

ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

D I S T A R T

Dipartimento di Ingegneria delle Strutture, dei Trasporti,
delle Acque, del Rilevamento, del Territorio

TESI DI LAUREA IN MECCANICA DEI MATERIALI INNOVATIVI LS

**ANALISI SPERIMENTALE DEGLI EFFETTI DI
TEMPERATURE ELEVATE SUL COMPORTAMENTO
STRUTTURALE DEI RINFORZI IN FRP**

Tesi di Laurea di:

Luca Sgarito

Relatore:

Prof. Ing. **Giovanni Pascale**

Correlatori:

Prof. Ing. **Maria Bignozzi**

Prof. **Lino Credali**

Roberto Carli

Sessione invernale

Anno Accademico 2006 - 2007

*Se poni una piccola cosa su un'altra piccola cosa,
e fai questo continuamente, presto avrai una cosa grande.*

(Esiodo, *Opere e giorni*, 361 s.)

*Ai miei genitori,
costanti punti di riferimento.*

PREMESSA	- 1 -
1 MATERIALI COMPOSITI	- 3 -
1.1 DEFINIZIONE ED INTRODUZIONE STORICA	- 3 -
1.2 CLASSIFICAZIONE DEI MATERIALI COMPOSITI	- 5 -
1.2.1 Materiali compositi a fibre	- 7 -
1.2.2 Materiali compositi a scaglie	- 19 -
1.2.3 Materiali compositi a particelle	- 20 -
1.2.4 Materiali compositi con riempitivo.....	- 20 -
1.2.5 Materiali compositi a lamine.....	- 21 -
1.3 PROPRIETÀ MECCANICHE DEGLI FRP	- 22 -
1.4 L'IMPIEGO DEGLI FRP IN CAMPO EDILE	- 30 -
2 MATRICI POLIMERICHE	- 35 -
2.1 INTRODUZIONE E CLASSIFICAZIONE.....	- 35 -
2.2 CARATTERISTICHE PRINCIPALI DELLE VARIE FAMIGLIE DI RESINE.....	- 38 -
2.2.1 Resine termoindurenti.....	- 39 -
2.2.2 Resine termoplastiche.....	- 47 -
2.3 PROPRIETÀ DELLE RESINE	- 51 -
3 RIFERIMENTO NORMATIVO	- 53 -
3.1 INTRODUZIONE ALLE NORME.....	- 53 -
3.2 PROVE CARATTERIZZANTI I POLIMERI	- 55 -
3.2.1 Modulo Elastico, tensione di snervamento ed allungamento a trazione.....	- 56 -
3.2.2 Modulo Elastico, tensione di snervamento ed allungamento in flessione.....	- 68 -
3.2.3 Temperatura di flessione sotto carico HDT.....	- 69 -
3.2.4 Temperatura di transizione vetrosa T_g	- 78 -
3.2.5 Creep	- 86 -
4 STUDIO SPERIMENTALE	- 91 -
4.1 INTRODUZIONE GENERALE	- 91 -
4.2 PROVE DI TIPO HDT	- 93 -
4.2.1 Confezionamento dei provini.....	- 93 -
4.2.2 Svolgimento della prova ed analisi dei dati.....	- 96 -
4.3 PROVE DI TIPO DSC	- 117 -
4.3.1 Confezionamento dei provini.....	- 117 -
4.3.2 Svolgimento della prova ed analisi dei dati.....	- 118 -
4.4 PROVE DI TRAZIONE	- 132 -
4.4.1 Confezionamento dei provini.....	- 132 -
4.4.2 Svolgimento della prova ed analisi dei dati.....	- 136 -
5 ELABORAZIONE DATI E CONCLUSIONI	- 151 -
5.1 ELABORAZIONE DATI	- 151 -
5.1.1 Confronto tra prove HDT e DSC.....	- 151 -
5.1.2 Correlazione tra prove termiche e meccaniche	- 153 -
5.2 CONCLUSIONI.....	- 158 -
BIBLIOGRAFIA	- 165 -
RINGRAZIAMENTI	- 169 -

Premessa

I materiali compositi sono stati, negli ultimi anni, oggetto di notevole interesse e di sviluppo nel campo dell'ingegneria civile, in quanto sono capaci di elevate prestazioni uniti ad un peso modesto e ad un costo finale relativamente basso che li rendono estremamente efficaci principalmente come sistemi di rinforzo di strutture esistenti. Nonostante in altri settori siano ampiamente utilizzati da decenni, non trovano, nel campo civile, un'estesa applicazione come i materiali convenzionali quali il calcestruzzo, l'acciaio ed il legno.

In questa tesi si è voluta porre l'attenzione sulla suscettibilità alle alte temperature delle resine che li compongono. Tale scelta è nata osservando le notevoli deformazioni subite da un campione di resina lasciato casualmente esposto ai raggi solari e sottoposto così a temperature elevate dovute all'esposizione. Si è voluto quindi affrontare sperimentalmente questo aspetto cercando di valutare il comportamento alle alte temperature di questi materiali.

Lo studio del comportamento alle alte temperature delle resine utilizzate per l'applicazione dei materiali compositi è risultato un campo di studio ancora non completamente sviluppato, nel quale c'è ancora necessità di ricerche per meglio chiarire alcuni aspetti del comportamento.

L'analisi di questi materiali si sviluppa partendo dal contesto storico, e procedendo successivamente ad una accurata classificazione delle varie tipologie di materiali compositi soffermandosi sull'utilizzo nel campo civile degli FRP (Fiber Reinforced Polymer) e mettendone in risalto le proprietà meccaniche.

Considerata l'influenza che il comportamento delle resine riveste nel comportamento alle alte temperature dei materiali compositi si è, per questi elementi, eseguita una classificazione in

base alle loro proprietà fisico-chimiche e ne sono state esaminate le principali proprietà meccaniche e termiche quali il modulo elastico, la tensione di rottura, la temperatura di transizione vetrosa e il fenomeno del creep.

Sono state successivamente eseguite delle prove sperimentali, effettuate presso il Laboratorio Resistenza Materiali e presso il Laboratorio del Dipartimento di Chimica Applicata e Scienza dei Materiali, su dei provini confezionati con otto differenti resine epossidiche. Per valutarne il comportamento alle alte temperature, le indagini sperimentali hanno valutato dapprima le temperature di transizione vetrosa delle resine in questione e, in seguito, le loro caratteristiche meccaniche. Dalla correlazione dei dati rilevati si sono cercati possibili legami tra le caratteristiche meccaniche e le proprietà termiche delle resine.

Si sono infine valutati gli aspetti dell'applicazione degli FRP che possano influire sul comportamento del materiale composito soggetto alle alte temperature valutando delle possibili precauzioni che possano essere considerate in fase progettuale.

1 Materiali Compositi

1.1 Definizione ed introduzione storica

L'impiego dei materiali compositi, intesi come materiali ottenuti dall'accoppiamento di due o più costituenti, risulta avere origini storiche ben lontane nel tempo. L'idea di accoppiare più materiali con caratteristiche diverse, con lo scopo di trarre i maggiori benefici da i vari componenti, si può far risalire all'epoca degli Egizi. Essi, infatti, hanno avuto l'intuizione di miscelare al fango, normalmente utilizzato per la realizzazione di mattoni, della paglia con lo scopo di migliorarne le caratteristiche.

Un altro esempio, cronologicamente più vicino, è rappresentato dal cemento armato, che tuttora rappresenta uno dei materiali più in uso nelle costruzioni. In questo caso, l'aggiunta di tondini di acciaio al calcestruzzo conferisce allo stesso la capacità di resistere, nel suo complesso, a trazione, e pertanto a flessione permettendo così la realizzazione di strutture altrimenti non realizzabili.

Il composito è quindi un materiale non omogeneo e spesso anisotropo, costituito da più componenti unite con lo scopo di combinarne le proprietà chimiche e meccaniche in modo da ottimizzarle nel prodotto finale, ottenendo caratteristiche non ottenibili con i singoli costituenti.

La definizione di composito riportata va però intesa a livello macrostrutturale in quanto a livello microstrutturale quasi tutti i materiali potrebbero essere intesi come compositi.

A livello più generale il composito può risultare formato da più costituenti: quelli che ne definiscono la struttura interna (fibre, scaglie, particelle), quelli che ne determinano la forma globale (matrici), ed infine i leganti che permettono la coesione all'interfaccia tra i primi due costituenti.

La combinazione di due o più materiali compositi produce oggi materiali e strutture che trovano applicazioni vaste e sempre più numerose.

I materiali compositi fibrosi a matrice polimerica sono in questi ultimi decenni oggetto di notevole interesse e di sviluppo derivanti dalle applicazioni in alcuni ambiti tecnico-produttivi, quali l'aeronautica, la ricerca aerospaziale, il settore automobilistico, in cui è di primaria importanza poter usufruire di materiali con caratteristiche meccaniche elevate, unite a leggerezza e a resistenza alle alte temperature. In tali settori, i materiali compositi sono stati utilizzati sin dagli inizi degli anni '60, mentre nel settore delle costruzioni, l'interesse verso questi tipo di materiali compositi si è diffuso solo recentemente.

La prima nazione a credere fortemente nell'utilizzo di questi materiali applicati all'ingegneria civile ed, in particolare, a strutture in cemento armato (c.a.) e cemento armato precompresso (c.a.p.) fu il Giappone che circa 15 anni fa destinò sforzi e risorse economiche per la ricerca in questo settore. Per questo motivo il Giappone è fra i leader in questo campo dal punto di vista normativo e tecnologico.

Anche gli Stati Uniti sono divenuti un punto di riferimento per il quadro normativo fornito relativo ai materiali compositi, nonostante un ritardo iniziale che è stato colmato anche grazie alle notevoli risorse stanziare nel campo aeronautico e aerospaziale,.

Attualmente negli Stati Uniti vi sono tre organismi che si occupano della normazione dei compositi nelle costruzioni: la commissione ACI (American Concrete Institute) 440; la ASTM (American Society for Testing and Materials) e il Composite Institute.

In Europa è ancora in fase di sviluppo la redazione di un quadro normativo completo che regoli l'utilizzo dei materiali compositi nel settore delle costruzioni, anche se sono stati emanati documenti come il FIB Bulletin 14 redatto dal Task Group 9.3. In

Italia invece l'utilizzo di tali materiali nel campo delle costruzioni è regolato dalle istruzioni CNR-DT 200/2004.

Prima di entrare nel dettaglio, è bene ricordare che l'uso estensivo di una nuova tecnologia è soggetta al superamento di alcune problematiche che ne ostacolano l'utilizzo su larga scala quali la minor diffusione di questi materiali rispetto ai quelli convenzionali, nondimeno il differente approccio nelle fasi di progetto e verifica. Entrambi questi fattori si ripercuotono negativamente sul costo e quindi sulla diffusione dei materiali. Inoltre l'uso relativamente nuovo dei materiali compositi è causa della scarsità di dati sperimentali consolidati. Questi possono essere alcuni elementi che scoraggiano il progettista nell'utilizzo di questi materiali a favore di quelli tradizionali, ampiamente conosciuti e normati.

Anche il calcestruzzo e l'acciaio, in tempi non recenti, passarono attraverso questa fase e, solo dopo una lunga serie di ricerche approfondite, progetti dimostrativi e miglioramenti tecnologici, si guadagnarono un posto tra i materiali usati nelle nuove costruzioni.

È prevedibile quindi che nell'arco di pochi anni l'utilizzo dei materiali compositi nel campo delle costruzioni possa subire un ulteriore incremento in termini di numero di applicazioni grazie al fatto che i compositi hanno dimostrato buone prestazioni sia utilizzati singolarmente, in sostituzione di materiali più tradizionali, sia abbinati ad essi. In questo caso i compositi hanno permesso di valorizzare e sfruttare al meglio le potenzialità di materiali già utilizzati, aumentandone le possibilità di impiego [Di Tommaso, 2002].

1.2 Classificazione dei materiali compositi

Vi sono varie possibilità di classificazione per i materiali compositi che dipendono, di volta in volta, da caratteristiche fisico-

chimiche diverse quali la forma dei costituenti, la natura dei componenti, ecc.

La classificazione più significativa dei materiali compositi può essere effettuata in base alla forma dei costituenti della struttura interna che possono presentarsi sotto forma di fibre, scaglie, particelle e riempitivi come illustrato in Figura 1.1

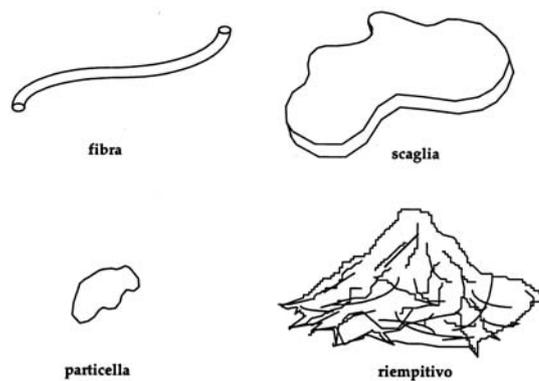


Figura 1.1 – Costituenti strutturali dei compositi

Questa classificazione basata sulla forma dei costituenti consente di distinguerli in:

- a) compositi a **fibre**;
- b) compositi a **scaglie**;
- c) compositi a **particelle**;
- d) compositi con **riempitivo**;
- e) compositi a **lamine**.

Una loro rappresentazione è illustrata in Figura 1.2

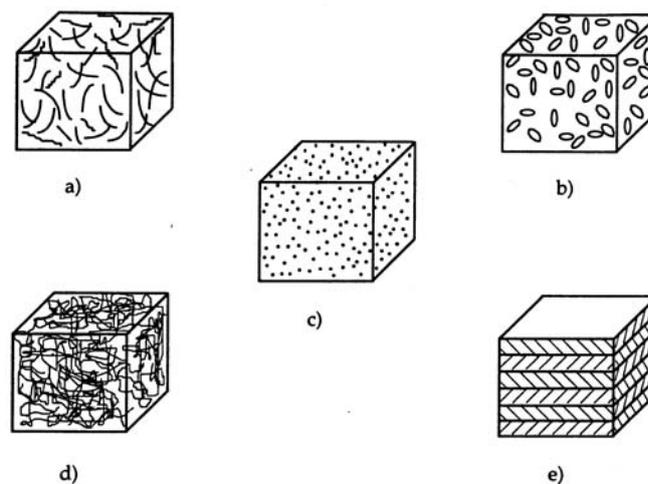


Figura 1.2 - Classificazione in base alla forma dei costituenti

Un'altra possibile classificazione può essere fatta considerando i costituenti del materiale composito: fibra e matrice. Ad esempio, le fibre possono essere organiche o inorganiche. Questa classificazione basata sulla natura dei costituenti può però risultare troppo particolareggiata per essere approfondita in un contesto di panoramica generale.

1.2.1 Materiali compositi a fibre

I materiali compositi a fibre sono generalmente costituiti da una fase matrice rinforzata tramite fibre. All'interfaccia fra questi due componenti esiste solitamente un legante che ne garantisce l'aderenza voluta.

I compositi a fibre possono essere costituiti da fibre discontinue o continue. Nel primo caso le fibre sono corte e hanno una disposizione nella matrice generalmente casuale. Nel secondo caso le fibre sono allineate per formare nastri, tessuti e lamine anche di grandi dimensioni.

Nel caso che le fibre siano disposte parallelamente tra loro nella matrice, si parla di compositi unidirezionali e si ottengono

proprietà meccaniche del materiale spiccatamente anisotrope: questa è la caratteristica peculiare dei compositi in quanto offre la possibilità di progettare e costruire un materiale in funzione delle esigenze strutturali [Pascale, 2006].

Nel settore dell'edilizia vengono solitamente utilizzati i materiali compositi fibrosi a matrice polimerica, noti in letteratura con l'acronimo FRP (Fiber Reinforced Polymer). L'oggetto di questa tesi verterà principalmente su questi ultimi.

○ *La fase matrice*

La fase matrice ha il compito di dare forma e geometria al materiale, di inglobare le fibre, tenendole in posizione e proteggerle dalla corrosione o dalla formazione di difetti superficiali, di deformarsi in modo da trasmettere e distribuire, il più uniformemente possibile, le tensioni tra le fibre, che costituiscono l'elemento resistente.

Tale fase solitamente è realizzata con un materiale poco pesante, elastico, caratterizzato da una bassa resistenza meccanica ma dotato di un'elevata tenacità e devono avere un allungamento a rottura maggiore di quello delle fibre in modo che, in caso di rottura di una fibra, siano in grado di impedire, deformandosi opportunamente, la propagazione del difetto a quelle adiacenti.

Le matrici, inoltre, devono assicurare un'adesione sufficiente (con eventuale interposizione di legante) e, contemporaneamente, resistere agli sforzi di taglio presenti all'interfaccia fibra-matrice in modo da essere in grado di trasmettere le sollecitazioni tra le fibre e, se necessario, anche tra gli spezzoni di fibre eventualmente danneggiate.

Se sottoposte alle variazioni di temperatura tipiche dei processi di fabbricazione del composito, le matrici non devono presentare ritiri di notevole entità per evitare l'insorgere di tensioni residue indesiderate nelle fibre o comunque nell'interfaccia fibra-matrice.

Vista la natura polimerica della quasi totalità delle matrici utilizzate per la realizzazione dei materiali compositi per le applicazioni civili, alla fase matrice ci si riferisce generalmente con il termine resina.

Le resine possono avere caratteristiche termoplastiche o termoindurenti. Nel capitolo 2 viene esaminata più a fondo la fase matrice elencandone le varie caratteristiche e soffermandosi principalmente sulle resine epossidiche che rappresentano la categoria più utilizzata per il confezionamento degli FRP.

In questi ultimi anni stanno progressivamente diffondendosi nel rinforzo delle strutture civili materiali compositi a matrice cementizia.

