-BENTO**, **R-BeBFTDA** e **R-BeAPUA**. A scopo di confronto è riportato il termogramma della resina bianca **R+I**.



Le misure sono state effettuate riscaldando i campioni in aria da temperatura ambiente fino a 600°C ad una velocità di 10°C/min; alcuni termogrammi rappresentativi sono mostrati in **Figura 25**. Tutte le resine, indipendentemente dall'aggiunta di nanocariche mostrano una perdita di peso massiva a partire da circa 300°C, attribuibile alla degradazione termo-ossidativa della resina. I nanocompositi mostrano un comportamento leggermente differente rispetto alla resina bianca, ma solo nel tratto che segue l'inizio della degradazione. Ad esempio, il campione caricato con la sola bentonite **R+BENTO 5%** mostra una velocità di perdita di peso inferiore, rispetto tutti gli altri, nel tratto tra 300-400 °C e superiore rispetto alla sola resina bianca nel tratto tra 400-500 °C. I termogrammi di **R+BeBFTDA 5%** e di **R+BeAPUA 5%** hanno un andamento molto simile al bianco nel primo tratto e perdite di peso meno marcate, nei confronti degli altri campioni, nel secondo. Questo fenomeno potrebbe farci ipotizzare un'interazione maggiore della resina con la bentonite, cioè una maggiore intercalazione della resina all'interno delle gallerie. A seguito di una serie successiva di fenomeni degradativi, si osserva che, mentre la resina R di riferimento non mostra residuo solido finale, tutti i nanocompositi presentano un residuo inorganico che per le resine R-BENTO corrisponde alla percentuale di bentonite aggiunta, mentre nel caso delle *organoclays* corrisponde praticamente al residuo inorganico dell'argilla modificata al netto della sua frazione organica, come precedentemente evidenziato in **Figura 24**. In **Tabella 8** sono riportati i dati relativi a tutte le resine analizzate; si osserva come la frazione di residuo solido, nel caso della bentonite corrisponda perfettamente all'alimentazione mentre, come atteso, nel caso di R-BeBFTDA e R-BeAPUA è leggermente inferiore a causa della degradazione della frazione organica. I dati ottenuti dalla TGA, come vedremo in seguito, non sempre aiutano a prevedere un miglioramento delle proprietà alla fiamma dei nanocompositi, ma sono utili a valutare l'entità delle interazioni della resina con la frazione inorganica e quindi confermare l'effettiva formazione di strutture intercalate o completamente esfoliate.

Tabella 8. Dati analisi termica

CAMPIONE	T _{5%} (°C) ^{a)}	T _{max deg} (°C) ^{a)}	Residuo (%) ^{a)}	T _α (°C) ^{b)}
R	306	321	0	126
R-BENTO 3%	298	345	2.97	129
R-BeBFTDA 3%	308	333	2.74	128
R-BeAPUA 3%	304	341	2.31	129
R-BENTO 5%	309	317	5.04	127
R-BeBFTDA 5%	300	332	4.43	126
R-BeAPUA 5%	307	318	4.43	126

a) Determinata mediante TGA 10°C/min in aria fino a 600 °C.

b) Determinata mediante DMA.

Proprietà meccaniche

Lo studio delle proprietà meccaniche dei nanocompositi preparati risulta di fondamentale importanza. Il materiale antifiamma utilizzato, infatti, può avere anche un notevole impatto sulle proprietà meccaniche: le argille sono da tempo note come nanocariche utilizzate per la modifica della prestazione meccanica della resina, a prescindere da eventuali altre funzionalità ad essa connesse. Di contro, una cattiva distribuzione di queste cariche può avere un deciso effetto negativo sulle caratteristiche meccaniche^{47,48}. Ciascun campione è stato quindi sottoposto a prove di trazione per verificare se e in che entità le proprietà meccaniche della resina siano modificate. I provini sono stati preparati con gli stessi stampi, con le stesse modalità e con gli stessi accorgimenti utilizzati per le resine contenenti grafene. I dati ottenuti, riportati in **Tabella 9**, mostrano come l'aggiunta delle nanocariche al 3%, abbia influito positivamente, anche se non in grande misura, sul modulo elastico e sul carico a rottura della resina. Tale irrigidimento del materiale, di contro provoca diminuzioni dell'allungamento a rottura. Diverso è il comportamento per i nanocompositi al 5%, dove il modulo elastico è invariato, a discapito di una notevole riduzione del carico di rottura e dell'allungamento a rottura. Questo comportamento può essere dovuto al fatto che mentre le argille al 3% di peso possono essere sufficientemente distribuite, al 5% risultano eccessivamente aggregate per portare miglioramenti alle proprietà meccaniche del nanocomposito. L'osservazione di questo comportamento impone quindi uno studio ulteriore delle metodologie di dispersione della nanocarica all'interno della resina. Tale comportamento, d'altra parte, può non avere necessariamente un impatto negativo sulle proprietà antifiamma della formulazione.

Tabella 9. Proprietà meccaniche dei nanocompositi.

CAMPIONE	MODULO ELASTICO E (GPa) ^{a)}	CARICO A ROTTURA (MPa) ^{a)}	ALLUNGAMENTO A ROTTURA (%) ^{a)}
R	1.7 ± 0.1	67 ± 11	6 ± 1
R-BENTO 3%	1.8 ± 0.1	64 ± 6	4.5 ± 0.6
R-BeAPUA 3%	1.8 ± 0.1	63 ± 4	4.3 ± 0.4
R-BeBFTDA 3%	1.8 ± 0.1	51 ± 5	3.3 ± 0.3
R-BENTO 5%	1.7 ± 0.1	40 ± 6	2.9 ± 0.5
R-BeAPUA 5%	1.7 ± 0.1	46 ± 9	3.3 ± 0.7
R-BeBFTDA 5%	1.7 ± 0.1	27 ± 3	2.2 ± 0.2

a) Determinati mediante dinamometro a 5 mm/min e L₀=25 mm.

3.2.2. Proprietà alla fiamma: prove cono-calorimetriche

Il cono-calorimetro

Il cono-calorimetro 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. Costruzione e utilizzo dello strumento sono regolamentate dalla norma ISO 5660. Oltre ad essere piuttosto ingombrante (vedi **Figura 26**), lo strumento richiede alcune calibrazioni giornaliere e una certa manutenzione ordinaria. Normalmente il calorimetro utilizza l'aria atmosferica del luogo in cui è collocato; d'altra parte, però, per studi particolari, vengono impiegati calorimetri che lavorano con atmosfera controllata, cioè a pressione e/o a composizione diversa da quella atmosferica. A seguire, sono riportati e descritti i componenti principali dello strumento.

Figura 26. Cono-calorimetro - Presso CIRI-Faenza.



- **Sorgente termica**

La sorgente termica simula un incendio e serve per il riscaldamento del campione. Questa deve riscaldare il campione mediante irraggiamento uniforme dell'intera superficie esposta, essere insensibile all'irraggiamento del campione durante la sua combustione, avere spettro di emissione ed intensità simili a quelli che si possono avere durante un incendio, avere flusso termico facilmente controllabile. Per poter soddisfare tali requisiti,

la sorgente è costituita da un elemento filiforme in materiale ceramico avvolto lungo un tronco di cono e riscaldato elettricamente mediante resistenza elettrica. Il flusso termico generalmente utilizzato va dai 15 ai 70 kW/m², ma lo strumento può arrivare ad un massimo di 100 kW/m².

- **Campione, portacampione e bilancia**

Le dimensioni del campione influenzano sia la sua ignizione, sia la velocità di rilascio del calore durante la combustione. È quindi comprensibile come la scelta delle dimensioni dei provini da analizzare sia di fondamentale importanza per l'ottenimento di risultati attendibili. Le dimensioni sono state fissate in 100x100 mm, ma lo spessore del campione può variare da 6 a 50 mm. Il campione è collocato, generalmente in posizione orizzontale a una distanza fissa di 25 mm, su un portacampione avente come fondo uno strato di materiale ceramico refrattario. Il campione è adagiato sul portacampione avvolto inferiormente con uno foglio di alluminio o di acciaio, per evitare che durante la misura, i materiali che tendono a liquefare possano fuoriuscire dal portacampione colando verso il basso alterando la misura e sporcando il materiale refrattario sottostante. Campione e portacampione sono quindi collegati ad una bilancia che registra le perdite di peso durante tutta la misura.

- **Sistema di accensione**

I gas sviluppati dalla pirolisi del campione possono infiammarsi per autoaccensione oppure venire accesi. In questo secondo caso è necessario un sistema di accensione. Si preferisce l'accensione mediante scintilla, anziché con fiamma pilota, in quanto presenta i vantaggi di non fornire quantità apprezzabili di calore al sistema, di permettere la determinazione precisa del momento in cui avviene l'accensione e di non essere influenzata dalla presenza di sostanze ritardanti di fiamma.

- **Sistema di rimozione dei fumi**

La portata dell'aria comburente non deve essere né troppo elevata, per non diluire eccessivamente e rimuovere troppo rapidamente i gas di pirolisi, né troppo bassa da lasciar sfuggire i fumi fuori dalla cappa. La portata normalmente impiegata è di 24 l/s ed è circa doppia rispetto a quella minima necessaria per non avere fuoriuscite dei fumi dalla cappa. La rimozione dei gas di combustione avviene mediante un ventilatore collegato ad un condotto orizzontale che termina nella cappa. Nel condotto sono presenti una flangia tarata, una termocoppia ed alcuni orifizi per la misura dell'opacità dei fumi e per l'analisi dei gas.