Quando il materiale composito fibroso, come in questo caso, è annegato in una matrice inorganica cementizia, si parla di un rinforzo strutturale FRCM (Fiber Reinforced Cementitious Matrix). Questa tecnologia nasce per ovviare a quei problemi e a quelle limitazioni che si riscontrano nelle fasi di applicazione e di posa in opera dei rinforzi a matrice polimerica [CNR-DT 200/2004].

La matrice cementizia è costituita da una malta speciale ottenuta con cementi di tipo pozzolanico, da miscelarsi con la sola aggiunta di acqua.

I compositi a matrice cementizia presentano alcuni vantaggi:

- resistenza al fuoco analoga a quella del supporto.
- permeabilità comparabile a quella del supporto: il sistema di rinforzo FRCM permette il normale scambio termico igrometrico della struttura rinforzata con l'esterno.
- applicabilità su supporti umidi: l'umidità presente nelle strutture infatti non inficia il normale indurimento della malta cementizia, anzi, come per il calcestruzzo, ne migliora l'adesione.
- applicabilità su supporti scabri e irregolari: la malta cementizia è in grado di riempire eventuali irregolarità

che possono essere presenti sulla superficie del supporto.

In Figura 1.3 si possono vedere le varie fasi dell'applicazione di un rinforzo FRCM costituito da fibre di PBO e matrice cementizia. In questo caso il rinforzo prevede due strati di tessuto.

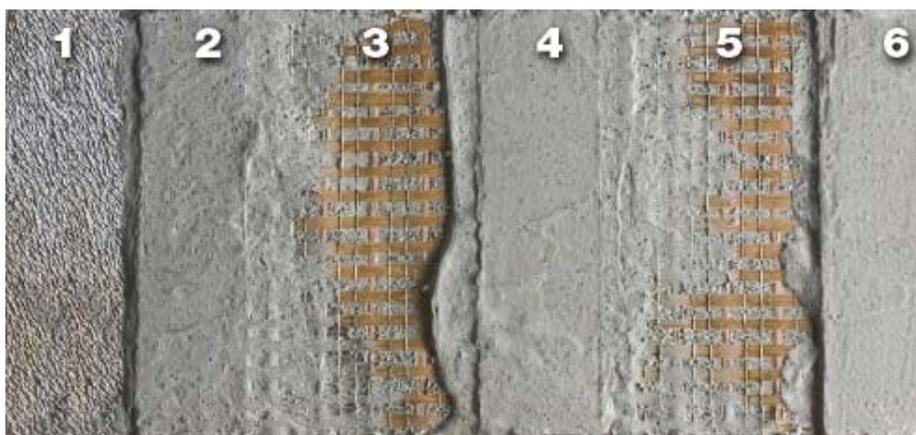


Figura 1.3 – Fasi dell'applicazione di un rinforzo a matrice cementizia

o *La fase fibrosa*

La fase fibrosa è costituita da fibre molto sottili di varia lunghezza alle quali sono dovute le principali caratteristiche meccaniche del materiale composito finale. Il materiale delle fibre è solitamente tenace, rigido, caratterizzato da alte resistenze ma con un comportamento prevalentemente fragile. La definizione di fibra, secondo la normativa ASTM D3868, stabilisce che possa essere chiamato filamento qualunque materiale di forma allungata che abbia il rapporto tra la minima lunghezza e la massima dimensione trasversale di 10:1 e con una massima dimensione trasversale inferiore al millimetro. La denominazione di fibra viene invece associata a uno o più filamenti riuniti in modo ordinato [ASTM D3868].

Le definizioni riportate qui di seguito sono riprese dalle Istruzioni CNR-DT 200/2004.

Le fibre sono quindi costituite da filamenti molto sottili e difficili da manipolare singolarmente. Per tale motivo le fibre sono disponibili commercialmente in varie forme, di cui le più comuni sono:

- **filamento (monofilament)**: elemento base con diametro di circa 10 μm ;
- **cavo di filatura (tow)**: è il prodotto della macchina di filatura ed è costituito da un fascio di un gran numero di filamenti (dell'ordine delle migliaia), praticamente senza torsione, destinato ad essere filato, ritorto o strappato per l'utilizzazione sotto forma di fibra discontinua;
- **filo o filato (spun yarn)**: filo formato da fibre tenute insieme da torsione;
- **filo assemblato (roving)**: fascio costituito da filati assemblati parallelamente e senza torsione intenzionale.

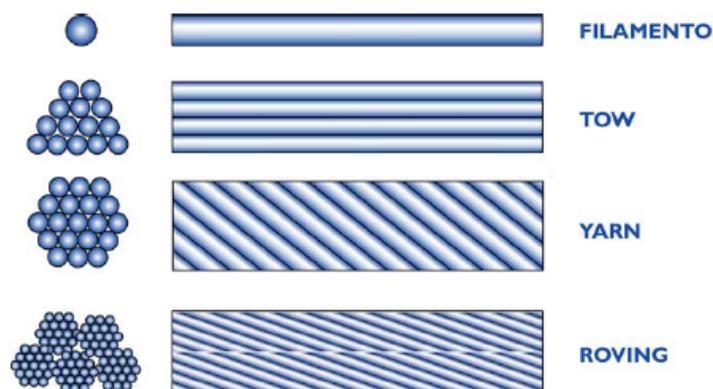


Figura 1.4 – Tipologie di fibre

Unendo insieme alcune centinaia di *tows* o *yarns* si ottiene il *tape*, in cui i *tows* o gli *yarns* possono essere semplicemente affiancati oppure cuciti tra loro o fissati su un supporto.

La classificazione delle fibre è mutuata direttamente da quella tradizionalmente utilizzata per le fibre tessili.

I filamenti costituenti i filati sono caratterizzati essenzialmente dalla composizione chimica e dalla massa per unità di lunghezza.

L'unità di misura di massa lineare o titolo (massa per unità di lunghezza) secondo la norma ISO 2974:2000(E) è il Tex, equivalente a 1g per km di fibra. Tale unità, unitamente alla densità e allo spessore, rappresentano le proprietà fondamentali da conoscere per le fibre.

L'utilizzo dei materiali sotto forma di fibre è dovuto al fatto che essi presentano caratteristiche di resistenza di molto superiori alle condizioni usuali per piccole dimensioni nelle sezioni (diametri da qualche micron a frazioni di millimetro). Ad esempio, per il vetro, nelle fibre la tensione di rottura supera di 100 – 200 volte quella dello stesso materiale con dimensioni maggiori. Questo “effetto dimensionale” è dovuto anche al fatto che, in sezioni ridotte la probabilità che si verificano imperfezioni diminuisce.

Le fibre più utilizzate nel campo delle costruzioni sono elencate e brevemente descritte in seguito.

Fibre di vetro

Le fibre di vetro, usate per la fabbricazione di compositi con prestazioni medio-alte e per le applicazioni in campo navale, si distinguono per la loro elevata resistenza (la loro tensione di rottura varia da 2400 MPa a 3500 MPa).

Esse sono ottenute per filatura a caldo di vetri di composizione adatta in funzione del tipo di applicazione e dell'ambiente in cui si dovrà operare.

I filati sono raccolti in *roving*. Per applicazioni nel settore civile I valori di massa lineare tipici del *roving* superano i 2000Tex. Le fibre di vetro sono anche disponibili in fogli sottili altrimenti denominati *mat*. Un *mat*, illustrato in Figura 1.5 , può essere costituito sia da fibre lunghe e continue che da fibre corte disposte casualmente nel piano.

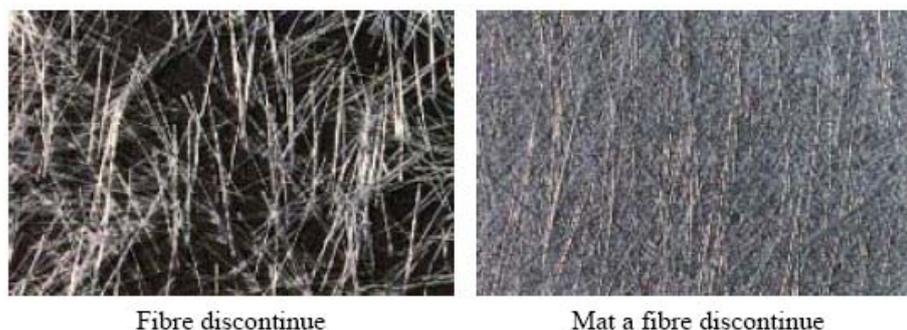


Figura 1.5 – Mat in fibra di vetro

Le fibre di vetro hanno un modulo di elasticità normale che varia da circa 50 GPa a valori prossimi a 85 GPa. Le fibre di vetro presentano una resistenza all'abrasione relativamente modesta e, inoltre, presentano una modesta resistenza allo scorrimento viscoso e a fatica. Gli FRP a base di fibre di vetro, raffigurate in Figura 1.6, si denotano usualmente con l'acronimo GFRP (G=Glass).



Figura 1.6 – Tessuto monodirezionale in fibra di vetro

Fibre di carbonio

Le fibre di carbonio, usate per la fabbricazione di compositi ad elevate prestazioni, si distinguono per l'alto modulo di elasticità normale (il quale può variare da valori di circa 150 GPa a valori prossimi a 850 GPa) e l'elevata resistenza (la loro tensione di rottura è generalmente compresa fra i 1900 MPa e i 3200 MPa).

La moderna tecnologia di produzione delle fibre di carbonio si basa essenzialmente sulla pirolisi, cioè la decomposizione

termica in assenza di ossigeno di sostanze organiche, tra i quali i più usati sono le fibre di poliacrilonitrile (PAN) e di rayon.

Le fibre di carbonio hanno strutture interne che variano da quelle del carbonio amorfo a quelle cristalline della grafite. Le strutture degli atomi di carbonio sono tenute assieme da forze trasversali di interazione del tipo di Van der Waals, più deboli rispetto a quelle che agiscono tra i diversi atomi di carbonio nel piano (legame covalente), per questo motivo il modulo di elasticità normale e la resistenza sono estremamente elevati nelle direzioni planari, mentre risultano notevolmente inferiori nella direzione trasversale presentando un comportamento anisotropo.

Tali fibre presentano un comportamento a rottura estremamente fragile.

A confronto con gli altri tipi di fibre, le fibre di carbonio risultano essere le meno sensibili ai fenomeni quali creep e fatica e sono contraddistinte da una modesta riduzione di resistenza a lungo termine. Gli FRP a base di fibre di carbonio, rappresentate in Figura 1.7, si denotano usualmente con l'acronimo CFRP (C=Carbon).

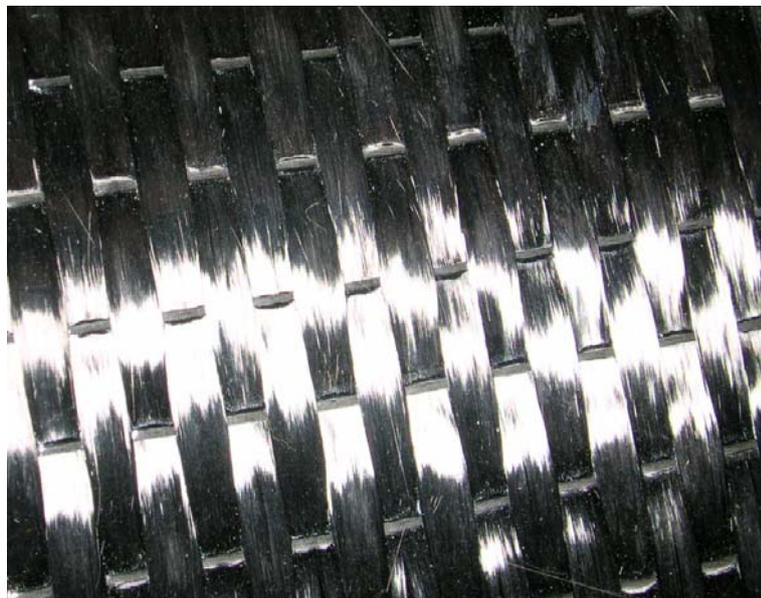


Figura 1.7 – Tessuto monodirezionale in fibra di carbonio

Fibre aramidiche

Le fibre aramidiche, fibre di natura organica costituite da poliammidi aromatiche in forma estremamente orientata, si distinguono per l'elevata tenacità e per la loro resistenza alle operazioni di manipolazione.

La tecnologia di produzione si basa sull'estrusione ad alta temperatura ed alta velocità del polimero con successivo raffreddamento veloce ed essiccamento. La sintesi del polimero viene effettuata prima dell'estrusione utilizzando soluzioni fortemente acide.

Le fibre aramidiche sono disponibili in commercio sotto forma di yarn, roving e tessuti.

Il modulo di elasticità normale e la resistenza a trazione sono intermedi tra quelli delle fibre di vetro e quelli delle fibre di carbonio. La loro resistenza a compressione è di norma pari a circa 1/8 di quella a trazione. Le fibre aramidiche possono degradarsi per esposizione prolungata alla luce solare, con perdita della resistenza a trazione fino al 50%. Il comportamento viscoso è simile a quello delle fibre di vetro, ma rispetto a queste ultime la resistenza a rottura è molto più elevata. Anche la resistenza a fatica flessionale è più elevata di quella delle fibre vetro. Gli FRP a base di fibre aramidiche, rappresentate in Figura 1.8, si denotano usualmente con l'acronimo AFRP.

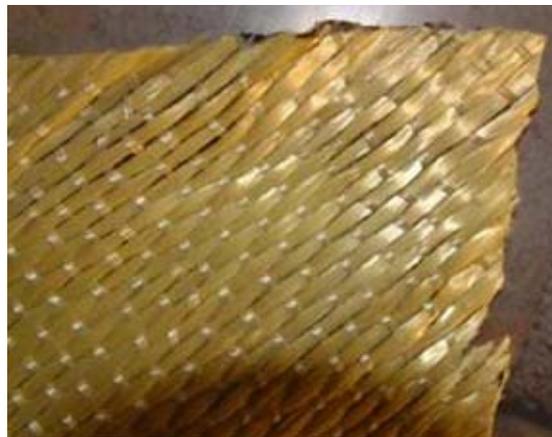


Figura 1.8 – Tessuto monodirezionale in fibre aramidiche

Fibre di PBO

Le fibre di PBO (*Poli-para-fenilenbenzo-bisoxazolo*) sono l'ultimissimo ritrovato nel campo dei rinforzi strutturali. Queste fibre presentano un elevato modulo di elasticità normale (circa 270 GPa) e un'elevata resistenza (la loro tensione di rottura è superiore a quella di qualsiasi altra fibra e si attesta attorno ai 5800 MPa) .

Presentano una tenacità ed una resistenza all'abrasione, al taglio ed ai raggi UV di gran lunga superiori alle fibre aramidiche, unendo un'elevata resistenza alla fiamma ed al calore [Di Tommaso, 2007].

Questo tipo di fibre presentano un peso estremamente ridotto a discapito di un costo notevolmente elevato. In Figura 1.9 si è riportato un tessuto bidirezionale non bilanciato formato da fibre di PBO.



Figura 1.9 – Tessuto bidirezionale in fibra di PBO

Secondo i risultati ottenuti da alcuni studi queste fibre risultano però estremamente suscettibili ai raggi ultravioletti e soprattutto all'umidità. Secondo questi studi, risulta infatti abbastanza rimarcato il fenomeno dell'idrolisi che provoca un abbattimento sostanziale delle caratteristiche meccaniche delle fibre [5].

Fili d'acciaio

Nell'ambito dei rinforzi strutturali mediante materiali compositi, stanno facendo la comparsa particolari tipi di fili d'acciaio. I fili d'acciaio, utilizzati nella realizzazione negli SRG (*Steel Reinforced Grout*), sono identificati con la sigla UHTSS acronimo di *Ultra High Tensile Strength Steel* e sono messi in opera sotto forma di piccoli trefoli, illustrati in Figura 1.10, che a loro volta vengono assemblati in tessuti ed impregnati a mezzo di una matrice cementizia (lo stesso procedimento può essere realizzato per l'impregnazione con una matrice polimerica, nel qual caso si parlerà di SRP *Steel Reinforced Polymer*) [Di Tommaso, 2007].

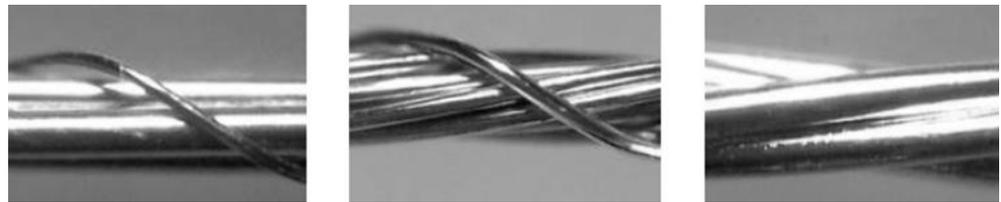


Figura 1.10 – Alcune tipologie di fili d'acciaio

Le caratteristiche di resistenza di alcuni tipi di fibre sono riportati nella

Tabella 1.1, dove vengono riportati anche i corrispondenti valori riferiti all'acciaio per un rapido confronto, e rappresentate graficamente nella Figura 1.11 di seguito riportate.

Tipo	Densità	Resistenza a trazione	Modulo Elastico a trazione	Allungamento a rottura
	gr/cm ³	MPa	GPa	%
VETRO E	2,58	2000	73	0,5
VETRO S	2,58	3500	86	0,3
CARBONIO	1,78	3400	240	0,1
CARBONIO HM	1,83	1900	640	0,1
ARAMIDE	1,44	2800	80	4,5
ARAMIDE HM	1,45	2800	125	2,5
PBO	1,56	5800	270	2,2
ACCIAIO	7,85	300 - 600	200	25,0

Tabella 1.1 Principali caratteristiche meccaniche dei principali tipi di fibre.

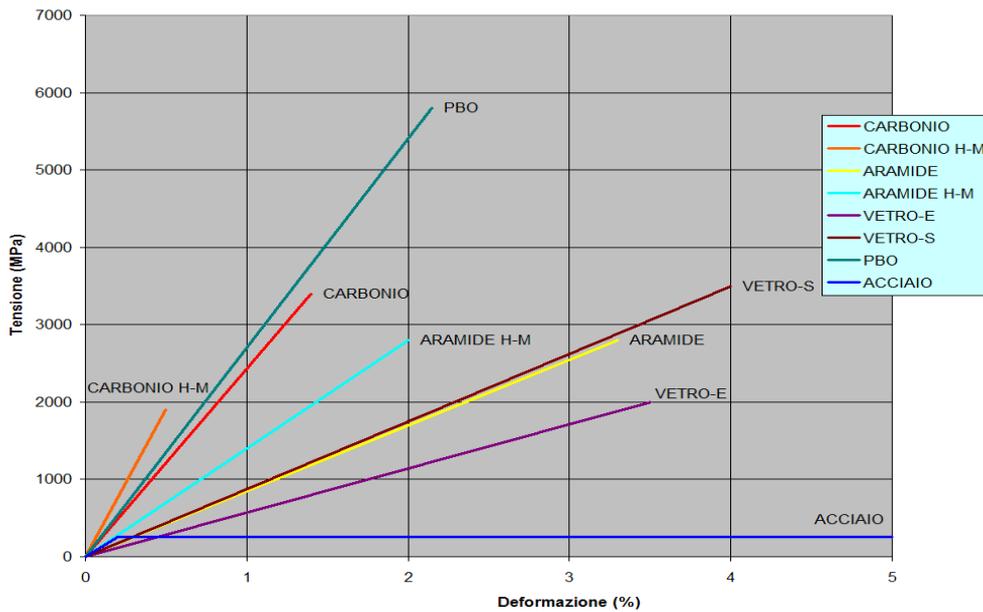


Figura 1.11 Rappresentazione grafica dei legami costitutivi delle fibre

Le fibre possono essere utilizzate in diversi formati: fibre lunghe, fibre corte e tessuti.

Fibre lunghe (o continue)

Generalmente le fibre sono lunghe come l'elemento intero o parte di esso e sono disposte parallelamente fra loro lungo una direzione definita. Le fibre continue hanno il vantaggio di garantire la trasmissione della sollecitazione dal punto di applicazione del carico al vincolo. Dal punto di vista tecnologico le fibre lunghe sono più adatte all'esecuzione di componenti assialsimmetrici o, comunque, di forma semplice mentre quelle corte possono consentire la modellazione di particolari di forme più irregolari.

L'orientamento delle fibre in una, due o tre direzioni permette di risolvere i vari problemi di carico.

Fibre corte

In questo caso la lunghezza delle fibre varia da qualche millimetro a pochi centimetri e la loro disposizione nell'elemento è casuale. Le fibre corte possono essere prodotte con un numero

limitato di difetti superficiali e quindi possono avere resistenza prossima a quella teorica del materiale che costituisce la fibra, ciò nonostante, la resistenza globale del composito in questo caso sarà inferiore in quanto la trasmissione delle sollecitazioni tra fibre adiacenti avviene grazie alla matrice che solitamente presenta caratteristiche di resistenza decisamente inferiore.

Tessuti

In questo caso le fibre vengono tessute secondo una vasta gamma di possibilità anche in forma tridimensionale o utilizzando fibre di tipo diverso. L'orientamento delle fibre in una, due, o tre direzioni permette di adattarsi alle più svariate esigenze di progetto.

○ *Il legante*

Il legante, che può essere presente o meno, permette l'aderenza, e di conseguenza la trasmissione delle sollecitazioni, nell'interfaccia fibra-matrice. Può risultare un collegamento meccanico e/o chimico. Generalmente un legame di interfaccia forte rende il materiale composito più rigido ma conseguentemente più fragile, mentre un legame più debole incrementa la tenacità del composito riducendone inevitabilmente la resistenza [Caligiana, 2002].

1.2.2 Materiali compositi a scaglie

Si possono definire scaglie delle particelle piatte a forma di "squama di pesce" utilizzate solitamente nella metallurgia delle polveri. La dimensione delle scaglie è molto variabile, si passa da scaglie di dimensioni molto al di sotto del millimetro fino ad arrivare al centimetro, anche se solitamente le prime sono le più utilizzate.

I vantaggi dell'utilizzo delle scaglie rispetto alle fibre sono la quasi isotropia delle proprietà meccaniche del composito

considerate in un piano parallelo alle scaglie e la geometria bidimensionale, legata alla forma delle scaglie, che può garantire una bassa permeabilità a liquidi, fumi e vapori.

Il composito può essere costituito da scaglie compattate fra loro ed unite mediante apposito legante o da scaglie inglobate all'interno di una matrice.

Alcuni esempi di applicazione sono: i compositi con scaglie di mica utilizzati come dielettrici e i compositi a scaglie di vetro in matrici di materiale plastico per la realizzazione di parabrezza, ecc.

1.2.3 Materiali compositi a particelle

Il composito può essere costituito da particelle le cui dimensioni possono essere molto variabili in relazione alle caratteristiche che il materiale deve avere. Da un punto di vista macroscopico possono essere considerate come elementi puntiformi distribuiti in modo casuale fornendo così una quasi totale isotropia relativa alle caratteristiche meccaniche, diversamente da quanto accade per i compositi a fibre e a scaglie.

Il legame fra i costituenti si può ottenere per due vie: in certi casi può essere sfruttata la solubilità di un materiale nell'altro, ma, nella maggior parte dei casi, si deve ricorrere all'aggiunta di un legante.

Fra i materiali compositi a particelle assumono una particolare rilevanza quelli costituiti da polveri ceramiche in una matrice metallica che prendono il nome di cermets. Questa combinazione dà origine a materiali con una certa duttilità utilizzabili anche alle alte temperature.

1.2.4 Materiali compositi con riempitivo

Questi compositi sono costituiti da un materiale poroso (matrice) i cui pori vengono riempiti dal riempitivo in modo da

modificarne le proprietà. Un esempio tipico di questi materiali compositi è il legno che viene impregnato con sostanze ignifughe per renderlo a prova di fiamma o con creosoto per renderlo resistente all'umidità.

La matrice può essere costituita da un prodotto di sinterizzazione o da una struttura a nido d'ape che permette di distribuire il riempitivo all'interno di cavità opportunamente predisposte.

1.2.5 Materiali compositi a lamine

I materiali compositi a lamine sono in realtà formati da più strati diversi per materiali costituenti o orientazione. Essi possono essere suddivisi sostanzialmente in laminati e in strutture a sandwich.

Nei laminati si ha che più strati vengono posti l'uno sull'altro e collegati fra loro. Una delle applicazioni più comuni di questo tipo di materiali compositi a lamine è quello dove più strati, ognuno composto da fibre impregnate nella relativa matrice, vengono sovrapposti con orientazioni delle fibre diverse ottenendo in questo modo una maggiore isotropia rispetto al piano in cui sono disposte le fibre. Un esempio di tale applicazione è illustrato nella Figura 1.12.

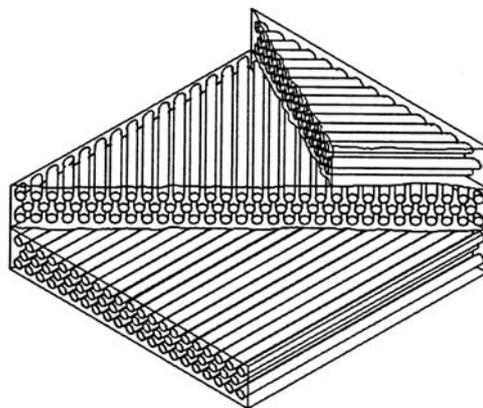


Figura 1.12 Esempio di laminato

Le strutture a sandwich sono formate da due lamine esterne e da una struttura interna a densità più bassa. In questi elementi gli strati esterni hanno il compito di resistere alle sollecitazioni, mentre il nucleo interno ha il compito di garantire l'unione dei due strati più esterni.

Gli esempi più comuni per questo tipo di compositi sono il compensato, costituito da strati di legno sovrapposti con diverso orientamento, spessore e diversa densità, ed i laminati con core a nido d'ape. In Figura 1.13 sono riportati alcuni esempi di strutture a sandwich.

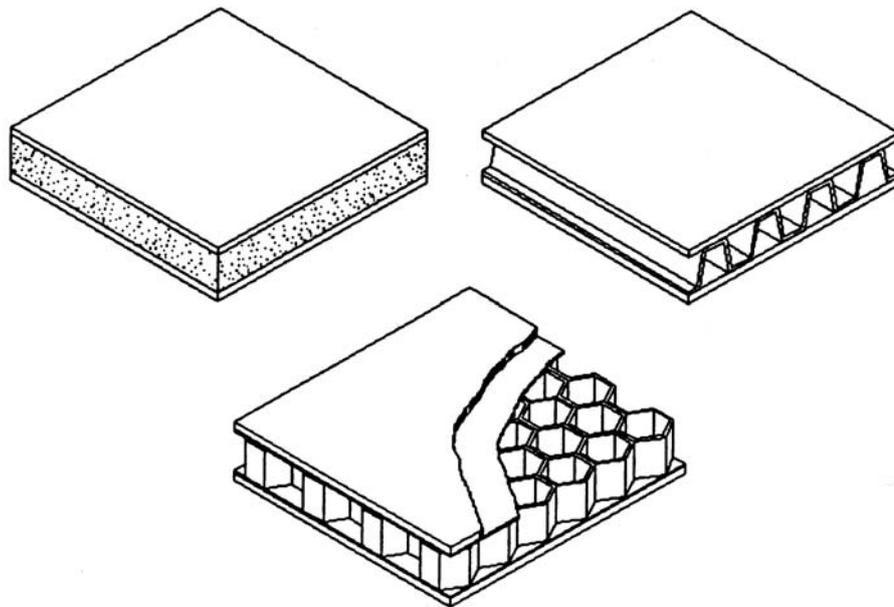


Figura 1.13 Esempi di strutture a sandwich

1.3 Proprietà meccaniche degli FRP

Nel campo dell'ingegneria civile hanno assunto particolare importanza i materiali compositi fibrosi a matrice polimerica (FRP, Fiber Reinforced Polymer) in special modo impiegati come rinforzo strutturale esterno di strutture già esistenti.

Per il rinforzo a flessione o a taglio di travi o per la fasciatura di colonne e pilastri vengono normalmente utilizzati i compositi unidirezionali.

I compositi unidirezionali presentano elevate caratteristiche di resistenza a trazione lungo la direzione delle fibre, a seconda della natura delle fibre. Alla resistenza si affianca anche un'elevata rigidità a trazione.

Per le sollecitazioni di trazione, l'elemento che si fa carico di resistere alle sollecitazioni esterne sono le fibre; mentre, la matrice ha l'importante ruolo di proteggere le fibre e distribuire il carico tra le stesse.

Se il materiale composito viene compresso o sollecitato in direzione ortogonale a quella delle fibre, si registra una resistenza inferiore, perché in direzione ortogonale alle fibre o in presenza di un carico di compressione il comportamento del composito è influenzato principalmente dalle proprietà meccaniche della matrice polimerica, che presenta una resistenza minore ma un comportamento più tenace di quello delle fibre.

Conseguentemente questa tipologia di materiali viene impiegata per sopportare carichi di trazione applicati in direzione parallela alle fibre.

È possibile effettuare una stima delle proprietà del materiale composito partendo dalle caratteristiche meccaniche delle fibre e della matrice utilizzando la così detta "teoria delle miscele".

Le ipotesi fondamentali per poter effettuare questa stima sono le seguenti:

- 1) *si considerino le fibre parallele ed uniformi con diametro costante e lunghezza pari a quella dell'elemento composito*
- 2) *si consideri una perfetta aderenza fra fibre e matrice così da poter ammettere che le deformazioni nei diversi componenti risultino uguali fra loro.*

$$(1.5.1) \quad \varepsilon_c = \varepsilon_f = \varepsilon_m$$

dove con ε_c è indicata la deformazione del composito, con ε_f e ε_m rispettivamente le deformazioni di fibra e matrice.

Come visto in Figura 1.11 le fibre presentano un comportamento elastico lineare. Assumendo che anche la matrice abbia un legame costitutivo di tipo elastico lineare, si può affermare che le tensioni, in base alla legge di Hooke, risultano proporzionali alle deformazioni:

$$(1.5.2) \quad \sigma_f = E_f * \varepsilon_f \quad \text{e} \quad \sigma_m = E_m * \varepsilon_m$$

dove con E_f ed E_m si indicano i moduli di Young rispettivamente di fibra e matrice e con σ_f e σ_m le rispettive tensioni.

Di conseguenza si ha che la quota parte di sforzo che fibra e matrice devono rispettivamente sostenere vale

$$(1.5.3) \quad P_f = \sigma_f * A_f = E_f * \varepsilon_f * A_f \quad \text{e} \\ P_m = \sigma_m * A_m = E_m * \varepsilon_m * A_m$$

La somma

$$(1.5.4) \quad P_c = P_f + P_m$$

rappresenta lo sforzo totale che il composito nel suo complesso deve sopportare. Questo sforzo è anche esprimibile come

$$(1.5.5) \quad P_c = \sigma_c * A_c = E_c * \varepsilon_c * A_c$$

Dall'uguaglianza della (1.3.4) e della (1.3.5) e attraverso alcuni passaggi matematici si arriva a definire il modulo di Young del composito come

$$(1.5.6) \quad E_c = E_f * \frac{A_f}{A_c} + E_m * \frac{A_m}{A_c} = E_f * V_f + E_m * V_m$$

definendo V_f e V_m rispettivamente come percentuale volumetrica di fibra e matrice.

È anche possibile stabilire la resistenza a trazione del materiale composito partendo dalle caratteristiche dei componenti.

Con riferimento alla Figura 1.14, si possono distinguere tre casi:

- a) $\varepsilon_{mu} > \varepsilon_{fu}$
- b) $\varepsilon_{mu} = \varepsilon_{fu}$
- c) $\varepsilon_{mu} < \varepsilon_{fu}$

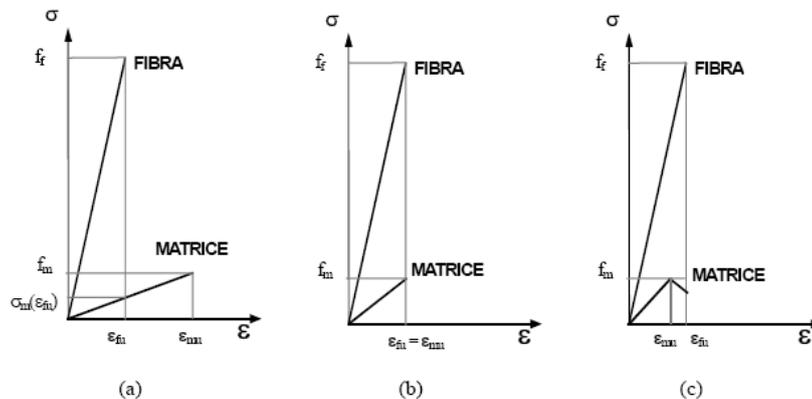


Figura 1.14 – Legami costitutivi delle fibre e della matrice

Dove ε_{mu} ed ε_{fu} rappresentano le deformazioni ultime rispettivamente della matrice e della fibra.

Dalla (1.3.4), sostituendo le (1.3.3) e dividendo per A_c , si ricava:

$$(1.5.7) \quad \sigma_c = \sigma_f * V_f + \sigma_m * V_m$$

La resistenza del composito nella direzione delle fibre corrisponde al valore della tensione σ_c che provoca la rottura delle fibre e viene denominata f_c . Pertanto tale valore viene raggiunto quando la tensione nelle fibre vale f_f , tensione di rottura delle fibre.

Con riferimento ai tre casi sopra citati, si ha:

$$a) \varepsilon_{mu} > \varepsilon_{fu}$$

Al momento della rottura delle fibre, la matrice non ha ancora raggiunto la sua deformazione ultima, e quindi fornisce un contributo parziale alla resistenza.

Al momento della crisi del composito si ha dunque:

$$(1.5.8) \quad f_c = f_f * V_f + \sigma_m(\varepsilon_{fu}) * V_m$$

Questo avviene di solito per i compositi in fibra di carbonio, materiale caratterizzato da valori di deformazione ultima relativamente piccoli.

$$b) \varepsilon_{mu} = \varepsilon_{fu}$$

Al momento della rottura delle fibre, la matrice ha già raggiunto la sua deformazione ultima. La tensione nella matrice è quindi pari a f_m . La resistenza del composito vale:

$$(1.5.9) \quad f_c = f_f * V_f + f_m * V_m$$

$$c) \varepsilon_{mu} < \varepsilon_{fu}$$

Al momento della rottura delle fibre, la matrice ha superato la sua deformazione ultima. In questo caso il contributo della matrice alla resistenza del composito non si annulla, in quanto, anche se fessurata, continua a svolgere un ruolo di collegamento tra le fibre e di trasmissione degli sforzi, con una sorta di comportamento “softening”.

In questo caso la resistenza del composito è intermedia tra il valore fornito dalla (1.3.9) e quello corrispondente alla totale inefficacia della matrice che vale:

$$(1.5.10) \quad f_c = f_f * V_f$$

Questo caso succede frequentemente quando si parla di materiali compositi in fibra di vetro.

Si è in questo modo in grado di stimare le caratteristiche del materiale composito conoscendo quelle dei suoi costituenti. Nella valutazione delle proprietà elastiche di un composito si deve però considerare sempre la collaborazione della matrice con le fibre, mentre per la valutazione delle proprietà a rottura è necessaria una preventiva analisi delle deformazioni ultime dei due materiali. Questa metodologia operativa non è molto utilizzata in quanto è preferibile eseguire delle prove sperimentali maggiormente aderenti al comportamento reale del materiale. Ad esempio, l'ipotesi di comportamento elastico-lineare della resina, se da un lato semplifica il problema non è perfettamente aderente alla realtà. In Figura 1.15 si può osservare che il comportamento della resina si discosta in parte da un comportamento elastico lineare.