- **Parametri determinabili dal calorimetro a cono utilizzato**

Lo strumento utilizzato è in grado di fornire la misura diretta dei seguenti parametri:

1. **HRR** (*Heat Release Rate*) velocità di rilascio del calore, espressa in kW/m^2 , ossia la potenza termica sviluppata dal campione riferita all'unità di superficie irradiata. Con il termine pHRR si intende il valore di calore rilasciato nel momento di massimo rilascio (valore di picco).
2. **THR** (*Total Heat Released*) calore totale rilasciato.
3. **Tempo di ignizione** (*Time to Ignition*) tempo trascorso tra l'esposizione del campione alla sorgente e la formazione della prima fiamma in presenza di uno scintillatore.
4. **Flusso critico di ignizione** (*Critical Ignition Flux*) Calore fornito fino all'accensione del campione.
5. **Velocità di perdita di massa** (*Mass Loss Rates*)
6. **Calore di combustione effettivo** (*Effective Heat Of Combustion*)

Prove cono-calorimetriche

Le prove cono-calorimetriche sono state effettuate su un minimo di due provini per campione, allo scopo di effettuare uno screening preliminare del comportamento alla fiamma dei nanocompositi prodotti, in funzione delle quantità e della qualità delle nanocariche utilizzate. Per effettuare le diverse prove, poiché l'alluminio tende a fondere e a far fuoriuscire la resina dal portacampione, è stato necessario avvolgere inferiormente i provini con un foglio di acciaio come suggerito nella norma ISO 5660. Inoltre, sempre come riportato nella norma, poiché i campioni di resina tendono a rigonfiarsi, è stato necessario l'utilizzo di una rete di acciaio per attenuare il rigonfiamento e mantenere il campione ad una distanza costante dalla sorgente. È stato utilizzato un flusso di calore pari a 25 KW/m^2 (circa 610°C) equivalente al calore sviluppato da un incendio di piccola entità. I risultati delle prove sono riportati nelle **tabelle 10 e 11**.

Tabella 10. Parametri cono-calorimetrici riferiti ai nanocompositi contenenti bentoniti e organoclay al 3%

PARAMETRI MISURATI	R (Bianco)	R-BENTO 3%	R-BeBFTDA 3%	R-BeAPUA 3%
t_i (s)	141	150	140	138
t_f (s)	488	482	520	523
THR (MJ/m²)	74.3	74.0	74.1	74.7
Mass Lost (g/m²)	3067.3	3039.9	3078.1	3126.3
HRR (KW/m²)	128.01	134.08	135.69	149.01
pHRR (KW/m²)	931.73	1094.13	966.1	771.92
t_{pHRR} (s)	199	204	192	188
EHC (MJ/Kg)	24.19	24.35	24.07	23.84
MLR (g/(s m²))	5.27	5.48	5.69	6.26

Tabella 11. Parametri cono-calorimetrici riferiti ai nanocompositi contenenti bentoniti e organoclay al 5%.

PARAMETRI MISURATI	R (Bianco)	R-BENTO 5%	R-BeBFTDA 5%	R-BeAPUA 5%
t_i (s)	141	158	145	139
t_f (s)	488	578	621	476
THR (MJ/m²)	74.3	88.1	82.2	74.2
Mass Lost (g/m²)	3067.3	3637.9	3412.0	3094.2
HRR (KW/m²)	128.01	164.40	136.08	163.48
pHRR (KW/m²)	931.73	1191.8	998.17	813.54
t_{pHRR} (s)	199	210	188	188
EHC (MJ/Kg)	24.19	24.22	24.25	24.08
MLR (g/(s m²))	5.27	6.79	5.64	6.83

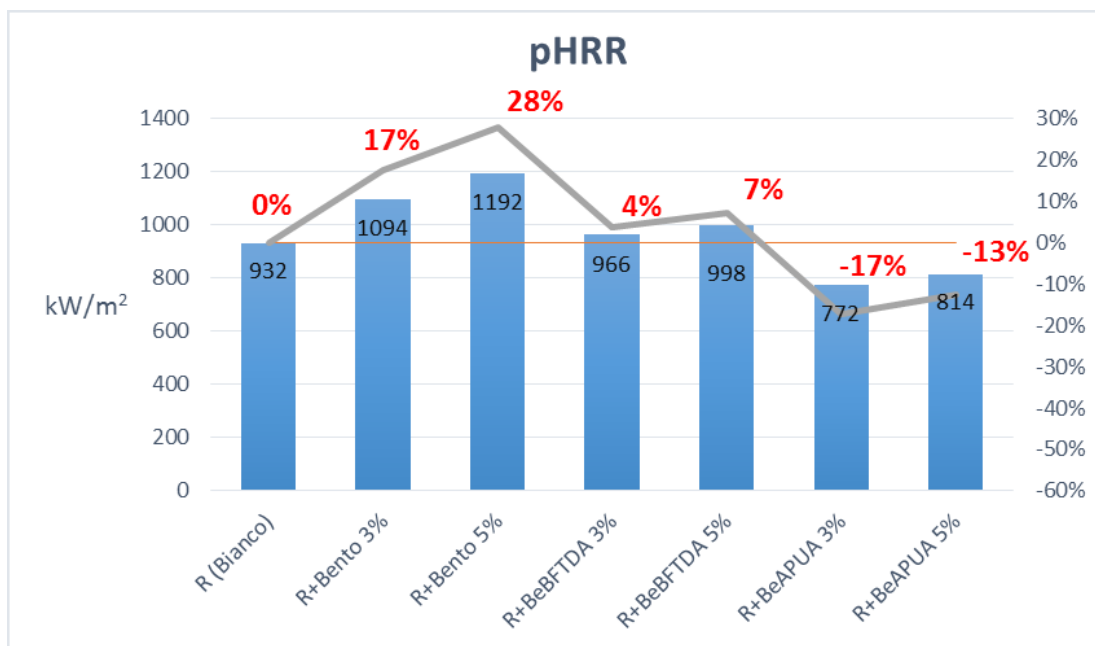
La resina R (bianco) mostra sviluppo di fumi, determinabile dall'operatore, dopo circa 100 secondi di esposizione alla sorgente e produzione limitata di lapilli oltre i 200 secondi. L'aggiunta di BENTONITE alla resina non comporta modifiche nelle prestazioni di reazione alla fiamma del materiale né a cariche del 3% né al 5% se non addirittura un leggero innalzamento del pHRR dovuto, probabilmente, all'azione catalitica dell'argilla

nei confronti della decomposizione del polimero che perciò brucia più velocemente rilasciando più calore nei primi momenti di combustione. Lo stesso vale per R-BeBFTDA, sia caricata al 3% che al 5%, che presenta proprietà pressoché intermedie tra R e R-BENTO: in questo caso comunque i benefici apportati al materiale sono del tutto trascurabili.

Il composito R-BeAPUA invece mostra un comportamento differente rispetto alla resina bianca: a fronte di un HRR leggermente maggiore si nota un significativo calo del pHRR: pari al 13% per R-BeAPUA 5%, fino al 17% per R-BeAPUA 3%; l'abbassamento del valore di picco del calore rilasciato è ancora più marcato se paragonato con i compositi R-Bento, rispettivamente del 29.4% per il 3% e del 31.7 % per il 5% di carica. Potendo osservare l'evoluzione dell'HRR in funzione del tempo si osserva come la forma del picco sia più allargata per i compositi con *organoclay* rispetto al bianco e al composito con bentonite non modificata, tanto che in alcuni casi si osserva la comparsa di una "gobba" oltre i 250 secondi: questo particolare è un segnale dell'azione dell'*organoclay*, che durante i primi secondi di combustione migra alla superficie del materiale producendo quindi un effetto barriera al contatto tra ossigeno e materiale combustibile tale da rallentare lo sviluppo di calore. Il risultato è che a parità di HRR (che è la velocità di rilascio media di calore durante tutta la prova) la combustione del composito con *organoclay* è meno intensa al suo massimo (pHRR inferiore) ma più intensa durante tutta la fase di combustione sostenuta (oltre il primo minuto di combustione) rispetto alla resina tal quale. Positivo risulta anche il dato del tempo di ignizione (t_i) che non cala apprezzabilmente rispetto al bianco (un secondo di tempo di differenza rientra ampiamente nell'incertezza propria dello strumento) quando invece è noto che un materiale polimerico caricato con *organoclay* spesso mostra abbassamento del tempo di ignizione anche di diversi secondi⁴⁹. Osservando gli altri valori riportati nella **Tabelle 10 e 11** quali THR (*Total Heat Released*), HRR (*Heat Release Rate*), EHC (*Effective Heat of Combustion*) ed MLR (*Mass Loss Rate*) si può vedere come per questi parametri la variazione sia minima tra R e R-BeAPUA: questa costanza ci indica come l'additivo utilizzato non apporta quantità di calore apprezzabili alla combustione. Confrontando invece tra loro i risultati delle prove per i due compositi con Bento-APUA si può osservare che l'aumento della percentuale di carica, dal 3% al 5%, non produce miglioramenti ma, al contrario, peggiora le prestazioni. Questo avviene probabilmente per un aumento del peso della catalisi della decomposizione dovuta all'argilla rispetto all'effetto barriera dato dall'*organoclay*. Questo comunque rappresenta

un ottimo risultato, vista anche la migliore prestazione meccanica che il composito R-BeAPUA 3% ha dimostrato. Purtroppo non è possibile valutare se l'effetto di rilascio di azoto durante la combustione, ricercato in fase di progettazione del nuovo composto ad azione ritardante di fiamma Bento-APUA, sia stato ottenuto o meno per mancanza di un analizzatore dei fumi in uscita dal Cono-Calorimetro. L'andamento del pHRR per i campioni preparati è riportato in grafico in **Figura 27**. Il valore del picco di massima velocità di rilascio del calore è un parametro fondamentale per valutare le proprietà alla fiamma di un materiale. Una diminuzione del pHRR significa che il materiale contribuirà meno allo sviluppo e alla propagazione di un eventuale incendio poiché, pur rilasciando la stessa quantità di calore, il rilascio avviene gradualmente e con picchi massimi minori, magari non più in grado di provocare l'innesco di nuovi focolari e quindi ciò si tradurrebbe in un miglior contenimento dell'espandersi di un incendio.