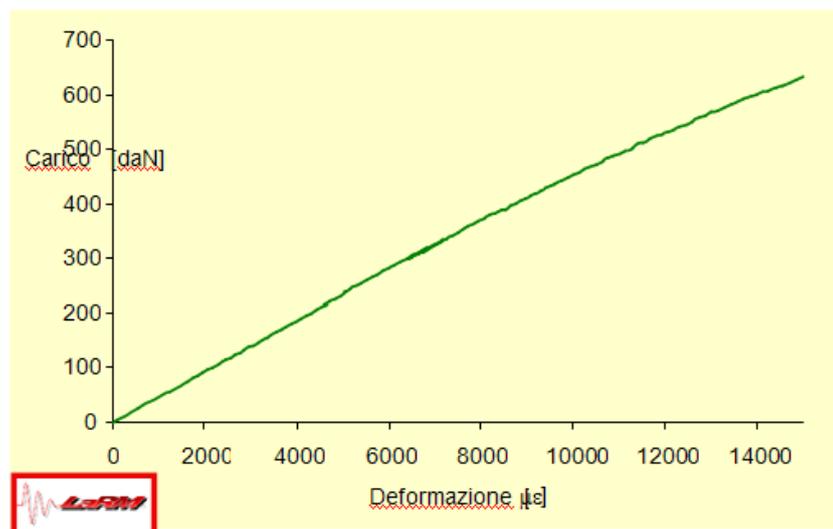


Figura 1.15 Diagramma costitutivo di una resina epossidica testata a trazione

È da ricordare che in alcuni tipi di resina il comportamento non lineare è molto più marcato di quello dell'esempio riportato in figura. È questo il caso, ad esempio, di una resina testata nello studio sperimentale eseguito della quale si riporta in Figura 1.16 il grafico tensione-deformazione.

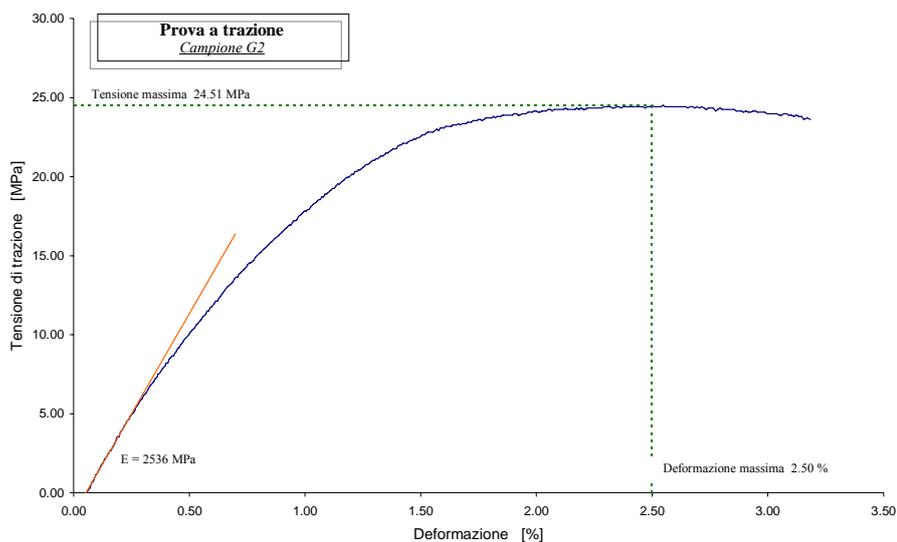


Figura 1.16 – Diagramma tensione-deformazione di una resina dello studio sperimentale

Le prove che vengono effettuate sui compositi si prefiggono di individuarne le loro proprietà meccaniche quali il modulo elastico, e la resistenza.

Per la caratterizzazione meccanica del composito in laboratorio si possono eseguire prove a trazione, a compressione, a flessione e a taglio ottenendo informazioni sul comportamento del materiale sottoposto a varie condizioni di carico. Le prove di taglio vengono solitamente eseguite su compositi pluridirezionali quali i tessuti.

In Figura 1.17 è illustrata una prova di trazione eseguita secondo la norma ASTM D3039 su campioni di CFRP e, a lato, sono raffigurati i campioni precedentemente preparati per la prova stessa

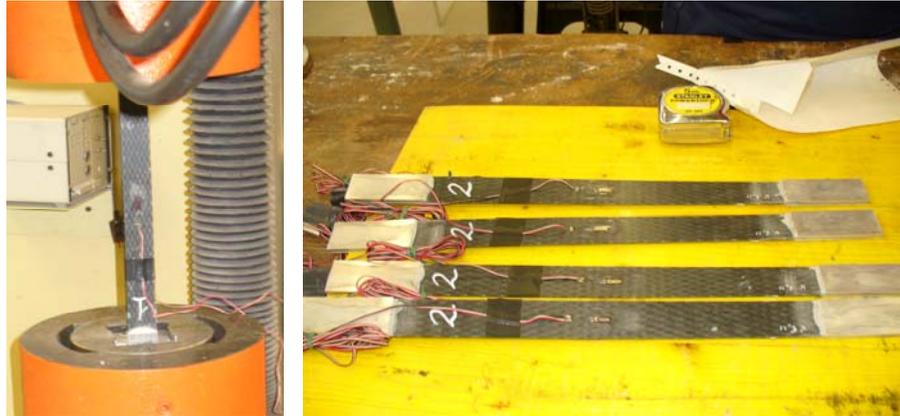


Figura 1.17 Prova di trazione eseguita su CFRP (a sinistra) e i provini (a destra)

In Figura 1.18 è rappresentata l'esecuzione di una prova di taglio nel piano secondo la norma ASTM 4255-83 e una fase di preparazione dei relativi campioni.

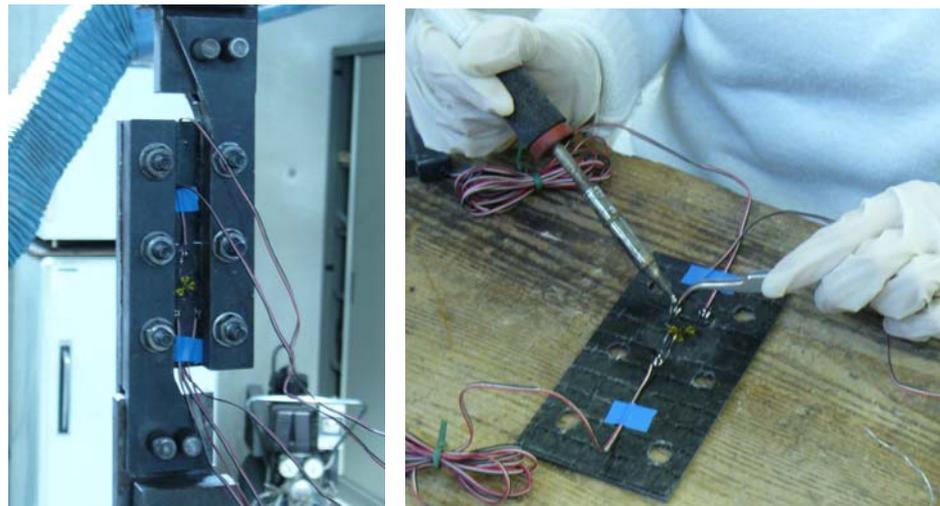


Figura 1.18 prova di taglio nel piano eseguito su un campione di FRP contenente fibre sotto forma di tessuto

1.4 L'impiego degli FRP in campo edile

Nel campo dell'ingegneria civile l'impiego degli FRP copre principalmente tre settori di applicazione:

- 1) rinforzo esterno di elementi strutturali esistenti di varia tipologia e materiale.*
- 2) armatura interna di materiali tradizionali quali calcestruzzo, muratura e legno;*
- 3) struttura interamente in composito;*

Il rinforzo delle infrastrutture deteriorate o danneggiate ricopre il maggiore numero di applicazioni. I vantaggi che ne hanno determinato un'ampia diffusione sono la rapidità degli interventi e la buona efficienza e il costo relativamente ridotto (in relazione ai tempi di esecuzione e difficoltà di cantiere). I sistemi di rinforzo esterno in FRP possono essere usati in strutture che necessitano di un aumento di resistenza per varie situazioni: variazione di destinazione d'uso, incremento di carichi, errori di progetto o di costruzione. Possono anche essere usati per aumentare la resistenza a taglio di elementi strutturali quali travi, colonne e pilastri. Non di minore importanza è l'utilizzo in zona sismica nei casi in cui la capacità portante di una struttura è stata compromessa, ricordando comunque che il loro maggior limite è legato al loro comportamento fragile.

È da ricordare che l'alto rapporto "resistenza/peso" per le strutture sottoposte alle azioni sismiche risulta determinante in conseguenza del fatto che l'azione derivata dal sisma aumenta all'aumentare delle masse in gioco. In quest'ambito la tecnologia del wrapping (fasciatura) con compositi costituisce una vera rivoluzione della ingegneria strutturale. Infatti, il confinamento delle colonne, rappresentato in Figura 1.19, e il rinforzo flessionale e a taglio delle travi si ottiene con facilità ed efficienza "cinturando" o "placcando" gli elementi strutturali con fibre o

tessuti impregnati di resina. Mediante un opportuno progetto si ottengono incrementi sorprendenti in termini di carico ultimo e freccia ultima.

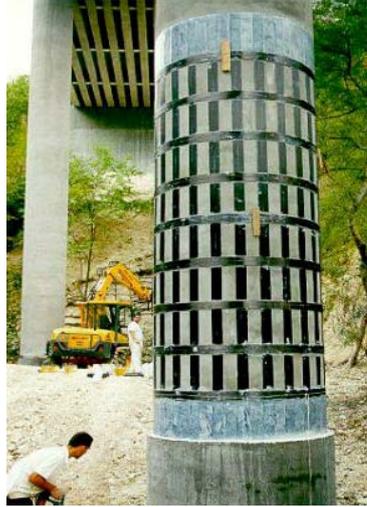


Figura 1.19 – Esempio di colonna fasciata per aumentarne la capacità portante

Nella quasi totalità di questi interventi il rinforzo è esterno, quindi la trasmissione delle azioni dal composito alla struttura originaria avviene sulla pellicola esterna dell'elemento rinforzato. In questi casi la consistenza del supporto va valutata prima di ogni intervento e solo se ritenuta adeguata si può procedere alla applicazione. Nelle travi di calcestruzzo armato è il copriferro che deve essere in condizioni di trasmettere le suddette azioni.

Per le murature storiche il rinforzo mediante FRP applicati esternamente assume una notevole importanza. Volte e cupole riescono a garantire una buona resistenza, anche quando sono sottoposte ad azione sismica, se placcate di composito. Meccanismi di collasso possono essere impediti con il risultato si abbattere la vulnerabilità intrinseca di questi elementi strutturali. I fenomeni ciclici di caricamento possono essere assorbiti dal rinforzo qualora esso sia applicato sulle quattro facce dell'elemento. Le teorie del restauro necessitano inoltre di un intervento rimovibile: questo e' ottenibile con varie tecnologie attualmente allo studio.

Alla seconda categoria appartengono barre e reti ottenute con varia tecnologia. Queste sono utilizzate per armare travi e pareti di calcestruzzo o muratura oppure per collaborare strutturalmente con il legno.

L'utilizzo di barre in materiale composito in sostituzione alle normali barre di acciaio, per la realizzazione di elementi strutturali in calcestruzzo, costituisce una pratica ormai diffusa in molti paesi del mondo. Dal punto di vista della progettazione non emergono differenze concettuali rispetto alla tradizionale teoria del cemento armato. Ciò che deve essere considerato è il diverso comportamento meccanico dei compositi, il cui legame costitutivo si può generalmente associare ad un legame di tipo elastico-lineare fino a rottura.

Una caratteristica che ha consentito lo sviluppo di questo tipo di utilizzo è quella che vede gli FRP non suscettibili alla corrosione. Questa proprietà rende possibile la realizzazione di impalcato da ponte in regioni particolarmente fredde, dove tali impalcato possono essere soggetti a frequenti spargimenti di sale, con conseguente pericolo di corrosione delle armature metalliche. A tal proposito si riporta in Figura 1.20 un esempio di applicazione delle barre in composito.



Figura 1.20 – Impalcato da ponte realizzato con GFRP, Cookshire, Eaton, Quebec

Oltre la possibilità di sottrarsi alle azioni corrosive derivanti dall'esposizione di ambienti aggressivi, si possono individuare altri benefici tra i quali quello che i materiali compositi a base di fibre di vetro non sono conduttori. La presenza di correnti vaganti

affligge, infatti, le strutture volte al trasporto su rotaie in tensione o le solette di ponti stradali, utilizzati come cavalcavia ferroviari. Ne risulta che l'impiego di barre GFRP, come armature degli elementi sopra citati, risolve il problema della corrosione elettrica che aggredisce invece le normali armature metalliche.

Le ragioni che possono indurre alla scelta degli FRP come armatura possono essere legate non solo all'esigenza di garantire un'adeguata durabilità dell'opera, ma anche alla possibilità di avvalersi di specifiche proprietà dei compositi fibrorinforzati, quali ad esempio la trasparenza magnetica.

Quest'ultima può infatti risultare molto utile ad esempio nella realizzazione di sale ospedaliere allo scopo di evitare interferenze con le più moderne attrezzature per la risonanza magnetica e per la diagnostica.

Gli FRP possono anche essere utilizzati, come avviene per l'acciaio, in strutture di tipo precompresso, infatti, ponti presollecitati e strallati sono ormai già in uso in varie parti del mondo. Visto l'alto rapporto "resistenza / modulo di Young" assume particolare importanza la presollecitazione dei cavi o delle barre di composito. Per questa tipologia di compositi, vi sono problemi di ancoraggio che nascono dall'impossibilità di piegare le barre e dai problemi di aderenza con il calcestruzzo. Nonostante vengano utilizzate per migliorare l'aderenza varie tecniche tra cui la sabbiatura delle barre in fase di produzione e l'intaglio di scanalature elicoidali nella resina superficiale, i problemi di ancoraggio sono ancora attualmente in essere.

Nella terza categoria sono presenti i profilati pultrusi, di cui viene riportata un immagine in Figura 1.21: leggeri, resistenti e sufficientemente rigidi. Questi materiali hanno solitamente le funzioni tipiche della struttura portante a telaio. Per altre tipologie di elementi, ad esempio a lastra o a guscio, si possono riconoscere nelle costruzioni civili le evoluzioni delle applicazioni classiche nei settori aeronautico, navale e automobilistico. Ultimamente iniziano

a essere progettati e realizzati i primi ponti (pedonali) e le prime unità abitative interamente in materiale composito.

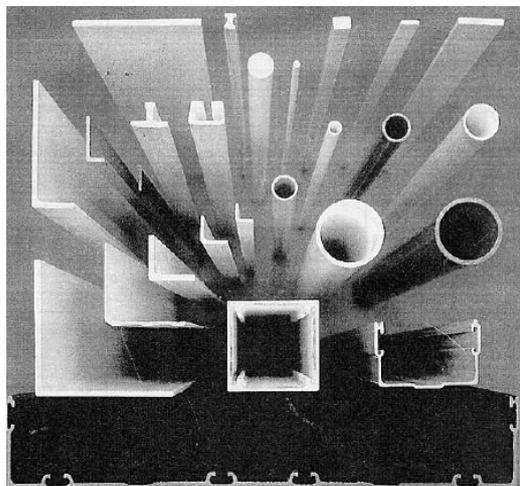


Figura 1.21 – Sagome di elementi pultrusi

2 Matrici polimeriche

2.1 Introduzione e classificazione

Le matrici polimeriche sono comunemente chiamate resine, etimologicamente il termine resina deriva dal latino *resīna* che stava ad indicare un prodotto naturale o sintetico con spiccate proprietà plastiche. Generalmente una resina, sia d'origine naturale o sintetica, si presenta come un prodotto organico, solido o semisolido, senza un preciso punto di fusione e con un elevato peso molecolare. La maggior parte delle resine sono polimeri [1].

La principale distinzione che viene fatta riguarda il comportamento che la resina assume una volta scaldata. Si possono quindi identificare due famiglie principali di resine polimeriche: quella delle resine termoindurenti e quella delle resine termoplastiche.

Le resine termoindurenti si presentano come un materiale molto rigido costituito da polimeri reticolati nei quali il moto delle catene polimeriche è fortemente limitato dall'elevato numero di reticolazioni esistenti. La caratteristica principale delle resine termoindurenti è che vengono sottoposte ad un processo di reticolazione, che consiste nel realizzare legami primari di tipo covalente tra le varie catene di polimeri. Durante la reticolazione subiscono quindi una trasformazione chimica irreversibile.

Le resine di questo tipo, sotto l'azione del calore nella fase iniziale, fondono (diventano plastiche) e, successivamente, sempre per effetto del calore, solidificano. Le resine termoindurenti sono intrattabili una volta che sono reticolate e degradano, invece di fondere, a seguito dell'applicazione di calore, questo può risultare un limite alle possibilità di riutilizzo delle stesse.

Le matrici più utilizzate per la fabbricazione degli FRP sono quelle polimeriche a base di resine termoindurenti. Tali resine sono

disponibili in forma parzialmente polimerizzata e si presentano liquide o pastose, a temperatura ambiente. Esse vengono formate mediante miscelazione con un reagente e polimerizzano fino a diventare un materiale solido vetroso. Durante il processo di reticolazione la velocità di reazione può essere modificata agendo sulla temperatura, per tale motivo queste resine sono anche dette termoindurenti.

Le resine termoindurenti sono caratterizzate da una bassa viscosità allo stato fluido e quindi da una relativa facilità di impregnazione delle fibre, da ottime proprietà adesive e dalla possibilità di avere formulazioni che reticolano a temperatura ambiente. Altri aspetti caratteristici di queste resine che non vanno trascurati sono una buona resistenza agli agenti chimici e l'assenza di una temperatura di fusione.

Tali resine, però, presentano delle limitazioni in termini di intervallo di temperature di esercizio che è limitato superiormente dalla temperatura di transizione vetrosa. Le resine termoindurenti presentano una spiccata sensibilità all'umidità in fase di applicazione sulla struttura. Si riscontra inoltre una modesta tenacità a frattura di questo tipo di resine, presentando pertanto un comportamento relativamente "fragile".

Le resine termoindurenti più utilizzate nei rinforzi in materiale composito per il settore civile sono quelle di tipo epossidico. In alcuni casi è possibile riscontrare l'impiego di resine poliestere o vinilestere.

Le resine termoplastiche sono polimeri lineari o ramificati che possono essere fusi fornendo loro una appropriata quantità di calore. Esse non subiscono reticolazione o indurimento in quanto sono costituite da lunghe catene polimeriche legate tra loro da deboli legami di tipo secondario, durante la fase di plastificazione non subiscono quindi modificazioni a livello chimico. Possono essere forgiate (e ri-forgiate) in qualsiasi forma usando delle tecniche quali lo stampaggio ad iniezione e l'estrusione. Tramite il calore si ottiene la fusione di questi polimeri, spezzando i legami

secondari, che, successivamente, terminata la somministrazione di calore, solidificano per raffreddamento.

Il processo di fusione/solidificazione del materiale può essere ripetuto senza apportare sostanziali variazioni alle prestazioni della resina.

Generalmente i polimeri termoplastici non cristallizzano facilmente, a seguito di un raffreddamento, poiché le catene polimeriche sono molto aggrovigliate. Anche quelli che cristallizzano non formano mai dei materiali perfettamente cristallini, bensì semicristallini caratterizzati da zone cristalline e zone amorfe. Le regioni cristalline di questi materiali sono caratterizzate dalla temperatura di fusione (T_m , dall'inglese "melting temperature").

Le resine amorfe, e le regioni amorfe delle resine parzialmente cristalline, sono caratterizzate dalla loro temperatura di transizione vetrosa (T_g , dall'inglese "glass transition temperature"), temperatura alla quale si trasformano abbastanza rapidamente dallo stato vetroso (molto rigido) a quello gommoso (molto più morbido). Questa transizione coincide con l'attivazione di alcuni moti delle macromolecole che compongono il materiale. Per valori di temperatura inferiori alla T_g le catene polimeriche hanno difficoltà a muoversi e presentano posizioni fisse.

Sia la temperatura di fusione sia quella di transizione vetrosa aumentano all'aumentare della rigidità delle catene che compongono il materiale e all'aumentare delle forze di interazione intermolecolari.

Contrariamente alle resine termoindurenti presentano la possibilità di subire numerosi processi di forgiatura durante il loro utilizzo.

In base alla diversa composizione chimica si possono individuare numerose famiglie di resine che si differenziano le une dalle altre, questa differenza nella composizione ha ripercussioni sulle proprietà fisico-chimiche dei materiali.

Si possono classificare i seguenti tipi di resina:

- **Termoindurenti**

- Ammidiche;
- Epossidiche;
- Fenoliche;
- Poliestere insature;
- Poliuretatiche;
- Siliconiche;
- Vinilestere;

- **Termoplastiche**

- Acriliche;
- Policarbonati;
- Poliestere termoplastiche.

2.2 Caratteristiche principali delle varie famiglie di resine

La principale caratteristica che distingue le resine termoindurenti da quelle termoplastiche è che, le prime, una volta indurite mediante reticolazione, non possono ritornare nelle condizioni iniziali e, se portate a temperature elevate degradano e si decompongono, mentre, le seconde, possono essere riscaldate (almeno in via teorica) e modellate a caldo e raffreddate, reiterando il procedimento numerose volte. Di seguito vengono illustrate le principali caratteristiche che presentano le più comuni resine termoindurenti e termoplastiche.

2.2.1 Resine termoindurenti

Le resine termoindurenti subiscono delle trasformazioni chimiche irreversibili di indurimento o reticolazione, che consistono nel formare legami di tipo covalente tra le varie catene di polimeri. Al termine di queste reazioni si ottiene una sorta di macromolecola avente una struttura molto rigida, caratterizzata da un reticolo tridimensionale. Essendo tali reazioni irreversibili, esse non possono essere rifuse in un secondo momento. Al contrario, se le resine termoindurenti vengono esposte a temperature elevate si ha una diminuzione in termini di resistenza e di rigidità dovuto al fatto che i legami covalenti vengono distrutti.

Le reazioni di reticolazione possono avvenire a temperatura ambiente o a temperature e pressioni opportunamente scelte.

Prima della reticolazione, le resine termoindurenti possono presentarsi sotto forma di solido o di liquido. Per una miglior impregnazione delle fibre si cerca di lavorare con resine liquide a bassa viscosità o, in alternativa, si cerca di ricorrere a soluzioni che ne riducano la viscosità.

Poiché nell'uso comune il materiale viene miscelato a partire dai diversi componenti direttamente in cantiere sviluppando una reazione chimica che gli conferisce le caratteristiche finali, è consigliabile che la sua applicazione venga effettuata da personale qualificato.

Solitamente le resine termoindurenti, a causa della reticolazione, presentano una densità media superiore a quella delle resine termoplastiche. Sempre a causa della reticolazione, le resine termoindurenti presentano una maggior fragilità rispetto a quelle termoplastiche.

In sintesi le resine termoindurenti sono caratterizzate dai seguenti aspetti positivi:

- bassa viscosità allo stato fluido e quindi relativa capacità di impregnazione delle fibre;

- ottime proprietà adesive;
- possibilità di avere formulazioni che reticolano a temperatura ambiente;
- buona resistenza agli agenti chimici;

mentre sono affette dai seguenti aspetti negativi:

- ampiezza del campo di temperature limitato superiormente dalla temperatura di transizione vetrosa;
- modesta tenacità a frattura (comportamento “fragile”);
- sensibilità all’umidità in fase di applicazione della struttura.

In Tabella 2.1 sono riportate le principali proprietà fisiche, meccaniche e termiche delle resine termoindurenti.

Tipo di resina	Densità (kg/dm³)	Tensione di rottura (MPa)	Modulo elastico (GPa)	Allungam. a rottura (%)	Ritiro (%)	Massima temp. d’uso (°C)
Epossidiche	1,1-1,3	40-130	2,0-4,5	2-9	0,1-5	125-175
Fenoliche	1,2-1,3	35-70	3,0-5,0	1,5-2,0	0,04-1,1	120-200
Poliestere insature	1,0-1,4	20-75	2,8-3,5	1,4-3,3	0,25-7,0	60-200
Siliconiche	1,0-2,5	21-70	2,2	20-700	0-0,6	100-350
Vinilestere	1,2	70-90	3,3-5,2	3-10	6,9-9,9	125

Tabella 2.1 Caratteristiche meccaniche orientative delle principali resine termoindurenti non rinforzate.

2.2.1.1 Resine Ammidiche

Le resine ammidiche sono prodotte attraverso polimerizzazione per condensazione (policondensazione) di urea e melanina con la formaldeide. Queste due classi sono spesso considerate congiuntamente dal momento che sono simili per produzione, per applicazione e in parte anche per caratteristiche. In

generale le resine melamminiche hanno proprietà migliori a dispetto di un maggior costo di produzione.

Un vantaggio delle resine ammidiche rispetto alle resine fenoliche risiede nella colorazione, ovvero le prime sono trasparenti e non colorate cosicché è possibile produrre, attraverso l'utilizzo di appropriati coloranti, oggetti dai colori molto chiari o pastello. Sempre in relazione alle resine fenoliche, le resine ammidiche presentano delle proprietà meccaniche migliori ma una resistenza all'umidità e alla temperatura (seppur ancora molto buone, come nel caso di tutte le resine termoindurenti) di gran lunga inferiori.

Le resine prodotte con la melamina hanno caratteristiche migliori, ma per ridurre i costi sono spesso mescolate con resine prodotte con l'urea.

Le resine prodotte a partire dall'urea presentano scarse proprietà viscoelastiche e, per questo motivo, sono spesso formate per compressione anche se oggi è abbastanza comune l'utilizzo di formatura ad iniezione per entrambe le famiglie di resine.

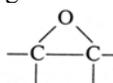
2.2.1.2 *Resine Epossidiche*

Le resine epossidiche sono sostanzialmente dei polieteri, ma mantengono questo nome sulla base del materiale di partenza utilizzato per produrle e in virtù della presenza di gruppi epossidici¹ nel materiale immediatamente prima della reticolazione.

La resina epossidica più usata è prodotta attraverso una reazione di policondensazione tra il defenilpropano e l'epicloroidrina. Quest'ultima viene fornita in eccesso in modo da assicurare la presenza di gruppi epossidici ad entrambi gli estremi del polimero.

¹ anelli composti da un atomo di ossigeno e due di carbonio. Solitamente agli atomi di carbonio

sono legati degli atomi di idrogeno



L'aggiunta di plastificanti² porta alla formazione di strutture non cristalline molto tenaci e con elevate proprietà meccaniche alle basse temperature.

Le resine epossidiche sono le resine termoindurenti più utilizzate per la fabbricazione di compositi ad elevate prestazioni per il rinforzo in ambito civile. La reazione di reticolazione avviene solitamente a temperature e pressioni non elevate e questo si dimostra un vantaggio in quanto ne permette la reazione in ogni posto.

La temperatura di esercizio è legata alla formulazione della resina ed alla temperatura di reticolazione. La reazione può avvenire sia a temperatura ambiente sia ad elevata temperatura. A seconda della temperatura a cui avviene la reazione si ottengono proprietà finali differenti. Per temperature di esercizio superiori a 60°C va eseguita un'apposita selezione della resina onde considerare il suo comportamento termico. Non esistono di solito limitazioni per la temperatura minima di esercizio.

Nella scelta della resina risulta molto importante la conoscenza della temperatura di transizione vetrosa (T_g)[3.2.4] che permette di ricavare la corrispondente temperatura massima di utilizzo. Generalmente le resine con un più basso valore della temperatura di transizione vetrosa (125°C) sono più tenaci; mentre, quelle con una temperatura superiore (170-200°C) presentano una maggiore resistenza e, di conseguenza, un comportamento più fragile.

Le resine epossidiche presentano una buona resistenza all'umidità ed agli agenti chimici ed inoltre hanno ottime proprietà meccaniche e di adesione. Per questi motivi sono particolarmente indicate per la formazione di compositi da impiegare nel settore civile.

Durante il processo di reticolazione non si ottengono prodotti di reazione (acqua o gas) e di conseguenza hanno un basso ritiro

² sostanze che aumentano la fluidità e la processabilità delle sostanze plastiche

(nella maggior parte dei casi inferiore al 2%). Questa caratteristica assume un'importanza fondamentale nella formazione di compositi fibrosi in quanto rende meno probabile la decoesione della matrice dalle fibre.

Le resine epossidiche possono essere formate e laminate e permettono di creare, unite alle fibre, dei sistemi di rinforzo che hanno caratteristiche meccaniche, elettriche e chimiche migliori di quelli ottenuti utilizzando, ad esempio, i poliesteri insaturi. Queste resine infatti combinano proprietà di flessibilità, adesione e resistenza chimica praticamente ineguagliabili. Le resine epossidiche vengono utilizzate anche come adesivi, schiume e pavimenti industriali.

2.2.1.3 Resine Fenoliche

Le resine fenoliche nascono alla fine del diciannovesimo secolo e più precisamente nel 1872 con i primi esperimenti eseguiti da Baeyer.

La produzione delle resine fenoliche avviene a mezzo di polimerizzazione per condensazione (policondensazione) di fenoli³ con aldeidi⁴. Le resine fenoliche sono generalmente dotate di una buona resistenza termica e agli attacchi chimici, ed una buona stabilità dimensionale. I materiali ottenuti con queste resine hanno un'ottima resistenza alla carbonizzazione, sono molto resistenti al creep e hanno un basso assorbimento dell'umidità. Per questi motivi le resine fenoliche sono particolarmente indicate per impieghi alle alte temperature (200°C-300°C) con elevate sollecitazioni. Dato che hanno un infiammabilità molto bassa vengono utilizzate per schermi ablativi in grado di sopportare le alte temperature che si verificano durante il rientro dei veicoli spaziali.

³ Sostanze derivate da idrocarburi aromatici per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con ossidrili OH

⁴ Composti organici di formula bruta $C_nH_{2n}O$. Il loro nome deriva da "alcol deidrogenato"

A causa della produzione di sottoprodotti volatili le resine fenoliche sono soggette a ritiro durante la reticolazione con conseguenti rischi di perdita di adesione con gli elementi di rinforzo e di formazione di vuoti. Per eliminare questi possibili inconvenienti si è soliti applicare una pressione durante la preparazione dei laminati di fibre impregnate con resine fenoliche.

2.2.1.4 Resine Poliesteri insature

Le resine poliesteri insature vengono prodotte dalla reazione di un glicolide⁵ con un opportuno di acido organico⁶ avente un doppio legame tra due atomi di carbonio. Il sottoprodotto della reazione, che può essere reiterata più volte sino al raggiungimento di catene polimeriche molto lunghe, è acqua. La reazione consiste in una polimerizzazione a stadi che può essere denominata policondensazione.

Le resine poliesteri insature, pur essendo solide a temperatura ambiente, sono in genere molto pratiche da utilizzare in quanto vengono disciolte permettendo così un facile impregnamento delle fibre di rinforzo. A pochi minuti dall'applicazione avviene il processo di gelatinizzazione mentre la reticolazione vera e propria può durare ore o giorni. La reticolazione può essere controllata mediante l'uso di opportuni catalizzatori e può avvenire a temperatura ambiente o a temperature relativamente alte (100°C) permettendo delle caratteristiche finali superiori.

Tra le proprietà principali vanno citate la maneggiabilità, la velocità del processo di polimerizzazione, l'assenza di prodotti di scarto volatili durante la reazione, il basso costo e le proprietà fisiche ed elettriche generalmente buone. Inoltre i preimpregnati in resine poliesteri insature hanno meno problemi di conservazione di quelli ottenibili con le molto più reattive resine epossidiche.

⁵ alcol polivalente con due gruppi ossidrilici

⁶ con due gruppi -COOH

Un difetto non trascurabile delle resine poliestere insature è rappresentato dal non piccolo ritiro che avviene durante la reazione di reticolazione. Questo problema può essere limitato introducendo del riempitivo⁷.

L'applicazione principale per le resine poliestere insature è quella di matrice in materiali compositi con fibra di vetro o di carbonio.

2.2.1.5 Resine Poliuretatiche

Vengono genericamente denominati poliuretani (PU) tutte le sostanze polimeriche contenenti più legami uretanici ovvero il gruppo NHCOO. Sono compresi in questa categoria una grande varietà di prodotti con caratteristiche, quali la densità e la rigidità, molto diverse tra loro e con una conseguente vasta gamma di applicazioni.

Nel processo di produzione delle schiume uretaniche, i gruppi isocianato in eccesso reagiscono con l'acqua o con l'acido carbossilico e producono CO₂ che gonfia la schiuma contestualmente alla creazione della reticolazione. Dipendentemente dal tipo di componenti di base utilizzati e dipendentemente dal tipo di reticolazione prodotta, le schiume uretaniche possono essere rigide o flessibili.

Le schiume poliuretatiche sono materiali plastici caratterizzati da un interno in schiuma, fortemente legato ad un rivestimento di materiale termoplastico come PVC o ABS; la presenza di tale rivestimento implica che per la loro produzione si impieghino metodi di polimerizzazione a freddo.

Per le loro proprietà meccaniche e termiche, tali schiume vengono utilizzate per applicazioni di tipo strutturale: possono

⁷ sostanza inerte di basso costo intenzionalmente aggiunta alla resina per modificarne alcune proprietà

competere con materiali come legno, materiali termoplastici, polimeri rinforzati.

2.2.1.6 Resine Siliconiche

Le resine siliconiche hanno fatto la loro comparsa attorno alla metà degli anni '90. Per i materiali compositi, quelle che rivestono maggior interesse sono le elastomeriche⁸ termoindurenti, che presentano un'elevata inerzia chimica e una notevole stabilità termica. Le resine siliconiche si differiscono dalle altre, in quanto, atomi di silicio ed ossigeno sostituiscono quelli di carbonio nella catena principale del polimero.

Le resine siliconiche utilizzate per i materiali compositi sono fornite sotto forma di uno o due componenti. Quelle monocomponente utilizzano l'assorbimento dell'umidità dall'ambiente per ottenere la reticolazione i cui tempi di completamento variano dal giorno ad alcune settimane. Nel caso di due componenti si utilizzano procedure simili a quelle impiegate per le resine epossidiche con l'aggiunta di un agente indurente.

Le resine siliconiche, al variare della composizione, sono in grado di lavorare in un intervallo di temperatura molto ampio (tra -100°C e 320°C), risultano molto flessibili, sono insensibili alle radiazioni e a molti agenti chimici.

Le resine siliconiche vengono di norma rinforzate con fibre di vetro. La copolimerizzazione con resine siliconiche può essere utilizzata per migliorare alcune proprietà di resine epossidiche e poliestere.

⁸ elastomeri: polimeri, termoplastici o termoindurenti, caratterizzati da elevate deformazioni in campo elastico (superiori al 200%)

2.2.1.7 Resine Vinilestere

Le resine a base di estere di vinile risultano interessanti in quanto compendiano le proprietà tipiche delle resine poliestere insature con caratteristiche simili a quelle epossidiche.

Tali resine presentano una bassa viscosità a temperatura ambiente e tendono realizzare una rapida reticolazione.

La resistenza chimica e quella meccanica risultano paragonabili a quelle delle resine epossidiche, rispetto alle quali presentano però ritiri maggiori (5-10%).

L'utilizzo di queste resine avviene prevalentemente nel campo industriale, automobilistico, navale ed in forma più limitata in quello edile.