Figura 27. Grafico andamento pHRR con variazioni % rispetto al bianco.



Occorre infine sottolineare che le prestazioni di ritardo di fiamma discusse nel presente lavoro sono relative ad un incendio di bassa potenza. È riportato però in letteratura⁴⁹ che le prestazioni di ritardo di fiamma vengono decisamente amplificate nelle simulazioni di incendi di maggiore potenza. È quindi molto interessante proseguire lo screening di tali materiali in condizioni decisamente più critiche, utilizzando un flusso termico di ignizione maggiore dei 25 kW/m² applicati nelle prove sin qui discusse.

3.3. Compositi rinforzati in fibra di carbonio recuperata mediante pirolisi.

I compositi rinforzati in fibra di carbonio (CFRCs) sono sempre più utilizzati in un crescente numero di applicazioni avanzate. Anche se le tecniche di produzione e lavorazione dei CFRCs sono state ottimizzate nel corso degli anni per renderli sempre più economici e ampliarne il mercato, una delle principali questioni irrisolte è ancora il loro smaltimento. I CFRCs, infatti sono composti da almeno due fasi eterogenee, ossia una matrice che è generalmente una resina termoindurente e un agente di rinforzo sotto forma di fibre lunghe o corte. Sebbene sia possibile ipotizzare un riciclo meccanico tramite sminuzzamento del materiale tal quale, qualsiasi forma di riciclo delle fibre deve passare attraverso la separazione delle due fasi. A causa del costo elevato di produzione delle fibre di carbonio, un processo di riciclaggio in grado di restituire le fibre che possono essere reintrodotti nei processi produttivi sembra decisamente promettente e attraente. A questo proposito, la pirolisi appare come un processo molto invitante nel riciclaggio di materiali compositi a base di termoindurenti e in particolare per il recupero di fibre di carbonio ad alto valore aggiunto.

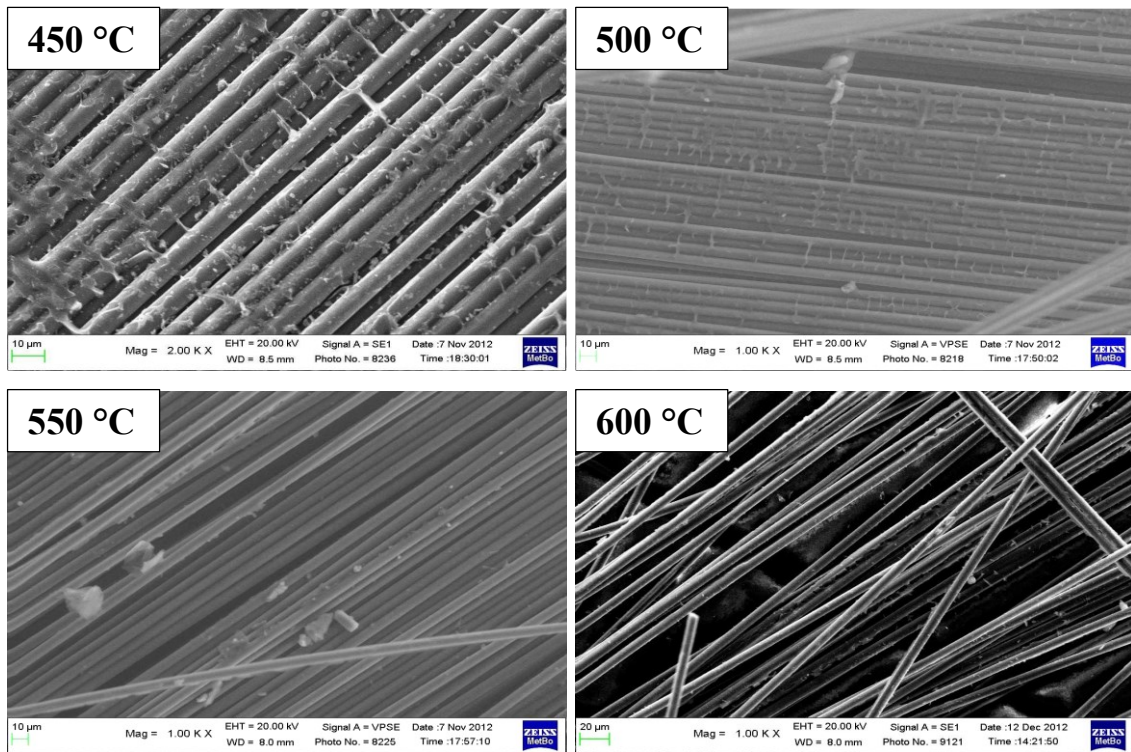
Figura 28. Recupero delle fibre di carbonio: 1) scarti e sfridi di lavorazione di CFRCs 2) Reattore dell'impianto di pirolisi CURTI S.p.A. 3) materiale in fibra di carbonio dopo pirolisi



Nel presente lavoro sono state utilizzate delle fibre di carbonio recuperate mediante pirolisi di scarti e sfridi provenienti dalla lavorazione di CFRCs già curati, *post-cured*, (vedi **Figura 28-1**). L'ottenimento delle fibre recuperate è stato possibile solo dopo una fase preliminare, non direttamente trattata in questo lavoro di tesi, di adeguamento e ottimizzazione del processo di pirolisi. La scelta delle condizioni operative è stata il risultato di valutazioni sperimentali basate su analisi termo-gravimetriche e analisi condotte sulla superficie delle fibre (immagini SEM e caratterizzazione RAMAN) dopo i trattamenti di pirolisi e i post-trattamenti di gassificazione, oltre che su valutazioni fatte sugli altri prodotti della pirolisi. A basse temperature 450 °C di processo, si è osservato che le fibre presentavano ancora residui di resina epossidica, mentre a temperature tra i

500-600 °C rimaneva solo uno strato superficiale di carbone pirolitico (vedi **Figura 29**) che può essere rimosso mediante trattamento in aria, detto gassificazione, ad una temperatura tale da non degradare la fibra, ma capace di ossidare completamente il residuo carbonioso superficiale.

Figura 29. Immagini SEM delle fibre dopo pirolisi a 450°C 500°C 550° 600°C.



La temperatura e i tempi necessari per il post-trattamento o gassificazione sono stati valutati mediante analisi TGA in aria delle fibre dopo pirolisi. Dal termogramma riportato in **Figura 30**, si può osservare come a partire da 600 °C il residuo carbonioso brucia e la fibra si degrada completamente dopo 120 min. di isoterma, invece un trattamento a 500 °C consente di eliminare il carbone e danneggiare minimamente la fibra. In **Figura 31** sono riportate le immagini SEM delle fibre dopo gassificazione a 500 °C per 30 min. e 60 min.: nel primo caso le fibre presentano ancora depositi superficiali di carbone, mentre dopo 60 min le fibre si presentano senza residui di resina e con la superficie integra, regolare e senza fenomeni di pitting.

Figura 30. TGA delle fibre dopo pirolisi: R 20°C/min. fino a 500°C e 600°C e isoterme di 180 min.