2.2.2 Resine termoplastiche

Le resine termoplastiche non subiscono reticolazione e indurimento. Questo è dato dal fatto che sono costituite da lunghe catene polimeriche legate fra loro da legami di tipo secondario⁹. Infatti le resine termoplastiche possono essere figurate come una serie di lunghe catene di molecole disposte l'una sull'altra, tenute in posizione grazie a forze di attrazione elettrostatica. All'aumentare della temperatura, il moto molecolare diventa instabile e talmente intenso che l'attrazione molecolare si spezza (stato fluido o semi fluido) e le catene si fondono una con l'altra (raffreddamento e saldatura tra molecole). La temperatura a cui avviene questo fenomeno si chiama temperatura di fusione. Al di sopra di questa temperatura la resina può essere plasmata e formata in stampi. Una volta raffreddato il polimero manterrà la forma impressa. Il procedimento di riscaldamento, formatura e raffreddamento può, inoltre, essere ripetuto più volte.

⁹ o legami dipolari o legami di van der Waals

In conseguenza del fatto che i legami che sono alla base delle resine termoplastiche sono legami deboli, la temperatura di esercizio delle resine termoplastiche (50-250°C) è generalmente inferiore a quella delle resine termoindurenti (100-350°C).

In sintesi le resine termoplastiche sono caratterizzate dai seguenti aspetti positivi:

- possono essere plasmate e ri-plasmate più volte semplicemente riscaldandole;
- presentano una maggiore tenacità;

mentre sono affette dai seguenti aspetti negativi:

- minore potere adesivo rispetto alle termoindurenti;
- temperature di esercizio più basse;

In Tabella 2.2 sono riportate le principali proprietà fisiche, meccaniche e termiche delle resine termoindurenti.

Le resine termoplastiche, rispetto alle resine termoindurenti presentano una maggior tenacità (come si può evincere dal confronto fra le tabelle 2.1 e 2.2 relative rispettivamente alle resine termoindurenti e termoplastiche).

Tipo di resina	Densità (kg/dm³)	Tensione di rottura (MPa)	Modulo elastico (GPa)	Allungam. a rottura (%)	Ritiro (%)	Massima temp. d'uso (°C)
Poliestere (PBT)	1,3	48-73	2,8-4,2	30-300	0,2-3,0	60-120
Policarbonati (PC)	1,2	63-73	2,0-3,0	110-150	0,5-0,7	100-140
Poliestere (PET)	1,3	56-60	2,0-3,0	50-300	0,9-2,2	50-120

Tabella 2.2 Caratteristiche meccaniche orientative delle principali resine termoplastiche non rinforzate.

2.2.2.1 *Resine Acriliche*

Sono ottenuti dalla polimerizzazione di esteri etilici e metilici dell'acido acrilico¹⁰ e dell'acido metacrilico¹¹.

Le caratteristiche dei singoli polimeri variano entro limiti abbastanza ampi in relazione al monomero (o ai monomeri, se copolimeri) di partenza e al peso molecolare del polimero. Nella maggior parte dei casi le resine acriliche sono solubili in idonei solventi organici, hanno buona resistenza all'invecchiamento, agli agenti chimici e, normalmente, anche alla luce; il loro potere adesivo è buono grazie alla polarità delle molecole, ma essendo polimeri termoplastici, vista la scarsa resistenza alle temperature, non sono certamente adesivi strutturali. Per le loro caratteristiche sono da tempo usati con buoni risultati nel restauro dei materiali lapidei, specialmente nel settore del rinforzo e consolidamento.

Per migliorarne l'applicazione su materiali porosi sono state studiate miscele acriliche-siliconiche. In altri casi i polimeri acrilici sono stati utilizzati anche per attribuire caratteristiche idrorepellenti, protezione superficiale o esaltazione di lucentezza. Per migliorare le caratteristiche di idrorepellenza sono state messe a punto resine acril-fluorurate che hanno anche una notevole durata.

Le forme più comuni in cui si possono trovare le resine acriliche sono fibre tessili, oppure resine sintetiche da utilizzare nel settore delle vernici. I settori merceologici ove le resine acriliche trovano largo impiego sono: l'abbigliamento (da solo o unite con altre fibre); l'arredamento (tappeti, moquette, ecc.) e l'industria delle vernici.

2.2.2.2 *Policarbonati*

I policarbonati possono essere ottenuti per polimerizzazione a stadi o policondensazione. Mostrano una notevole tenacità e

¹⁰ CH₂=CHCOOH

¹¹ CH₂=CH(CH₃)COOH

resistenza agli urti e al creep. Presentano buona stabilità dimensionale dovuta al fatto che tali resine sono caratterizzate da un basso ritiro. I componenti in policarbonato possono essere ottenuti per formatura a caldo o per lavorazione alla macchina utensile e vengono utilizzati quando sono richieste buona resistenza meccanica, trasparenza e resistenza all'impatto.

2.2.2.3 Resine Poliesteri termoplastiche

I poliesteri termoplastici, come i termoindurenti sono caratterizzati dal legame estere¹². Rispetto a questi ultimi, però, non avviene la reazione di reticolazione.

Un esempio significativo di polimero poliesteri termoplastico è rappresentato dal polietilentereftalato (PET). Esso presenta una bassa viscosità allo stato fuso e per questo motivo risulta molto agevole la sua lavorazione durante i processi produttivi e la sua applicazione quando deve essere combinato con la fibra di rinforzo.

Un altro esempio di poliesteri termoplastico è rappresentato dal polibutilentereftalato (PBT) che, rispetto al polietilentereftalato, tende ad assorbire meno umidità.

Questi polimeri presentano una struttura cristallina e sono molto adatti ai processi di formatura a caldo. Essi presentano un'elevata rigidità, una buona tenacità, una discreta resistenza all'abrasione e un basso coefficiente d'attrito. Altre caratteristiche peculiari delle resine poliesteri termoplastiche sono il buon comportamento a fatica e a creep, la resistenza alla maggior parte delle sostanze chimiche e il basso assorbimento di umidità.

I poliesteri termoplastici sono solitamente usati con fibre di vetro o di carbonio, anche se il materiale, senza rinforzo presenta comunque discrete proprietà meccaniche.

¹² il gruppo -COO- con doppio legame fra carbonio e ossigeno

2.3 Proprietà delle resine

Le varie tipologie di resine possono essere descritte considerando diversi parametri. Si possono, infatti, considerare parametri di natura chimica quali la percentuale di elementi volatili, il pH, la massima acidità e il massimo contenuto d'acqua che descrivono le resine dal punto di vista chimico.

Vi sono poi i parametri fisici come la densità (definita come il rapporto fra massa e volume), la viscosità (che rappresenta la resistenza delle particelle a scorrere le une sulle altre e di conseguenza a muoversi) e il peso specifico.

Infine si possono catalogare le resine facendo riferimento alle proprietà meccaniche quale il modulo elastico, definito come il rapporto fra tensione agente in una direzione e la corrispondente deformazione. Tale parametro si può ottenere mediante prove a trazione, compressione, flessione e torsione. Si possono determinare anche altri parametri quali la tensione di snervamento, l'allungamento a rottura e la resistenza all'impatto (elemento non trascurabile visto che le resine hanno anche la funzione di proteggere le fibre dalle azioni esterne).

Per le resine può essere importante anche valutare quei parametri che ne descrivono il comportamento termico quali il flash point, ovvero la temperatura alla quale si innesca la combustione della resina, e la temperatura di transizione vetrosa, limitatamente alle resine termoindurenti per le quali tale valore rappresenta la massima temperatura di esercizio. Per le resine termoplastiche è invece significativa la temperatura di fusione.

3 Riferimento Normativo

3.1 Introduzione alle norme

La caratterizzazione di un materiale attraverso prove sperimentali deve essere effettuata seguendo procedure normalizzate ed utilizzando macchinari adeguati.

Vi sono numerosi quadri normativi, emessi da organi nazionali ed internazionali, che definiscono le modalità operative da seguire per effettuare le prove sulle resine. Le norme ASTM (American Society for Testing and Materials) raggruppano la maggior parte delle norme relative alle proprietà dei polimeri. È comunque opportuno ricordare che il quadro normativo è in costante evoluzione e di conseguenza nessuna normativa si può considerare esaustiva per tutte le classi di polimeri.

Le suddette norme fissano diversi parametri: numerosità e caratteristiche dimensionali del provino, caratteristiche delle macchine di prova e degli strumenti di misura, modalità di esecuzione della prova, parametri da fornire come esito e qualsiasi altro dato possa risultare utile per fornire risultati affidabili in termini di precisione e soprattutto di ripetibilità.

Ci sono infatti vari fattori che possono influire sul risultato finale: forma e dimensioni del provino, tecnologia di preparazione, condizionamento dei campioni, velocità di applicazione del carico, caratteristiche e precisione della macchina di prova, modalità di esecuzione della prova. Pertanto è necessario evidenziare che il risultato di una prova è un valore nominale legato alle modalità operative di prova, ciò implica che eseguire una prova sullo stesso materiale ma seguendo normative diverse può portare a risultati differenti.

È anche da ricordare che le condizioni di prova in laboratorio differiscono, spesso in modo significativo, dalle reali condizioni cui

è sottoposto materiale una volta messo in opera. Si possono infatti riscontrare differenze nella forma e nelle dimensioni, nel grado di compattazione, nel tempo di maturazione, nelle condizioni termigrometriche. Questo è da tener conto soprattutto quando si utilizzano i parametri determinati con prove di laboratorio come caratteristici del comportamento del materiale in situ in condizioni di esercizio dove entrano in gioco un maggior numero di variabili in generale non presenti in laboratorio (umidità e temperatura non costanti, irraggiamento solare ecc.) e quindi il valore determinato in laboratorio non può essere certamente attribuito direttamente al materiale in opera.

L'obiettivo delle norme non è quindi quello di fornire dei valori esatti da spendere in fase di progettazione e di verifica, quanto quello di fornire parametri di riferimento che permettono di:

- determinare i valori convenzionali di calcolo;
- eseguire confronti tra materiali diversi;
- controllare le qualità delle forniture;
- verificare i valori dichiarati dal fornitore;
- verificare la costanza della fornitura nel tempo.

I materiali compositi a matrice polimerica FRP sono tra quelli in cui la convenzionalità dei risultati assume un ruolo più importante.

Il risultato delle prove in laboratorio risente della preparazione e dalla dimensione dei provini, dalle modalità di preparazione degli afferraggi per realizzare una corretta trasmissione del carico, dalla velocità di applicazione del carico e dalla scelta della strumentazione per la misura della deformazione.

In particolare per le resine il condizionamento ambientale assume un'elevata importanza soprattutto per resine altamente sensibili, ad esempio altamente igroscopiche o con basse temperature di transizione (condizioni riscontrate nello studio sperimentale descritto successivamente). Al contrario per materiali

poco suscettibili alle condizioni ambientali le normali variazioni di umidità e temperatura tipiche di un laboratorio non risultano critiche nella determinazione di dati sperimentali.

Il processo di produzione dei campioni utilizzati per caratterizzare la resina rappresenta un altro fattore che influenza notevolmente i risultati ottenibili con prove in laboratorio.

Un altro fattore che viene solitamente trascurato ma che al contrario meriterebbe una notevole attenzione è quello rappresentato dal numero di campioni testati. Le norme ASTM richiedono solitamente di eseguire i test su almeno 5 campioni. In realtà, un insieme di 5 campioni non risulta statisticamente particolarmente significativo dal punto di vista statistico in quanto un difetto nel campione inficerebbe il 20% delle prove effettuate.

Nella caratterizzazione meccanica delle resine (o dei polimeri in generale) un numero di campioni di prova significativo dal punto di vista statistico si attesta sulla ventina [1].

Nonostante negli ultimi anni sia notevolmente aumentato l'impiego dei materiali compositi come rinforzo strutturale in campo civile, non esistono, ad oggi, prescrizioni normative specifiche per la caratterizzazione meccanica dei materiali compositi destinati alle applicazioni di rinforzo in campo civile, realizzati mediante impregnazione in sito di tessuti, pertanto le prove vengono eseguite in analogia a quelle disponibili per i materiali compositi utilizzati ad esempio per applicazioni nautiche, meccaniche od aeronautiche.

3.2 Prove caratterizzanti i polimeri

Di seguito vengono riportate le più significative proprietà delle resine ottenibili attraverso l'esecuzione di prove sperimentali con riferimento alle prescrizioni normative che le riguardano. Per le prove condotte in laboratorio vengono anche riportati i tratti salienti della normativa utilizzata nello studio sperimentale.

3.2.1 Modulo Elastico, tensione di snervamento ed allungamento a trazione

La rigidità di un polimero sottoposto a trazione è una proprietà molto importante soprattutto per le applicazioni con gli FRP che vengono prevalentemente sollecitati a trazione. In presenza di flessione, ad esempio, parte delle fibre del materiale saranno in tensione, mentre se il corpo subisce delle deformazioni di taglio, nella direzione inclinata di 45° rispetto alla direzione del taglio il materiale è sollecitato a trazione.

Le prove meccaniche a trazione permettono di ricavare il modulo elastico della resina, la sua tensione di snervamento, la deformazione e lo sforzo di rottura. Le normative di riferimento per la determinazione delle suddette caratteristiche meccaniche sono la ASTM D638 e la ASTM D5083.

Il modulo elastico E è ricavabile dal rapporto tra il carico applicato al materiale, diviso per l'area della sezione del provino, e la deformazione che ne deriva (tenendo in considerazione solamente la regione lineare della curva sforzo-deformazione). In Figura 3.1 è rappresentato il diagramma sforzo deformazione di due materiali con legami costitutivi diversi: il primo dei quali è dotato di comportamento elastico lineare (almeno in una parte del diagramma), il secondo risulta privo completamente di questo comportamento. Per il primo materiale il modulo elastico è definito come il rapporto tra tensione e deformazione considerate nel tratto elastico lineare ovvero come la tangente dell'angolo formato con l'asse delle ascisse da una qualsiasi retta parallela al tratto elastico lineare. Per il secondo materiale il modulo elastico è definito come la tangente dell'angolo formato con l'asse delle ascisse dalla retta tangente nel punto di flesso.

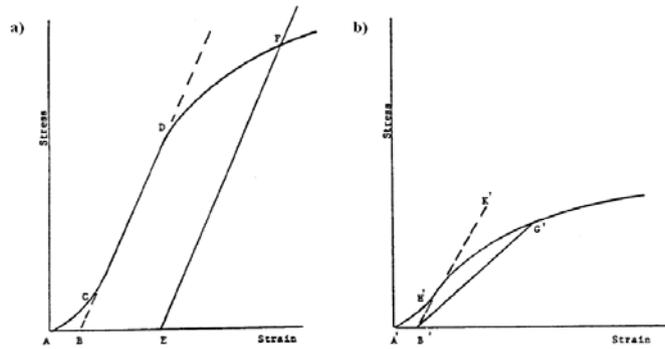


Figura 3.1 - Determinazione del modulo elastico per materiali che seguono o meno la legge di Hooke

L'allungamento a rottura è un parametro che indica di quanto il materiale può deformarsi nella direzione di applicazione del carico applicato prima di rompersi. Ci possono essere due fasi durante il processo di rottura di un campione polimerico. Il materiale può prima snervarsi il che corrisponde all'apparizione di una regione della curva tensione-deformazione in cui il carico non varia o diminuisce all'aumentare della deformazione. In seguito il valore del carico riprende a crescere fino a portare alla rottura del materiale.

I rinforzi presenti nelle resine solitamente prevengono lo scorrimento delle molecole e quindi fanno sì che la rottura avvenga senza che sia raggiunto lo snervamento.

Le prove a trazione vengono solitamente eseguite su dei campioni dalla forma caratteristica illustrata in Figura 3.2.

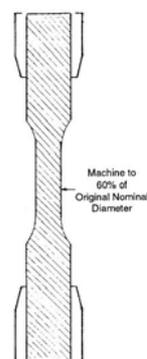


Figura 3.2 - Forma tipica dei provini definita dalla normativa ASTM D638

Le dimensioni dei campioni possono variare entro certi intervalli, ma assumono una notevole importanza la forma del campione e i rapporti reciproci tra le varie parti. La sezione della parte centrale del campione è sempre più sottile rispetto alle estremità. Il campione così sagomato permette di definire una zona nello stesso maggiormente sollecitata. Questo permette a chi esegue la prova di poter monitorare la zona dove con maggior probabilità si verificherà la rottura. La larghezza della sezione ridotta del campione dovrebbe essere la più uniforme possibile compatibilmente con la tecnica di produzione.

La modalità della prova non deve essere influenzata dal macchinario utilizzato per afferrare i campioni nella macchina per prova materiali: particolare attenzione va riservata agli afferraggi.

La possibilità di ottenere dei dati riproducibili ed accurati dipende dalla distribuzione dello sforzo lungo la sezione del campione: più uniforme è la sezione, più uniforme risulta la distribuzione degli sforzi, quindi più accurati risultano i dati ottenuti.

La presenza di difetti superficiali e di contaminanti rappresenta un'altra causa comune di errore nelle misure condotte a trazione. I difetti superficiali possono facilitare i processi di fessurazione, in particolare, si tende a sottostimare il valore della allungamento a rottura.

Le norme che definiscono le prove di trazione da condurre sull'elemento composito (formato da fibre e matrice polimerica), come indicato all'interno della D638 sono le norme ASTM D3039/D e D3039/M.

La norma fornisce inoltre un glossario di termini e simboli relativi alle prove di trazione dei materiali plastici [ASTM D638].

Per la realizzazione delle prove di trazione eseguite in laboratorio si sono seguite le prescrizioni indicate nella norma ASTM D638 della quale vengono di seguito riportati alcuni passi salienti:

ASTM - D638

1. Scopo

1.1 Questo metodo di prova riguarda la determinazione delle caratteristiche a trazione di materiali plastici rinforzati e non, testati in condizioni prestabilite di condizionamento, di temperatura, di umidità e di velocità della macchina di prova.