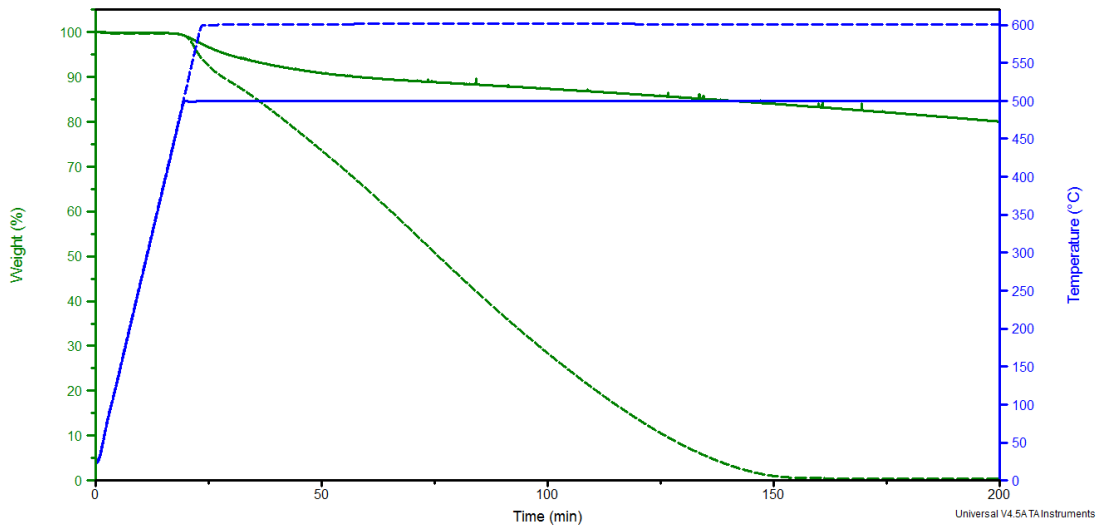
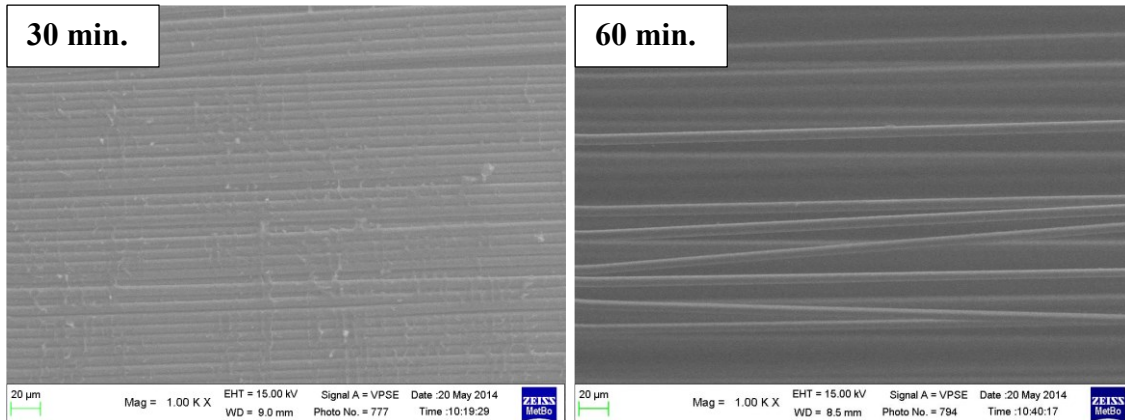


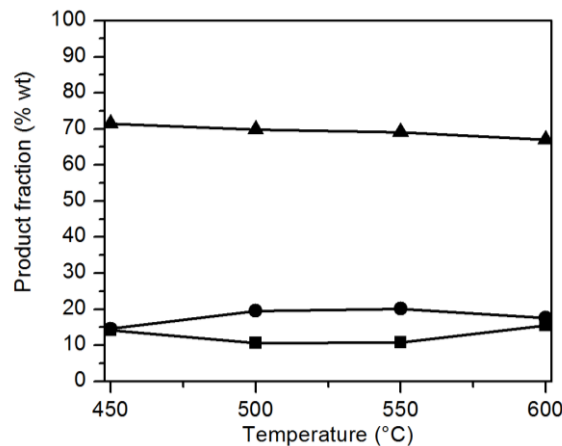
Figura 31. Immagini SEM delle fibre dopo gassificazione a 500° per 30 e 60 min.



Individuati gli intervalli di temperatura adeguati, le prove di pirolisi sono state eseguite in un impianto pilota *batch* della Curti S.p.A., con capacità di carico di circa 70 Kg di materiale grezzo. L'apparato principale dell'impianto è il reattore costituito da un forno elettrico statico discontinuo (vedi **Figura 28-2**). Il processo pirolitico produce tre principali tipi di prodotti: una fase gassosa, una frazione liquida (olio) e un residuo solido (char e fibra di carbonio grezza), le cui frazioni relative sono fortemente dipendenti dalle condizioni applicate nel reattore (temperatura e tempo di residenza). Il grafico in **Figura 32** mostra le rese ottenute per residuo solido, gas e olio (quest'ultimo calcolato per differenza) ottenuti dalla pirolisi di scarti curati in funzione della temperatura applicata. Alla minima e massima temperatura applicata la decomposizione della matrice polimerica ha portato alla formazione di circa la stessa quantità di olio e syngas (rapporto olio / syngas 1,0 a 450 ° C e 1,1 a 600 ° C). A temperature intermedie (500-550 ° C) una quantità quasi doppia della produzione di olio e gas. La resa in residuo solido è fortemente influenzata

dalla forma fisica del materiale caricato, nel nostro caso, spessi ritagli multistrato di compositi curati, in cui la degradazione è fortemente limitata dai processi di diffusione nella parte più interna del materiale. Tali processi diffusivi possono allungare i tempi necessari alla degradazione complessiva della resina.

Figura 32. Andamento dei prodotti di pirolisi in funzione della temperatura: ▲ frazione solido; ■ frazione olio; ● frazione syngas.



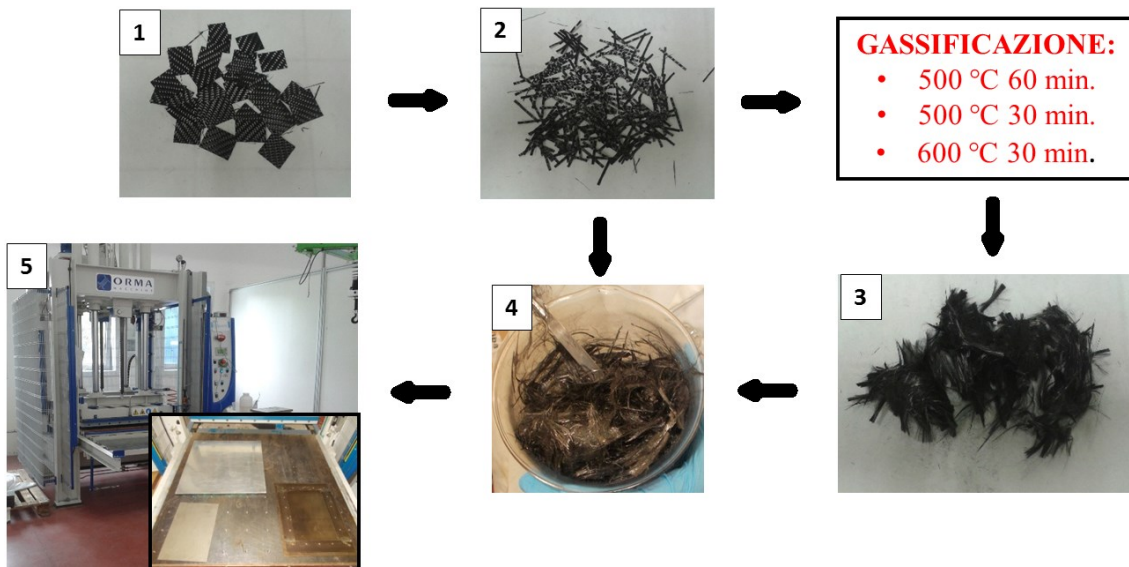
3.3.1. Fasi di recupero delle fibre post-pirolisi

Innanzitutto occorre puntualizzare che difficilmente le fibre ottenute da pirolisi potranno essere utilizzate per la produzione di compositi a fibra lunga, sia tessuta che unidirezionalmente allineata. Questa assunzione nasce dal fatto che essendo il processo di pirolisi un metodo di recupero di materiale di scarto, la dimensione e geometria del materiale alimentato non è né nota né tantomeno costante e quindi non può dar luogo ad una fibra dalle caratteristiche precise. E' però possibile utilizzare tali fibre, che da letteratura si riporta possano mantenere circa il 70% del modulo elastico e circa il 90-96 % del carico di rottura⁵⁰ per la produzione di materiali compositi rinforzati a fibra corta, che può essere ottenuta dalla fibra di recupero proveniente anche da cariche molto disomogenee come gli scarti di lavorazione. Queste fibre corte o *chopped fibers* di lunghezza tra i 5mm e 50 mm possono essere utilizzate per la produzione di materiali compositi rinforzati per impieghi non strutturali, come rivestimenti di interni auto, oggettistica e materiale sportivo ecc.... campi d'uso, dove viene data più importanza al peso del manufatto che alle prestazioni. L'utilizzo per la produzione di compositi di carattere meno prestazionale di fibre di recupero da pirolisi consentirebbe un risparmio di materia prima e risolverebbe in parte il problema dello smaltimento degli scarti di lavorazione e dei prodotti a fine vita in fibra di carbonio. Inoltre potrebbe aprire una serie

di campi applicativi per cui attualmente il prezzo e la reperibilità della materia prima in fibra di carbonio vergine rappresentano un ostacolo, visto che la produzione mondiale di fibra vergine è al momento in mano a pochi produttori che ne governano il mercato. I materiali compositi a fibra corta potrebbero quindi penetrare settori di mercato al momento non accessibili qualora la fibra di carbonio fosse ottenibile con maggiore facilità ed eventualmente anche a costi ridotti.

Prima di poter utilizzare le fibre per la produzione di nuovi compositi, sono necessari alcuni trattamenti. Il materiale, subito dopo pirolisi, si presenta di forme e dimensioni molto simili alla carica utilizzata (vedi **Figura 28-C**); per questo motivo si procede a ridimensionarlo tagliandolo con una forbice al fine di ottenere delle fibre di lunghezza abbastanza costante (20mm-50mm). Il taglio delle fibre non presenta alcuna difficoltà per via del residuo carbonioso che rende la fibra molto rigida. Poiché si tratta per lo più di laminati, anche se i diversi strati di *prepreg* risultano perfettamente separati o separabili, le fibre di ogni singolo strato risultano ancora tessute anche dopo il taglio (vedi **Figura 33-1**), e quindi devono essere prima sfilate. Fibre e tessuti tagliati e sfilati (vedi **Figura 33-2**) possono subire così il trattamento di gassificazione per la rimozione del *char* superficiale e/o essere riutilizzati direttamente per la produzione di compositi in fibra di carbonio corta.

Figura 33 Recupero fibre di carbonio: 1) materiale tagliato ancora tessuto 2) fibre tagliate e sfilate di 20-50mm 3) fibre dopo gassificazione 4) impregnazione delle fibre 5) termo-formatura in pressa.



3.3.2. Preparazione di compositi con fibre di carbonio riciclate

Al fine di valutare le prestazioni meccaniche delle fibre recuperate, è stato necessario preparare dei provini sia con fibra riciclata *chopped* (Ri-CCFRC) che con delle fibre vergini della stessa tipologia, tagliate a circa la stessa lunghezza. Sono stati preparati dei provini di dimensioni circa 200mm x 150mm x 4mm con un rapporto resina: fibra 50:50 p/p.

Figura 34. Preparazione dei provini per prove di trazione: 1) provini composito **RC-500** 2) lastre di compositi da cui sono stati ricavati i provini 3) provini **RC600-P600-30**



Per la preparazione e la caratterizzazione dei compositi a fibra corta, sono state utilizzate fibre di carbonio ottenute da pirolisi a 500 °C e 600 °C, senza o con post-trattamenti in ambiente ossidativo (in aria: a 500°C per 1h su fibre ottenute da pirolisi a 500°C; a 600 °C per 0.5h su fibre ottenute da pirolisi a 600°C) e fibre vergini (SAATI) della stessa tipologia.

L'impregnazione delle fibre è stata fatta manualmente: un certo quantitativo di fibra è stato miscelato con le corrispondenti quantità di resina e indurente premiscelati fino a bagnare completamente tutte le fibre (vedi **Figura 33-4**). Le fibre impregnate sono state distribuite omogeneamente sulla superficie di uno stampo in acciaio e curate in pressa a piatti caldi. I campioni preparati con le fibre riciclate e vergini sono riportati in **Tabella 12** specificando per ogni campione, ad esclusione di quelli a base di fibra vergine (**VC**), la temperatura di pirolisi in °C (**RC500** o **RC600**) e l'eventuale post-trattamento di gassificazione, specificando temperatura in °C e tempo in minuti (**P500-60** o **P600-30**). I provini adatti all'esecuzione di prove termomeccaniche sono stati ricavati, in azienda presso Ri-Ba Composites s.r.l., a partire dalla lastra di composito ottenuta in termopressa (vedi **Figura-33-5**).

Tabella 12. Compositi in fibra di carbonio.

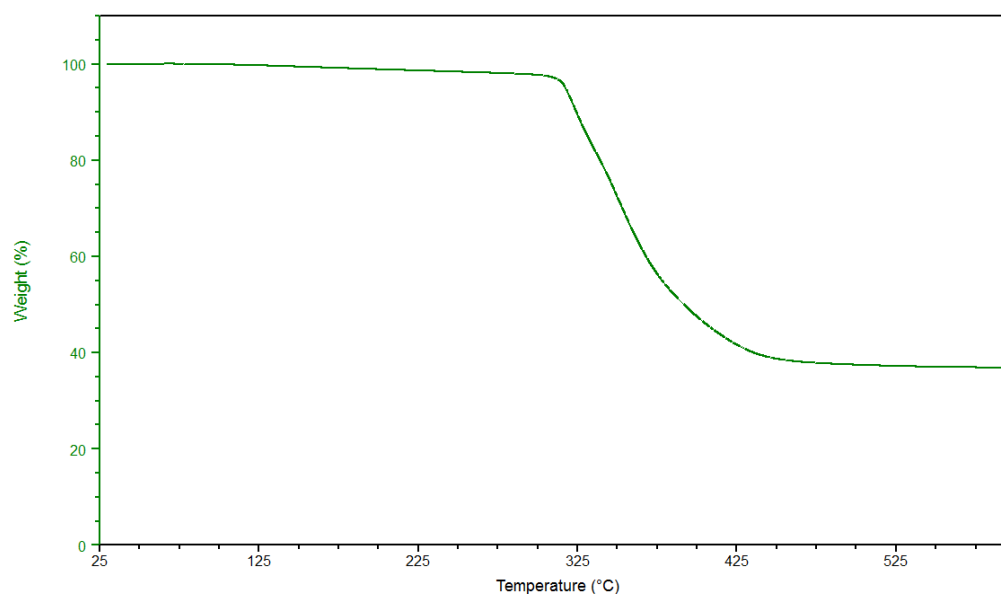
CAMPIONI	FIBRA	PIROLISI	POST-TRATTAMENTO	CICLO DI CURA
VC	VERGINE	-	-	110 C° 40 min. 45 bar
RC500	RICICLATA	500 °C	NO	110 C° 40 min. 45 bar
RC600	RICICLATA	600 °C	NO	110 C° 40 min. 45 bar
RC500-P500-60	RICICLATA	500 °C	1 h 500 °C	110 C° 40 min. 45 bar
RC600-P600-30	RICICLATA	600 °C	30 min. 600 °C	110 C° 40 min. 45 bar

3.3.3. Caratterizzazione termomeccanica dei compositi

Analisi termica

Per valutare il quantitativo di resina e fibra realmente presenti nel composito dopo la formatura e il ciclo di cura sono state eseguite delle analisi termo-gravimetriche dei compositi prodotti. I dati ottenuti sono riportati in **Tabella 13** e un termogramma rappresentativo in **Figura 35**.

Figura 35. Termogramma composito **RC500-P500-60**



Le misure sono state effettuate riscaldando i campioni in aria da temperatura ambiente fino a 600°C ad una velocità di 10°C/min. A titolo di esempio si riporta in **Figura 35** il comportamento del composito **R500-P500 60**: si può notare come il campione mostri una sola perdita di peso, che inizia poco dopo i 300°C e che è attribuibile alla degradazione termo-ossidativa della frazione di resina. Poiché la misura è condotta in aria è ragionevole assumere che la degradazione della resina non conduca a residui solidi significativi a fine prove: di conseguenza il residuo osservato a 600°C è attribuibile alla frazione di fibra

presente nel composito. In questo modo possiamo calcolare la composizione del composito prodotto e i dati ottenuti sono riportati per tutti i campioni in **Tabella 13**

Tabella 13. Valori analisi termiche compositi

CAMPIONE	T _{5%} (°C) ^{a)}	Residuo a 500 °C (%) ^{a)}
VC	316	47.
RC500	315	63
RC600	315	56
RC500-P500-60	315	52
RC600-P600-30	322	49

a) Determinato mediante TGA 10°C/min in aria.

Degno di nota è che, nel caso appena discusso di **RC500-P500 600**, la composizione (vedi **Tabella 13**) rispecchia ottimamente i rapporti iniziali resina/fibra, il che significa che durante il processo di impregnazione si è raggiunta una miscelazione omogenea dei due componenti. Per quasi tutti i compositi prodotti, con l'eccezione di **RC500** e **R600**, la composizione calcolata è piuttosto simile all'alimentazione, sinonimo di una buona miscelazione di resina e fibre. Il campione che più si discosta dall'alimentazione è **RC500**, nel quale le fibre utilizzate non hanno subito ulteriori trattamenti ossidativi e sono ancora ricoperte da un notevole residuo di resina che le rende rigide e compatte, anche dopo la trinciatura: questa è probabilmente la ragione per cui, in questo caso, la miscelazione tra la formulazione epossidica fluida e le fibre non è perfettamente riuscita, creando zone a diversa composizione relativa. Il composito **RC600** è meno influenzato dalla mancanza del post-trattamento di gassificazione, rispetto a **RC500**, in quanto le condizioni di pirolisi a temperatura superiore sono già in grado di fornire fibre più flessibili, anche senza ulteriori trattamenti. Tuttavia tutte le lastre, una volta tagliate, mostrano in tutti i casi alcuni vuoti e difetti. Pertanto, al fine di valutare la qualità dei provini di Ri-CCFRC destinati alle prove meccaniche, ciascuno di esso è stato misurato e pesato e per ciascun campione è stata determinata la densità apparente. La densità media calcolata per ciascuna formulazione composita è riportata in **Tabella 14**: è evidente che la compattazione dei compositi non è molto elevata; generalmente un composito in fibra di carbonio a matrice epossidica ha densità medie di circa 1,5-1,6 g/cm³, mentre qui i valori sono sempre più bassi e questo potrebbe dipendere dal fatto che nella pressatura a caldo il composito non ha avuto il tempo sufficiente per compattarsi a causa della preventiva e celere reticolazione della resina. Tuttavia, **VC**, **RC500-P500-60**, e **RC600-P600-30** mostrano densità simili (1,2 g/cm³), mentre i compositi ottenuti da fibre non-ossidate, che, come già detto sono più rigide, mostrano valori più bassi, tanto minori quanto più bassa è la temperatura di pirolisi.