1.2 Questo metodo di prova può essere usato per i materiali di prova di qualsiasi spessore fino a 14 millimetri. Tuttavia, per la prova di campioni sotto forma di rivestimento sottile, compresi gli spessori inferiori a 1.0 millimetro di spessore, il metodo di prova D 882 è il metodo preferito per l'esecuzione della prova. Materiali con uno spessore maggiore di 14 millimetri [0.55 pollici] devono essere assottigliati.

1.3 Questo metodo di prova comprende la possibilità di determinare il coefficiente di Poisson a temperatura ambiente.

1.4 I dati ottenuti con questo metodo di prova sono rilevanti ed adatti per la progettazione ingegneristica.

1.5 I valori espressi nelle unità del SI devono essere considerati come riferimento.

4. Importanza ed uso

4.1 Questo metodo di prova è finalizzato a fornire i dati delle caratteristiche a trazione per il controllo e la caratterizzazione delle materie plastiche. Questi dati sono inoltre utili per la descrizione qualitativa e per ricerca e sviluppo. Per molti materiali, ci possono essere delle specifiche che richiedono l'uso di questo metodo di prova, ma con alcune modifiche procedurali che hanno la precedenza quando aderiscono alle specifiche.

4.2 Le proprietà a trazione possono variare con la preparazione di campioni e con la velocità e l'ambiente di prova. Di

conseguenza, dove sono richiesti risultati comparativi precisi, questi fattori devono essere controllati con attenzione.

4.2.1 È noto che un materiale non può essere provato senza anche riflettere le modalità di preparazione prescritte per quel materiale. Quindi, quando sono volute prove comparative dei materiali, bisogna prendere massime precauzioni per accertarsi che tutti i campioni siano preparati esattamente nello stesso modo, a meno che la prova sia di comprendere gli effetti della preparazione del campione.

4.3 Le proprietà a trazione possono fornire i dati utili per gli scopi di progettazione della plastica. Tuttavia, a causa dell'alto grado di sensibilità esibito da molte plastiche alla velocità di carico e di condizioni ambientali, i dati ottenuti con questo metodo della prova non possono essere considerati validi per le applicazioni che coinvolgono scale carico-tempo o ambienti molto differenti da quelli di questo metodo di prova. Nei casi di tale diversità, la valutazione certa della fruibilità dei dati non può essere fatta per la maggior parte delle plastiche.

4.4 *Coefficiente di Poisson* - Quando è applicata una forza di trazione monoassiale ad un solido, il solido si allunga nel senso della forza applicata (assialmente), e inoltre si contrae in entrambe le dimensioni laterali alla forza applicata. Se il solido è omogeneo ed isotropo, ed il materiale rimane elastico nel campo d'azione della forza applicata, le deformazioni laterali presentano una relazione costante con sforzo assiale. Questa costante, denominata coefficiente di Poisson, è definita come il rapporto negativo della deformazione trasversale (negativa) rispetto a quella assiale sotto uno sforzo monoassiale.

5. Apparecchio

5.1 *Macchina di prova* - Una macchina di prova con velocità di movimento costante delle teste di prova comprendente quanto segue:

5.1.1 *Testata fissa* - Una parte fissa o sostanzialmente stazionaria dotata di un afferraggio.

5.1.2 *Testata mobile* - Una parte mobile dotata di un secondo afferraggio.

5.1.3 *Afferraggi* - Gli afferraggi per la tenuta del campione di prova fra la testa fissa e quella mobile della macchina di prova possono essere di tipo fisso o autoallineante.

5.1.3.1 Gli afferraggi fissi sono saldamente fissati alla testata fissa e a quella mobile della macchina. Quando è usato questo tipo di afferraggi è importante avere estrema cura per accertarsi che il campione della prova sia inserito e premuto in modo che l'asse lungo del campione coincida con il senso di tiro attraverso la linea centrale dell'afferraggio.

5.1.3.2 Le prese autoallineanti sono attaccate alle teste fisse e mobili della macchina di prova in maniera tale che si allineino automaticamente non appena il carico è applicato in modo che l'asse lungo del campione coincida con il senso del tiro applicato.

5.1.5 *Meccanismo d'indicazione del carico* - Un efficace indicatore deve essere capace di mostrare il carico di tensione totale sopportato dall'esemplare della prova una volta tenuto dalle prese. Questo meccanismo sarà essenzialmente esente dal ritardo di inerzia alla velocità specificata di prova e deve indicare il carico con un'accuratezza dell'1% del valore indicato.

5.2 *L'indicatore di estensione (estensimetro)* - Deve essere usato uno strumento adatto per la determinazione della distanza fra due punti indicati all'interno della lunghezza del calibro dell'esemplare della prova mentre lo stesso viene allungato. Per gli tali motivi, l'estensimetro deve essere regolato alla lunghezza completa del calibro dell'esemplare, secondo le indicazioni della Figura 3.3. È desiderabile, ma non essenziale, che questo fornisca automaticamente la registrazione di questa distanza, o ogni variazione della stessa, in funzione del carico sull'esemplare della prova o del tempo trascorso dall'inizio della prova, o di entrambe. Se sono registrati soltanto gli ultimi, è necessario che debbano

essere registrati anche i dati di carico-tempo. Questo strumento deve essere esente da inerzia alla velocità specificata della prova.

5.2.1 *Misura del Modulo di Elasticità* - Per la misura del modulo di elasticità deve essere utilizzato un estensimetro con un errore massimo di 0.0002 mm/mm che esegua automaticamente le registrazioni in continuo.

6. Campioni

6.1 Fogli , lastre e plastica modellata:

6.1.1 *Plastiche Rigide e Semirigide* - L'esemplare della prova deve essere conforme alle dimensioni indicate nella Figura 3.3. La specifica di tipo I è la preferita e sarà usata dove è disponibile sufficiente materiale che ha uno spessore di 7 millimetri o di meno. La specifica di tipo II può essere usata quando il materiale non si rompe nella sezione stretta con la specifica di tipo I. La specifica di tipo V sarà usata dove soltanto una quantità limitata di materiale con uno spessore di 4 millimetri o di meno è disponibile per la prova, o dove tantissimi esemplari devono essere esposti in uno spazio limitato (prove di stabilità termiche ed ambientali, ecc.). La specifica di tipo IV dovrebbe essere usata quando sono richiesti i confronti diretti fra i materiali nei casi di differenti rigidità (cioè non rigido e semirigido). La specifica di tipo III deve essere usata per tutti i materiali con uno spessore di più maggior di 7 millimetri ma non più di 14 millimetri.



Dimensions (see drawings)	Specimen Dimensions for Thickness, T, mm [in.] ^a					
	7 [0.28] or under		Over 7 to 14 [0.28 to 0.55], incl		4 [0.16] or under	
	Type I	Type II	Type III	Type IV ^b	Type V ^{c,d}	Tolerances
W—Width of narrow section ^{e,f}	13 [0.50]	6 [0.25]	19 [0.75]	6 [0.25]	3.18 [0.125]	±0.5 [±0.02] ^{g,c}
L—Length of narrow section	57 [2.25]	57 [2.25]	57 [2.25]	33 [1.30]	9.53 [0.375]	±0.5 [±0.02] ^c
W ₀ —Width overall, min ^g	19 [0.75]	19 [0.75]	29 [1.13]	19 [0.75]	...	+ 6.4 [+ 0.25]
W ₀ —Width overall, min ^g	9.53 [0.375]	+ 3.18 [+ 0.125]
L ₀ —Length overall, min ^h	165 [6.5]	183 [7.2]	246 [9.7]	115 [4.5]	63.5 [2.5]	no max [no max]
G—Gage length ⁱ	50 [2.00]	50 [2.00]	50 [2.00]	...	7.62 [0.300]	±0.25 [±0.010] ^c
G—Gage length ⁱ	25 [1.00]	...	±0.13 [±0.005]
D—Distance between grips	115 [4.5]	135 [5.3]	115 [4.5]	65 [2.5] ^j	25.4 [1.0]	±5 [±0.2]
R—Radius of fillet	76 [3.00]	76 [3.00]	76 [3.00]	14 [0.56]	12.7 [0.5]	±1 [±0.04] ^c
RO—Outer radius (Type IV)	25 [1.00]	...	±1 [±0.04]

Figura 3.3 – Caratteristiche dei campioni per le prove a trazione

6.1.2 *Plastiche non rigide* - L'esemplare della prova si conformerà alle dimensioni indicate nella Figura 3.3. La specifica di tipo IV deve essere usata per la plastica non rigida con uno spessore di 4 millimetri o di meno. La specifica di tipo III deve essere usata per tutti materiali con uno spessore maggiori di 7 millimetri ma non più di 14 millimetri.

6.1.4 *Preparazione* - Gli esemplari della prova saranno preparati attraverso operazioni di lavorazione, o tagliando da materiali sotto forma di lamierino, lamiera, lastra, o forme simili. Materiali più spessi di 14 millimetri possono essere assottigliati a 14 millimetri per essere usati secondo la specifica di tipo III.

6.4 Tutte le superfici dell'esemplare devono essere esenti dai difetti, da graffi, o da imperfezioni visibili. Contrassegni lasciati dalla lavorazione di massima dovranno essere rimossi con attenzione con una lima fine o e le superfici saranno lisce con carta abrasiva (no. 00 o più fine). La smerigliatura di rifinitura sarà fatta in un senso parallelo all'asse lungo dell'esemplare della prova. Tutte le imperfezioni dovranno essere rimosse dall'esemplare, ponendo grande cura per a disturbare le superfici lavorate. Lavorando un esemplare con dei macchinari devono essere evitati scrupolosamente i tagli che supererebbero le tolleranze

dimensionali indicate nella Figura 3.3. Inoltre bisognerà prestare molta cura per evitare altri comuni errori di lavorazione.

6.5 Se è necessario disporre i contrassegni per le misure sull'esemplare, questo sarà fatto con un pastello di cera o un inchiostro di India che sono provati non interessare il materiale. I contrassegni del calibro non dovranno essere graffiati, perforati, o impressi sull'esemplare.

6.6 Nel testare i materiali che si sospettano essere anisotropi, gli esemplari della prova saranno preparati, lasciando l'asse lungo rispettivamente parallele e normale, al sospetto senso di anisotropia.

7. Numero degli esemplari della prova

7.1 Bisogna testare almeno cinque provini di ogni tipo nel caso dei materiali isotropi.

7.2 Bisogna testare dieci esemplari, cinque ortogonalmente e cinque parallelamente all'asse principale di anisotropia, di ogni tipo nel caso dei materiali anisotropi.

7.3 Si devono scartare esemplari che si rompono fuori della sezione a sezione trasversale stretta della prova e vanno eseguiti nuovi test, a meno che tali difetti costituiscano una variabile da studiare.

8. Velocità della prova

8.1 La velocità della prova sarà la velocità del moto relativo delle prese o dei dispositivi di prova durante la prova. Può essere usata la velocità di movimento della presa mobile o del dispositivo di serraggio quando la macchina di prova sta funzionando, se può essere indicato che la velocità risultante della prova è entro i limiti della variazione permessi.

8.2 Si scelga la velocità di prova dalla tabella 3.1. Si determini questa velocità di prova scelta dalla specifica per il

materiale che è testato, o in accordo fra quelli relativi. Quando la velocità non è specificata, si usi la velocità più bassa indicata in Tabella 1 per la geometria del campione che dia la rottura in un periodo compreso fra 0,5 e 5 minuti.

TABLE 1 Designations for Speed of Testing^A

Classification ^B	Specimen Type	Speed of Testing, mm/min [in./min]	Nominal Strain ^C Rate at Start of Test, mm/mm·min [in./in.·min]
Rigid and Semirigid	I, II, III rods and tubes	5 [0.2] ± 25 %	0.1
		50 [2] ± 10 %	1
		500 [20] ± 10 %	10
	IV	5 [0.2] ± 25 %	0.15
		50 [2] ± 10 %	1.5
		500 [20] ± 10 %	15
	V	1 [0.05] ± 25 %	0.1
		10 [0.5] ± 25 %	1
		100 [5] ± 25 %	10
		50 [2] ± 10 %	1
Nonrigid	III	500 [20] ± 10 %	10
		50 [2] ± 10 %	1.5
	IV	50 [2] ± 10 %	1.5
		500 [20] ± 10 %	15

Tabella 3.1 - Velocità di prova

8.3 Le determinazioni del modulo possono essere fatte alla velocità selezionata per le altre proprietà di tensione quando la risposta e la risoluzione del registratore sono sufficienti.

8.4 La velocità di prova per la determinazione del coefficiente di Poisson sarà 5 mm/min.

9. Condizionamento

9.1 *Condizionamento* - Gli esemplari della prova vanno condizionati a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e a un'umidità relativa del $50 \pm 5\%$ per almeno 40 h prima della prova in conformità alla procedura A della pratica D 618, salvo specificazione contraria.

9.2 *Condizioni di prova* - Le prove vanno condotte a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e a un'umidità relativa del $50 \pm 5\%$ salvo specificazione contraria.

10. Procedura

10.1 Si misuri la larghezza e lo spessore di ogni esemplare con una precisione di 0.025 millimetri utilizzando i metodi indicati nella D 5947.

10.1.1 Si misuri la larghezza e lo spessore degli esemplari piani al centro di ogni esemplare ed a 5 millimetri dalle estremità della lunghezza di misura.

10.1.2 Le dimensioni dei campioni ottenuti tramite stampi possono essere determinate tramite la misura reale di soltanto un esemplare di ogni tipo se precedentemente è stato dimostrato che la variazione di larghezza e spessore tra un esemplare e l'altro è inferiore dell'1%.

10.1.3 Si assuma la larghezza dei campioni prodotti secondo la specifica IV come la distanza fra i fili di lama dello stampo usato per il taglio, considerata nella sezione stretta.

10.2 Si disponga l'esemplare negli afferraggi della macchina di prova, avendo cura di allineare l'asse lungo dell'esemplare e delle prese con una linea immaginaria che unisce i punti del collegamento delle prese alla macchina. Si stringano gli afferraggi uniformemente e saldamente in modo da impedire lo slittamento dell'esemplare durante la prova, ma non al punto tale da schiacciare l'esemplare.

10.3 Si attacchi l'indicatore di estensione. Quando bisogna valutare il modulo, è richiesto un estensimetro di classe B-2 o migliore (vedi 5.2.1).

10.3.1 *Determinazione del coefficiente di Poisson:*

10.3.1.1 la misura del rapporto del Poisson è facoltativo e deve essere determinato soltanto se richiesto. Se il modulo è determinato ad una velocità della prova di 5 mm/min, è accettabile determinare il rapporto di Poisson contemporaneamente al modulo di tensione.

10.3.1.4 Si effettuino le misure simultanee di carico e dello sforzo e se ne registrino i dati. È suggerito che il la velocità di raccolta dei dati per la prova è un minimo di 20 punti al secondo.

Ciò è particolarmente importante per i materiali che hanno un legame tensione-deformazione non lineare.

10.4 Si fissi la velocità di prove alla velocità adeguata come richiesto dalla parte 8 e si avvii la macchina.

10.5 Si registri la curva di carico-allungamento dell'esemplare.

10.6 Si registri il carico ed allungamento al limite di snervamento (se esiste) e quelli al momento della rottura.

11. Calcolo

11.2 *Resistenza a trazione* – Si calcoli la resistenza a trazione dividendo il carico massimo in Newton per la sezione trasversale originale media dell'esemplare in metri quadri. Il risultato va espresso in Pascal.

11.3 I valori di allungamento sono validi e vengono riportati nei casi in cui sia presente uniformità di deformazione all'interno della lunghezza del calibro dell'esemplare. I valori di allungamento sono quantitativamente rilevanti ed adatti per la progettazione.

11.3.1 *Allungamento percentuale* - L'allungamento percentuale è il cambiamento di lunghezza rispetto alla lunghezza originale dell'esemplare, espressa come percentuale. La percentuale di allungamento è calcolata per mezzo dell'apparecchio descritto in 5.2.

11.3.1.1 *Allungamento percentuale a snervamento* - Si calcoli l'allungamento percentuale dividendo l'allungamento al limite di snervamento per la lunghezza originale e si moltiplichi per 100.

11.3.1.2 *Allungamento percentuale a rottura* - Si calcoli l'allungamento percentuale dividendo l'allungamento al limite di rottura per la lunghezza originale e si moltiplichi per 100.

11.4 *Modulo di Elasticità* – Si calcoli il modulo di elasticità estendendo la parte lineare iniziale della curva carico-allungamento e dividendo la differenza nello sforzo che corrisponde a tutto il

segmento su questa linea per la differenza corrispondente nella deformazione. Il risultato sarà espresso in Pascal.

3.2.2 Modulo Elastico, tensione di snervamento ed allungamento in flessione

Il modulo elastico ottenibile con prove a flessione è il parametro più frequentemente utilizzato per confrontare le caratteristiche meccaniche di differenti polimeri.

La norma di riferimento è la ASTM D790

La larghezza tipica dei campioni utilizzati per queste prove è di 12,7mm e la loro lunghezza risulta essere 127 mm. Lo spessore è solitamente di 3,2mm. I campioni sono appoggiati agli estremi in posizione orizzontale e sottoposti a un carico puntuale applicato in mezzzeria.

Il carico applicato viene incrementato linearmente fino a quando non si raggiunge lo snervamento o la rottura del campione testato. Il modulo elastico e lo sforzo a rottura sono valutati come nelle prove a trazione.

Questa non è la sola metodologia di prova a flessione per le resine. Vi sono infatti altre due metodologie. La prima è simile al metodo appena descritto eccetto che il carico è applicato in due punti, cioè a un terzo e due terzi della lunghezza del campione (si parla in questo caso di "four point bending", prova a quattro punti di carico, mentre nel caso precedente di "three point bending" prova a tre punti di carico). Questo metodo è usato per quei materiali che presentano flessioni notevoli anche se sollecitati da carichi modesti e non potrebbero, quindi, essere portati a rottura con il metodo precedente. Questo procedimento permette di individuare nelle parte centrale di provino una zona sollecitata a momento costante e allo stesso tempo di ottenere, a parità di carico applicato sollecitazioni più modeste.