Proprietà meccaniche

Al fine di ottenere una valutazione preliminare delle prestazioni raggiunte dalle proprietà meccaniche dei compositi preparati con fibre riciclate, test meccanici di sforzo/deformazione in modalità di trazione sono stati eseguiti su tutti i provini e per confronto anche sul composito ottenuto con fibre vergini. Come linea guida, si è scelto di analizzare sei campioni per ciascuna formulazione, la cui densità fosse il più vicino possibile al valore medio, al fine di eliminare il contributo di possibili vuoti macroscopici o difetti che potrebbero incidere sulle proprietà dei campioni. Come riportato in **Tabella 14**, le proprietà di VC sono simili a quelle osservate per i due compositi ottenuti con fibre riciclate post-trattate in aria, vale a dire **RC500-P500-60**, e **RC600-P600-30**. I moduli di Young di questi materiali sono decisamente simili e fanno ben sperare riguardo alla possibilità di utilizzare queste fibre riciclate come materie prime per la produzione di compositi. Al contrario, le proprietà finali a rottura differiscono significativamente, e in particolare diminuiscono quando sono impiegate fibre recuperate da pirolisi gassificate: infatti è noto che le proprietà meccaniche intrinseche delle fibre trattate ad alta temperatura potrebbero essere inficiate dalla pirolisi, riducendosi anche fino al 65% del loro valore iniziale, ma in questo caso potrebbe anche esserci la possibilità che qualche difetto dovuto al metodo di produzione impiegato per la produzione dei compositi che deve senza dubbio essere migliorato. I risultati relativi ai due Re-CCFRCs ottenuti con fibre non ulteriormente trattate dopo la pirolisi, vale a dire **RC500** e **RC600**, mostrano invece che il modulo elastico è inferiore rispetto ai casi precedenti: dal momento che entrambi i campioni sono caratterizzati da una minore densità, la ragione di un tale comportamento potrebbe essere ovviamente attribuita ad una minore compattazione della miscela non polimerizzata durante la cura nella pressa termica. Questo è forse uno dei fattori che influenzano di più la performance registrata: infatti l'inadeguata compattazione del composito nasce dalla scarsa flessibilità delle fibre grezze, che senza alcun ulteriore trattamento, sono troppo rigide per essere utilizzate efficacemente. Inoltre, la rigidità è indice che sono ancora presenti residui di resina non del tutto degradata; gli strati carboniosi che coprono i fasci fibrosi non favoriscono la buona bagnabilità da parte dei precursori liquidi della resina epossidica delle singole fibre. Pertanto, affinché la fibra pirolitica possa essere correttamente riutilizzata nella produzione di materiali compositi, i post-trattamenti di ossidazione appaiono necessari.

Tabella 14. Dati prove di trazione dei diversi compositi

CAMPIONE	DENSITÀ APPARENTE (g/cm³)^a	MODULO ELASTICO E (GPa)^b	CARICO A ROTTURA (MPa)^b	ALLUNGAMENTO A ROTTURA (%)^b
VC	1.2	1.9 ± 0.3	89 ± 31	7 ± 3
RC500	0.9	1.3 ± 0.3	44 ± 16	3 ± 1
RC600	1.1	1.3 ± 0.2	31 ± 11	3 ± 1
RC-500-P500-60	1.2	1.8 ± 0.3	56 ± 35	6 ± 3
RC-600-P600-30	1.2	1.8 ± 0.3	58 ± 14	5 ± 1

a) Determinata dal rapporto peso/volume dei singoli provini delle prove di trazione

b) Determinati mediante dinamometro a 5 mm/min e $L_0=25$ mm.

4. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sperimentale sono stati preparati nanocompositi e compositi avanzati a matrice epossidica. La stessa resina epossidica commerciale EC157/W61 è stata impiegata come matrice per nanocompositi rinforzati con grafene e funzionalizzati con *organoclay* e utilizzata per la preparazione di compositi rinforzati con fibre di carbonio corte (*chopped*) riciclate.

I nanocompositi contenenti grafene hanno tutti mantenuto le prestazioni meccaniche originarie della resina. Alcuni mostrano un leggero aumento del modulo di Young, del carico di rottura e dell'allungamento a rottura. La metodologia di dispersione non ha permesso di ottenere gli effetti migliorativi attesi: i tempi della sonicazione diretta, ridotti enormemente rispetto a quella indiretta, probabilmente in alcuni casi non sono stati sufficienti ad esfoliare efficacemente gli aggregati multistrato di grafene. In prospettiva risulta interessante valutare metodologie di dispersione delle nanocariche che valorizzino maggiormente l'effetto di rinforzo del grafene, aumentando i tempi di sonicazione e cercando di quantificare la quantità di grafene realmente presente nelle resine dopo la centrifugazione per avere una correlazione più diretta tra proprietà e quantità di nanocarica dispersa.

Sono stati prodotti anche tre nanocompositi contenenti rispettivamente bentonite e due *organoclay* al 3% e al 5%. Le proprietà meccaniche della resina sono rimaste praticamente invariate per carichi del 3% in peso di argille e sono leggermente peggiorate con carichi del 5%, soprattutto in termini di carico e allungamento a rottura. Le analisi cono-calorimetriche hanno rilevato un miglioramento del comportamento alla fiamma del composito **R+BeAPUA** rispetto alla resina bianca: ha presentato una diminuzione del pHRR del 17% additivato al 3%, mentre la diminuzione è del 13% quando al 5%. Gli altri nanocompositi hanno mantenuto o addirittura peggiorato le proprietà alla fiamma della resina. È quindi molto interessante proseguire lo screening delle proprietà alla fiamma di resine rinforzate con Bento-APUA anche a percentuali inferiori al 3% e condizioni di fiamma più critiche, cioè a potenze maggiori dei 25 kW/m² attualmente utilizzati.

Per quanto riguarda il riutilizzo di fibre di carbonio di recupero da pirolisi, queste sono state positivamente utilizzate nella preparazione di nuovi compositi rinforzati a fibra corta. È stato constatato che, affinché le fibre da pirolisi possano manifestare proprietà meccaniche comparabili con una fibra vergine, esse devono subire un trattamento di

ossidazione ad alta temperatura per rimuovere gli eventuali residui di resina e il residuo carbonioso superficiale, i quali, oltre a rendere la fibra molto rigida, ne impediscono un'adeguata e completa bagnabilità nei confronti della resina. Le fibre post-trattate fanno ben sperare per quanto riguarda future applicazioni in campi dove non sono richieste elevate prestazioni meccaniche e in quei settori, dove il minor costo delle fibre, potrebbe aprire le porte a nuove applicazioni. In prospettiva di quanto detto, si rende necessario valutare e adeguare alcune tecniche di lavorazione di compositi a fibra corta e iniziare a realizzare piccoli manufatti a diversa geometria.

5. PARTE SPERIMENTALE

5.1. Reagenti e materiali

I componenti della resina epossidica, prepolimero EC157 (R) e indurente W61 (I), sono stati gentilmente forniti da ELANTAS Italia s.r.l. e preparati seguendo le informazioni riportate sulla scheda tecnica fornita dall'azienda. Il Grafene (G) è stato gentilmente offerto dalla ditta GNext sas (Bologna). Il Tetraidrofurano (THF) (Sigma-Aldrich), l'acetone (Sigma-Aldrich), il cloroformio (Sigma-Aldrich) e la bentonite (Sigma-Aldrich) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni. Le *organoclay* BENTO-BFTDA e BENTO-APUA sono state preparate dal gruppo di ricerca del Prof. Comes Franchini, presso il Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna; le fibre vergini sono state gentilmente fornite da RI-BA Composites s.r.l.; le fibre riciclate provengono da un impianto pilota di pirolisi discontinuo progettato e costruito dalla CURTI s.p.a.

Gli stampi in alluminio utilizzati per la cottura delle resine sono stati progettati e costruiti in collaborazione con RI-BA Composites s.r.l. La stessa azienda ha gentilmente fornito anche l'agente distaccante, Chemlease PMR90, con cui rivestire gli stampi.

5.2. Strumenti e metodi

Le analisi termogravimetriche (TGA) sono state effettuate con una termobilancia della TA Instruments modello SDT-600; le misure sono state fatte tutte in crogioli di allumina contenenti circa 10 mg di campione analizzato nelle condizioni specificate durante le singole discussioni.

Le analisi calorimetriche sono state condotte con un calorimetro differenziale a scansione modulato TA Instruments Q2000 collegato al sistema di raffreddamento RCS; le misure sono state fatte tutte in crogioli di alluminio contenenti circa 2-5 mg di campione

Lo studio delle proprietà termomeccaniche è stato effettuato mediante analisi dinamico meccanica (DMA) con lo strumento Perkin Elmer DMA7 in modalità *three point bending*. Per quanto riguarda le condizioni di analisi, è stato impostato uno sforzo statico di 1×10^6 Pa ed uno sforzo dinamico di 8×10^5 Pa, una frequenza di oscillazione della sollecitazione pari a 1Hz ed un'ampiezza massima di oscillazione di 10 μ m. Le dimensioni medie dei provini, ottenute per ridimensionamento delle barrette di resina reticolata negli appositi stampi in alluminio riportati in **Figura 9**, sono $X \approx 15$ mm, $Y \approx 5$ mm e $Z \approx 2$ mm. L'analisi è

stata condotta in scansione di temperatura, con una velocità di riscaldamento di 3°C/min, da 30°C a +150°C.

Le prove meccaniche di trazione in modalità sforzo/deformazione sono state effettuate a temperatura ambiente (circa 20°C) mediante un dinamometro Remet TC 10 equipaggiato con cella di carico da 10kN. I provini per le prove di trazione sono stati ricavati dalle barrette di resina reticolata nell'apposito stampo. Sono stati ottenuti provini con sezione rettangolare di circa 2 x 5 mm e lunghezza del tratto utile di circa 25 mm, in accordo con la norma ASTM D638. Le estremità necessarie per l'aggraffaggio dei provini sono state avvolte con del nastro adesivo di carta. Il provino così preparato viene montato, previo azzeramento del carico. Le misure sono state condotte con velocità di trazione di 5mm/min, in accordo con la norma ASTM D638 per provini di questa forma e dimensione.

La dispersione delle nanocariche mediante ultrasuoni è stata realizzata mediante un sonicatore a punta (*Tip Sonicator*) della SONICS modello VibraCell VC-750, frequenza 20 KHz, potenza variabile e puntale di 254 mm di diametro.

Le proprietà alla fiamma dei nanocompositi sono state analizzate mediante un cono-calorimetro della FTT, costruito e progettato secondo le norme ASTM E1354/ISO 5660. I provini, di dimensioni 100mmx100mmx5mm, sono stati realizzati mediante lo stampo in alluminio riportato in **Figura 18**. Le misure sono state eseguite ad una potenza di 25 Kw/m², in presenza di rete di contenimento in acciaio e con rivestimento inferiore di contenimento fatto con foglio di acciaio tagliato su misura. Per tutte le misure si è rispettato quanto riportato nella norma ISO 5660.

La morfologia delle fibre di carbonio a seguito da pirolisi è stata osservata al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) ZEISS modello EVO 50 EP in modalità "Environmental" alla pressione di ≈ 100 Pa dentro la camera.

Per applicare correttamente il ciclo di cura della resina, tutti le formulazioni di resina sono state curate in una muffola programmabile della Nabertherm Program Controller S27.

5.3. Preparazione delle dispersioni di nanocariche in resina

5.3.1. Preparazione dispersioni contenenti grafene

Sono state preparate diverse dispersioni di grafene (G) in resina EC157 (R), sia pure che diluita con solvente in rapporto 1:1 con o senza centrifugazione (c.) prima dell'aggiunta dell'indurente W61 (I). Una volta miscelate le formulazioni sono state curate come da ciclo di cura consigliato in scheda tecnica:

- 24h isoterma a 40°C;
- rampa 10 °C/h fino a 120°C per un totale di 8h;
- isoterma a 120°C per 6h

Il rapporto resina-indurente R:I utilizzato in tutte le prove è 100:17 come suggerito nella scheda tecnica.

R+I +G500 c. son. 30 min. 50%: 11.7 mg di grafene sono stati pesati e trasferiti in un pallone da 100ml e direttamente sospesi in 20 gr di resina mediante sonicatore a punta con cicli di sonicazione pulsata ON/OFF di 2 min. per un totale di 30 min. e potenza del 50 %. La sospensione è stata trasferita in un provettone e centrifugata a 5000 giri/min. per 10 min. 15 gr. di surnatante sono stati trasferiti in un bocchettino di vetro, in cui si sono aggiunti 2.55 gr di indurente. Dopo aver disperso l'indurente mediante agitazione manuale con bacchettina di vetro, la resina è stata colata in stampo e fatta curare in muffola secondo il ciclo di cura raccomandato.

R+I +G500v.c. son. 2 h. 50%: 11.7 mg di grafene sono stati pesati e trasferiti in un pallone da 100ml a cui sono stati aggiunti 20 ml di THF e 20 gr di resina. La dispersione è avvenuta mediante *Tip sonicator* immergendo il pallone in un bagno di ghiaccio e applicando dei cicli di sonicazione pulsata ON/OFF di 5 min. per un totale di 2 h e potenza del 50 %. È stato rimosso il solvente al rotavapor e le eventuali tracce in pompa ad alto vuoto per circa 6 h. La sospensione è stata poi trasferita in un provettone per essere centrifugata a 5000 giri/min. per 10 min. Infine 10 gr di surnatante sono stati trasferiti in un bocchettino di vetro, in cui si sono aggiunti 1.7 gr di indurente. Dopo aver disperso del tutto l'indurente, mediante agitazione manuale con bacchettina di vetro, la resina è stata colata nell'apposito stampo d'alluminio trattato già con distaccante, e fatta curare in muffola secondo il ciclo di cura raccomandato.

R+I+G500v.c. son.3.5h 80%: 11.7 mg di grafene sono stati pesati e trasferiti in un pallone da 100ml a cui sono stati aggiunti 20 ml di THF e 20 gr di resina. La dispersione è avvenuta mediante *Tip sonicator* immergendo il pallone in un bagno di ghiaccio e applicando dei cicli di sonicazione pulsata ON/OFF di 5 min. per un totale di 3.5 h e potenza dell'80 %. È stato rimosso il solvente al rotavapor e le eventuali tracce in pompa ad alto vuoto per circa 6 h. La sospensione è stata poi trasferita in un provettone per essere centrifugata a 5000 giri/min. per 10 min. Infine 10 gr di surnatante sono stati trasferiti in un bocchettino di vetro, in cui si sono aggiunti 1.7 gr di indurente. Dopo aver disperso del tutto l'indurente, mediante agitazione manuale con bacchettina di vetro, la resina è stata colata nell'apposito stampo d'alluminio trattato già con distaccante, e fatta curare in muffola secondo il ciclo di cura raccomandato.

R+I +G500/2 v.c. son. 2h. 50% e R+I+G500/2v.c. son.3.5h 80%: queste sospensioni sono state ottenute per diluizione di 5 gr di surnatante rispettivamente della sospensione R+G500v.c. son. 2 h. 50% e R+G500v.c. son.3.5h 80% aggiungendo di 5 gr R (1:1 p/p) in un bocchettino in vetro e sonicando al *Tip sonicator* per 30 min. 50% di potenza. Dopo ciò, sono stati aggiunti 1.7 gr di indurente a ciascuna formulazione che sono stati dispersi completamente mediante agitazione manuale con bacchettina di vetro. Le resine sono state colate nell'apposito stampo d'alluminio trattato già con distaccante, e fatte curare in muffola secondo il ciclo di cura raccomandato.

R+I +G500 v. son. 6h. 80%: 11.7 mg di grafene sono stati pesati e trasferiti in un pallone da 100ml a cui sono stati aggiunti 20 ml di acetone e 20 gr di resina. La dispersione è avvenuta mediante *Tip sonicator* immergendo il pallone in un bagno di ghiaccio e applicando dei cicli di sonicazione pulsata ON/OFF di 5 min. per un totale di 6 h e potenza dell'80 %. È stato rimosso il solvente al rotavapor e le eventuali tracce in pompa ad alto vuoto per circa 6 h. In un bocchettino di vetro sono stati trasferiti 10 gr di sospensione e sono stati aggiunti 1.7 gr di indurente. Dopo aver disperso del tutto l'indurente, mediante agitazione manuale con bacchettina di vetro, la resina è stata colata nell'apposito stampo d'alluminio trattato già con distaccante, e fatta curare in muffola secondo il ciclo di cura raccomandato.

R+I +G500 v.c. son. 6h. 80%: 11.7 mg di grafene sono stati pesati e trasferiti in un pallone da 100ml a cui sono stati aggiunti 20 ml di acetone e 20 gr di resina. La dispersione è avvenuta mediante *Tip sonicator* immergendo il pallone in un bagno di ghiaccio e

applicando dei cicli di sonicazione pulsata ON/OFF di 5 min. per un totale di 6 h e potenza dell'80 %. È stato rimosso il solvente al rotavapor e le eventuali tracce in pompa ad alto vuoto per circa 6 h. La sospensione è stata poi trasferita in un provettone per essere centrifugata a 5000 giri/min. per 10 min. Infine 10 gr di surnatante sono stati trasferiti in un bocchettino di vetro, in cui si sono aggiunti 1.7 gr di indurente. Dopo aver disperso del tutto l'indurente, mediante agitazione manuale con bacchettina di vetro, la resina è stata colata nell'apposito stampo d'alluminio trattato già con distaccante, e fatta curare in muffola secondo il ciclo di cura raccomandato.

5.3.2. Preparazione dispersioni contenenti bentonite/organoclay

Un quantitativo di 70 gr R è stato pesato in un provettone con tappo a vite da 100 ml; a questo si è aggiunta un determinata quantità di nanocarica corrispondere alla percentuale in peso calcolata sul composito finale, R+I [EC157+W61]. La miscela è stata agitata manualmente mediante una spatola per qualche minuto fino ad ottenere una buona dispersione. Il provettone contenete la resina additivata è stato posto in un bagno d'acqua e trattato agli ultrasuoni per un certo tempo e con potenza fissa. Infine, sono stati aggiunti 11.9 gr di indurente. In **Tabella 15** sono riportati i quantitativi esatti di nanocarica, i tempi e la potenza del sonicatore utilizzati. La formulazione ottenuta è stata mescolata manualmente per circa un minuto per cercare di rendere omogenea la dispersione dell'indurente nel prepolimero e subito dopo è stata colata all'interno degli stampi d'alluminio, precedentemente preparati mediante l'applicazione di un agente distaccante. Gli stampi sono quindi posti in muffola e curati con il seguente ciclo termico consigliato da scheda tecnica:

- 24h isoterma a 40°C;
- rampa 10 °C/h fino a 120°C per un totale di 8h;
- isoterma a 120°C per 6h

Nei casi in cui è stata necessaria l'agitazione meccanica, la resina è stata pesata in un pallone da 100 ml a cui è stata aggiunta la nanocarica. Nel pallone, quindi, è stata inserita un'asta di agitazione, in vetro con paletta in PTFE delle giuste dimensioni, collegata ad un agitatore meccanico. Le soluzioni sono state tenute in agitazione a 700 rpm per 30 min. e subito dopo trasferite in un provettone da 100 ml per il trattamento agli ultrasuoni, l'aggiunta dell'indurente e la formatura in stampo nelle stesse modalità descritte sopra.

Tabella 15. Dettagli sperimentali della formulazione delle resine.

CAMPIONI	NANOCARICA- QUANTITA'	AGITAZIONE	TEMPO DI SONICAZIONE	POTENZA
R+I				
R+I+BENTO 3%	Bentonite 2.46 gr	MANUALE	30 minuti	50%
R+I + BFTDA 3%	Organoclay con BFTDA 2.46 gr	MANUALE	30 minuti	50%
R+I+ APUA 3%	Organoclay con APUA 2.46 gr	MANUALE	30 minuti	50%
R+I + BENTO 5%	Bentonite 4.10 gr	MECCANICA 700 rpm 30 min	1.5 ora	60%
R+I + BFTDA 5%	Organoclay con BFTDA 4.10 gr	MECCANICA 700 rpm 30 min	1.5 ora	60%
R+I + APUA 5%	Organoclay con APUA 4.10 gr	MECCANICA 700 rpm 30 min	1.5 ora	60%

5.4. Preparazione compositi in fibra di carbonio recuperata mediante pirolisi

Tutti i compositi sono stati preparati presso l'azienda RI-BA Composites s.r.l. Le fibre adoperate per preparazione del composito sono state aggiunte in un becher da 2 l contenete una determinata quantità dei componenti commerciali del sistema epossidico ED157/W61 (100:17). Le fibre sono state pesate in modo da garantire un rapporto fibra:resina 1:1 p/p. L'impregnazione è stata effettuata manualmente miscelando con una spatola o mediante una bacchettina di vetro o di legno la miscela fibra-resina avendo cura di bagnare completamente le fibre. A impregnazione ultimata, le fibre sono state distribuite uniformemente sull'intera superficie di uno stampo da pressa, già riscaldato a 110 °C, di dimensioni 290mm x 210mm x 5mm. Dopo l'applicazione del controstampo, si è applicata una pressione di 45 bar per 40 min. Stampo e controstampo sono stati precedentemente trattati con l'agente distaccante Chemlease PMR90. Le quantità di fibra e di resina/indurente adoperate per ogni campione sono riportate in **Tabella 16**.

Tabella 16. Quantità di fibra e resina/indurente adoperate per la preparazione dei compositi.

CAMPIONE	FIBRA(g)	R:I (g)
VC	104	88.9:15.1
RC500	84	71.8:12.2
RC600	45	38.5:6.5
RC500-P500-60	103	88:15
RC600-P600-30	106	90.6:15.4

6. BIBLIOGRAFIA E ALLEGATI

1. K. K. Chawla, *Composite Materials: Science and Engineering*, 1998.
2. S. Mazumdar, *Composites manufacturing: materials, product, and process engineering*, 2001.
3. H. Lee and K. Neville, *Handbook of epoxy resins*, 1967.
4. C. Cole and J. Hechler, *Macromolecules*, 1991, **24**, 3098–3110.
5. P. Mallick, *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*, 3rd., 2008.
6. R. Bacon and C. Moses, in *High Performance Polymers: Their Origin and Development SE - 33*, eds. R. Seymour and G. Kirshenbaum, Springer Netherlands, 1986, pp. 341–353.
7. J. Gorss, *Am. Chem. Soc.*, 2003.
8. K. S. Novoselov, a K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, and a a Firsov, *Science*, 2004, **306**, 666–9.
9. K. Novoselov and D. Jiang, *Proc. ...*, 2005, **102**, 10451–10453.
10. A. Geim and K. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 183–191.
11. C. Lee, X. Wei, J. Kysar, and J. Hone, *Science (80-.)*, 2008, **321**, 385–8.
12. A. a Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 902–907.
13. Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, 2005, **438**, 201–4.
14. J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 2458–62.
15. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 3498–502.
16. X. Lu, M. Yu, H. Huang, and R. Ruoff, *Nanotechnology*, 1999, **10**, 269–272.
17. M. Cai, D. Thorpe, D. H. Adamson, and H. C. Schniepp, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 24992.
18. W. H. Jr and R. Offeman, *J. Am. Chem. ...*, 1958, **208**, 1937.
19. D. Dreyer and S. Park, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 228–240.

20. L. B. Casabianca, M. a Shaibat, W. W. Cai, S. Park, R. Piner, R. S. Ruoff, and Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 5672–6.
21. A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, *J. Phys. ...*, 1998, **5647**, 4477–4482.
22. W. Gao, L. Alemany, L. Ci, and P. Ajayan, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 403–408.
23. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon N. Y.*, 2007, **45**, 1558–1565.
24. H. J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S. M. Yoon, H. K. Park, I. S. Jung, M. H. Jin, H. K. Jeong, J. M. Kim, J. Y. Choi, and Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1987–1992.
25. H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. a Saville, and I. a Aksay, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 8535–9.
26. C. Berger, Z. Song, T. Li, and X. Li, *J. ...*, 2004, 1–5.
27. X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, *Science*, 2009, **324**, 1312–4.
28. E. Giannelis, R. Krishnamoorti, and E. Manias, *Adv. Polym. Sci.*, 1999, **138**.
29. B. Jahn and E. Witten, *Carbon Compos.*, 2013.
30. S. Pimenta and S. T. Pinho, *Compos. Struct.*, 2012, **94**, 3669–3684.
31. S. J. Pickering, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2006, **37**, 1206–1215.
32. S. Pimenta and S. T. Pinho, *Waste Manag.*, 2011, **31**, 378–92.
33. L. O. Meyer, K. Schulte, and E. Grove-Nielsen, *J. Compos. Mater.*, 2009, **43**, 1121–1132.
34. S. Pickering, R. Kelly, and J. Kennerley, *Compos. Sci. ...*, 2000, **60**, 509–523.
35. G. Jiang, S. J. Pickering, G. S. Walker, K. H. Wong, and C. D. Rudd, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**, 2588–2593.
36. E. Giannelis, *Adv. Mater.*, 1996, 29–35.
37. E. Giannelis, in *Annual conference on fire research*, 1998.
38. P. Messersmith and E. Giannelis, *Chem. Mater.*, 1994, 1719–1725.
39. J. Gilman and T. Kashiwagi, ... *Polym. ...*, 1999, 249–265.

40. G. Beyer, *Plast. Addit. Compd.*, 2005.
41. M. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, and H. Song, *ACS ...*, 2009, **3**, 3884–3890.
42. Y.-J. Wan, L.-C. Tang, L.-X. Gong, D. Yan, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, and G.-Q. Lai, *Carbon N. Y.*, 2014, **69**, 467–480.
43. H. Feng, X. Wang, and D. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 10160–10171.
44. C. E. Corcione, F. Freuli, and A. Maffezzoli, 2013.
45. D. Bortz, E. Heras, and I. Martin-Gullon, *Macromolecules*, 2011, **45**, 238–245.
46. J. Taurozzi, V. Hackley, and M. Wiesner, *NIST Spec. Publ.*, 2012, 14.
47. C. Zilg, R. Thomann, J. Finter, and R. Mülhaupt, *Macromol. Mater. Eng.*, 2000, **280-281**, 41–46.
48. F. Hussain, *J. Compos. Mater.*, 2006, **40**, 1511–1575.
49. A. Morgan and C. Wilkie, *Flame retardant polymer nanocomposites*, 2007.
50. F. a. López, O. Rodríguez, F. J. Alguacil, I. García-Díaz, T. a. Centeno, J. L. García-Fierro, and C. González, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2013, **104**, 675–683.

ALLEGATO 1

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 TA (al di sopra dei 25°C) ma ri richiede post indurimento a caldo per sformatura 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 sformatura del modello.

CARATTERISTICHE TIPICHE DEL SISTEMA
Resina

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

Indurente

			Paglierino	
Colore indurente			5	15
Viscosita' a: 25°C		IO-10-50 (EN13702-2)	mPas	
Densita' 25°C		IO-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	

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

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-10-69 (ASTM D 3418)	°C	84	90
		°C	114	120
Tg massima	IO-10-69 (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-10-66 (ASTM D 790)	MN/m ²	110	120
Deformazione massima	IO-10-66 (ASTM D 790)	%	5,5	8,5
Deformazione a rottura	IO-10-66 (ASTM D 790)	%	6,5	11,0
Modulo di elasticita' a flessione	IO-10-66 (ASTM D 790)	MN/m ²	2.600	3.000
Resistenza a trazione	IO-10-63 (ASTM D 638)	MN/m ²	70	80
Allungamento a rottura	IO-10-63 (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 Marzo 2011
 revisione n° 00

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.