La terza modalità è detta della "Rigidità a flessione" basata sulla norma ASTM D747. Questo metodo utilizza una geometria del campione a trave incastrata "cantilever". Con questo metodo, però, non è possibile ricavare il modulo elastico del materiale.

3.2.3 Temperatura di flessione sotto carico HDT

La Heat Deflection Temperature (HDT) è spesso indicata come "DTUL" (Deflection Temperature Under Load, temperatura di flessione sotto carico).

È la temperatura alla quale viene raggiunto un determinato valore di freccia (tipicamente 0.25mm) in corrispondenza di un determinato carico applicato (0.455 MPa o 1.82 MPa). Il campione è appoggiato alle due estremità con una distanza tra gli appoggi pari a 100 mm (o 101,6 mm) e il peso è concentrato in mezzeria. Lo spessore del campione può variare tra i 3.2 e i 13 mm. Il procedimento prevede che i rilevamenti vengano iniziati a bassa temperatura e che questa venga gradualmente aumentata alla velocità di 2°C/min. La Heat Deflection Temperature viene registrata quando la freccia al centro del campione raggiunge gli 0.25mm.

Ci sono numerosi fattori che possono contribuire ad alterare notevolmente i risultati di queste prove. Uno dei fattori maggiormente influenzanti è lo spessore del provino.

Quando si utilizzano campioni con uno spessore maggiore generalmente si aumenta la forza in modo da mantenere costante lo sforzo agente sul campione. In questi casi però la temperatura nel centro del provino può differire da quella delle zone più esterne poiché la trasmissione del calore attraverso una superficie più spessa implica un ritardo nella diffusione del calore rispetto ai provini più sottili.

Questo porta spesso a sovrastimare le temperature caratteristiche dei campioni più spessi rispetto a quelle che si troverebbero per i campioni più sottili.

Un altro fattore che ha una influenza importante sulla HDT è la presenza di tensioni interne generatisi durante il processo di formazione che possono variare a seconda del metodo utilizzato.

Quando si usa la Heat Deflection Temperature per confrontare le resine da un punto di vista termico si deve prestare molta attenzione a diversi parametri quali lo spessore del campione, la metodologia di produzione, le condizioni in cui il materiale è stato processato e il carico applicato.

Per questa ragione è spesso difficile trarre conclusioni sulle prestazioni del materiale sotto sottoposto a carico termico e meccanico durante l'utilizzo dei materiali a partire da misure di HDT.

Questa prova, infatti, è adatta specialmente per un lavoro di controllo e sviluppo. I dati ottenuti con questo metodo di prova non possono essere usati per predire il comportamento delle materie plastiche alle alte temperature se non nelle applicazioni in cui i fattori di tempo, della temperatura, del metodo di caricamento e dello sforzo della fibra sono simili a quelli descritti dalla normativa per questo tipo di prova. I risultati ottenuti non sono da usarsi per il progetto o per determinare il comportamento alle alte temperature [ASTM D648] [ASTM E2092].

Nello studio sperimentale sono state eseguite delle prove per determinare la temperatura di flessione sotto carico. Per la realizzazione di tali prove si sono seguite le prescrizioni indicate nella norma ASTM D648 della quale vengono di seguito riportati alcuni passi salienti:

ASTM D648

1. Scopo

1.1 Questo metodo di prova è volto alla determinazione della temperatura a cui si presenta una deformazione predefinita quando i campioni sono sottoposti a determinate condizioni di prova.

1.2 Questo metodo di prova si applica materiali modellati o in fogli disponibili in spessori di 3 millimetri o maggiori e che sono rigidi o semirigidi alla temperatura normale.

1.3 I valori espressi nelle unità del SI devono essere considerati lo standard.

1.4 Questo standard non si propone di richiamare tutte le precauzioni di sicurezza. È responsabilità dell'utente di questo test stabilire le pratiche adatte di sicurezza e salubrità e di determinare applicabilità delle limitazioni prima di uso.

4. Sommario del metodo della prova

4.1 Una barra di sezione trasversale a forma rettangolare è provata con una prova a tre punti di carico come una trave semplice con il carico applicato nel suo centro tale da dare tensioni massime di 0.455MPa o di 1.82MPa. L'esemplare viene immerso sotto carico in un bagno di calore allo scopo di alzarne la temperatura a $2 \pm 0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Temperatura viene misurata quando la barra di prova ha un inflessione pari a 0.25 millimetri. Questa temperatura è registrata come la temperatura deflessione dell'esemplare della prova sotto un carico di tipo flessionale.

5. Importanza ed uso

5.1 Questa prova è adatta specialmente per lavori di controllo e di sviluppo. I dati ottenuti con questo metodo della prova non

possono essere usati per predire il comportamento delle materie plastiche alle temperature elevate escluse quelle applicazioni in cui i fattori di tempo, temperatura, metodo di caricamento e di sforzo della fibra sono simili a quelli specificati in questo metodo di prova. I dati non sono adatti per la progettazione o per prevedere la durabilità alle temperature elevate.

6. Interferenze

6.1 I risultati della prova possono dipendere dalla velocità di scambio di calore fra il liquido e l'esemplare e la conducibilità termica del liquido.

6.2 I risultati di questa prova possono dipendere dalla larghezza e dallo spessore misurate dell'esemplare e della deflessione finale a cui la temperatura è valutata.

6.3 Il tipo di lavorazione e il processo del confezionamento usato per produrre gli esemplari della prova influenza i risultati ottenuti in questa prova. Le condizioni di confezionamento dovranno essere conformi agli standard per quel materiale o dovranno essere accettati da laboratori appositi.

6.4 I risultati della prova possono essere influenzati dalla forma dell'apparecchiatura di prova. La lunghezza di inflessione (100 millimetri o 101.6 millimetri) influenzerà la misura risultante. La strumentazione dotata di clip di metallo o di altri tipi di supporti ausiliari destinati a mantenere gli esemplari perpendicolari al carico applicato può influenzare i risultati della prova se la pressione è sufficiente per limitare il movimento in discesa dell'esemplare nel suo centro.

7. Apparecchio

7.1 L'apparecchio sarà costruito essenzialmente secondo le indicazioni della fig. 1 e consisterà di quanto segue:

7.1.1 *Supporti del campione*, supporti di metallo, permettendo che il carico venga applicato all'estradosso dell'esemplare verticalmente ed a metà fra i supporti, che saranno separati da una distanza, definita in 7.1.1.1 o in 7.1.1.2. I punti di contatto dei supporti e della parte in cui il carico è applicato dovranno essere arrotondati con un raggio di 3 ± 0.2 millimetri.

7.1.1.1 Metodo A- 101.6 ± 0.5 millimetri.

7.1.1.2 Metodo B- 100.0 ± 0.5 millimetri.

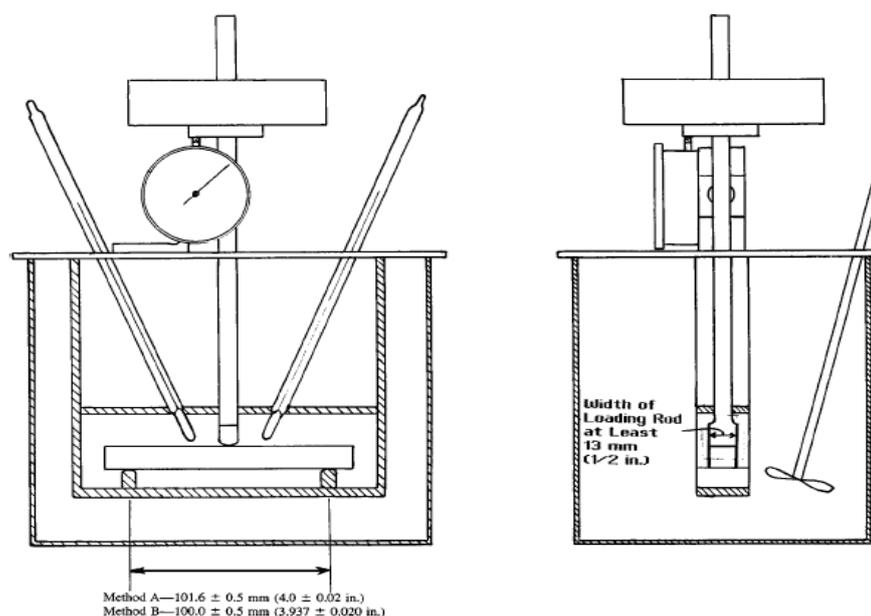


Figura 3.4 – Apparecchiatura per la misura HDT

7.1.2 *Bagno d'immersione* – Un liquido adatto a trasferire calore in cui l'esemplare dovrà essere immerso. Esso dovrà essere ben mescolato durante la prova e dovrà essere fornito di mezzi per innalzare la temperatura ad un tasso uniforme di $2 \pm 0.2^\circ\text{C}/\text{min}$. Bisogna considerare che questa velocità di riscaldamento deve essere incontrata ogni 5 minuti durante la prova, la temperatura del bagno aumenterà $10 \pm 1^\circ\text{C}$ in ogni punto del campione.

7.1.3 *Dispositivo di misura dell'inflessione*, adatto a misurare l'inflessione dell'esemplare di almeno 0.25 millimetri. Deve essere in grado di mostrare una misura pari a 0.01 millimetri o inferiore. Il dispositivo può essere o un calibro analogico o qualunque altro

dispositivo d'indicazione o di registrazione compresi apparecchi elettrici che percepiscono lo spostamento.

7.1.4 *Pesi* - Un set dei pesi di formati adatti in modo da potere caricare l'esemplare con uno sforzo di 0.455MPa \pm 2.5% o 1.82MPa \pm 2.5%. La massa dell'asta che applica la forza di prova deve essere determinata e inclusa come componente del totale dei carichi. Se viene utilizzato un calibro analogico, la forza esercitata dalla sua molla deve essere determinata e inclusa come componente del totale dei carichi. Si calcoli la forza di prova e la massa che deve essere aggiunta per realizzare lo sforzo voluto come segue:

$$F = \frac{2 \cdot \sigma \cdot b \cdot d^2}{3 \cdot L}$$

$$F^1 = \frac{F}{9,80665}$$

$$m_w = \frac{F - F_s}{9,80665} - m_r$$

Dove:

F = carico, N,

F^1 = carico, kgf,

σ = tensione nel campione (0,455MPa o 1,82MPa),

b = base del campione, mm,

d = altezza del campione, mm,

L = distanza tra i supporti (101,6mm/100mm-MetodoA,/MetodoB),

m_w = massa aggiunta, kg,

F_s = forza impressa da qualsiasi componente coinvolto, N;

questo assume un valore positivo se la spinta della molla è verso l'esemplare della prova (verso il basso), o un valore negativo se la

spinta della molla si oppone alla discesa dell'asta, o zero se non c'è nessuna componente,

m_p = la massa dell'asta che applica la forza all'esemplare, kg

7.1.5 Sistema di misura di temperatura

7.1.5.1 *Sistema di indicazione digitale* - Consistere in una termocoppia, termometro a resistenza (RTD), e così via, come sensore, insieme all'adeguata strumentazione per il condizionamento, la conversione e la lettura sufficiente per coprire il range di temperatura provato. Il sensore e l'elettronica relativa devono avere un accuratezza di almeno $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Le termocoppie dovranno essere aderenti ai requisiti della specifica E 608. I termometri a resistenza dovranno essere aderenti ai requisiti della specifica la E 1137.

7.1.5.2 *Termometro* – I sistemi più vecchi in uso utilizzano ancora un termometro per la misura di temperatura ad ogni stazione di prova. Il termometro deve essere uno dei seguenti, o il relativo equivalente, come prescritto nella specifica E1: termometro di 1°C o 2°C , avendo un range da -20 a 150°C o da -5 a 300°C rispettivamente, a seconda della gamma di temperature più adatta. Il Mercurio nei termometri di vetro deve essere calibrato in funzione della profondità di immersione in conformità con il metodo E 77.

7.2 *I micrometri* dovranno rispettare le richieste del metodo D5947 dovranno essere calibrati in conformità con quel metodo di prova.

9. Campioni

9.1 Almeno due esemplari dovranno essere usati per provare ogni tipo di materiale ad ogni livello di sforzo. L'esemplare dovrà essere lungo 127 millimetri, alto 13 millimetri e di base variabile da 3 millimetri a 13 millimetri. Tolleranze sulle dimensioni (per avere

uno studio altamente riproducibile) dovrebbe essere dell'ordine di ± 0.13 millimetri sulla lunghezza dell'esemplare.

9.2 Gli esemplari dovranno avere superfici piane regolari libere da tagli visibili, punti di eccessivo restringimento

9.3 le condizioni di confezionamento dovranno essere conformi alla specifica per quel materiale o dovranno essere approvati da laboratori competenti. Discrepanze nei risultati della prova dipendenti dalle variazioni negli stadi del confezionamento possono essere minimizzate temprando gli esemplari della prova prima della prova. Poiché materiali differenti richiedono stati differenti di ricottura, le procedure di tempra saranno impiegate soltanto se richiesto dagli standard per il materiale o se accordato dai laboratori di cooperazione.

10. Preparazione dell'apparecchiatura

10.1 L'apparecchio sarà organizzato in modo che la deviazione dell'esemplare nel centro venga misurata dal dispositivo di misura dell'inflexione descritto in 7.1.3. L'apparecchio può essere organizzato in modo da interrompere automaticamente la fornitura di calore e dare un allarme o registrare la temperatura quando la deviazione desiderata è stata raggiunta. Una sufficiente quantità di liquido per lo scambio di calore dovrà essere usata per coprire i termometri al punto specificato per la loro calibratura, oppure di 76 millimetri nel caso di termometri ASTM citati in 7.1.5.

11. Condizionamento

11.1 *Condizionamento* - Condizionare gli esemplari della prova a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e a un'umidità relativa di $50 \pm 5\%$ per non meno di 40 h prima della prova in conformità alla procedura A della norma D 618 salvo specificazione contraria nello standard del

materiale o nel contratto tra le parti interessate. Nei casi di disaccordo, le tolleranze sarà $\pm 1^{\circ}\text{C}$ e un'umidità relativa di $\pm 2\%$.

12. Procedura

12.1 Si misuri la larghezza e la profondità di ogni esemplare con un micrometro adatto (come descritto in 7.2) in parecchi punti lungo la lunghezza. Si faccia la media di queste rispettive letture per ottenere il valore nominale di profondità e di larghezza per l'esemplare. Questi valori sono usati per determinare la quantità di forza applicata necessaria per produrre lo sforzo specificato nella fibra in ogni esemplare (vedi 7.1.4).

12.2 Si posizionino gli esemplari della prova nell'apparecchio ed ci si accerti che siano stati allineati correttamente sui supporti in modo che il senso del carico sia perpendicolare al asse del campione. Se l'unità di sostegno dell'esemplare ha le clip di metallo o i supporti ausiliari per mantenere l'esemplare perpendicolare al carico e per impedire lo spostamento dell'esemplare a causa dell'olio in circolazione, soltanto una superficie della clip o del supporto ausiliario può toccare in qualsiasi momento l'esemplare. La presenza delle clip di supporti ausiliari non deve impedire l'inflessione dell'esemplare e non deve indurre forze supplementari sul campione che provocherebbero un maggior carico da applicarsi per realizzare l'inflessione.

12.3 Il bulbo del termometro o la parte sensibile del dispositivo di misurazione di temperatura dovrà essere posizionata quanto più vicino possibile all'esemplare della prova senza toccarlo. La mescolatura del liquido per il trasferimento di calore dovrà essere sufficiente per accertarsi che la temperatura del punto medio sia non vari di più di 1.0°C rispetto ad un punto qualunque nei pressi di 10 millimetri dall'esemplare. Se il mescolamento non è sufficiente per fare fronte alla richiesta di 1.0°C , allora il dispositivo di misurazione di temperatura dovrà essere posto allo

stesso livello dell'esemplare ed ad una distanza inferiore a 10 millimetri dal punto in cui l'esemplare è caricato.

12.4 Ci si accerti di che la temperatura del bagno è adatta La temperatura del bagno dovrà essere alla temperatura ambientale all'inizio della prova a meno che gli esami precedenti provino che, per il materiale particolare nell'ambito della prova, nessun errore è introdotto cominciando da una più alta temperatura.

12.5 Si applichi con attenzione l'asta di carico all'esemplare e si immerga l'apparecchio nel liquido.

12.6 Si applichi il carico in modo che si ottenga lo sforzo voluto di 0.455MPa o 1.82 MPa.

12.7 Cinque minuti dopo l'applicazione del carico, il dispositivo di misura di inflessione va settato allo zero o deve essere registrato il valore che assume nella posizione iniziale. Si riscaldi il liquido ad un tasso di $2.0 \pm 0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

12.8 Si registri la temperatura del liquido a cui l'esemplare si è inflesso della quantità desiderata allo sforzo specificato.

3.2.4 Temperatura di transizione vetrosa T_g

La temperatura di transizione vetrosa è una proprietà dei polimeri amorfi e non dei polimeri cristallini. Quando infatti viene somministrato calore ad un polimero cristallino, la sua temperatura aumenta fino a raggiungere un punto in cui, nonostante la somministrazione di calore la temperatura non aumenta. Questa temperatura è definita come temperatura di fusione. Quando il materiale è completamente fuso la temperatura riprende a salire. Nei polimeri amorfi, come si può notare in Figura 3.5 la temperatura continua a crescere senza interruzioni. Si può invece osservare un cambio di pendenza nella curva dovuto alla variazione delle proprietà termiche del polimero. La temperatura associata a questa variazione è definita come temperatura di transizione vetrosa (T_g).

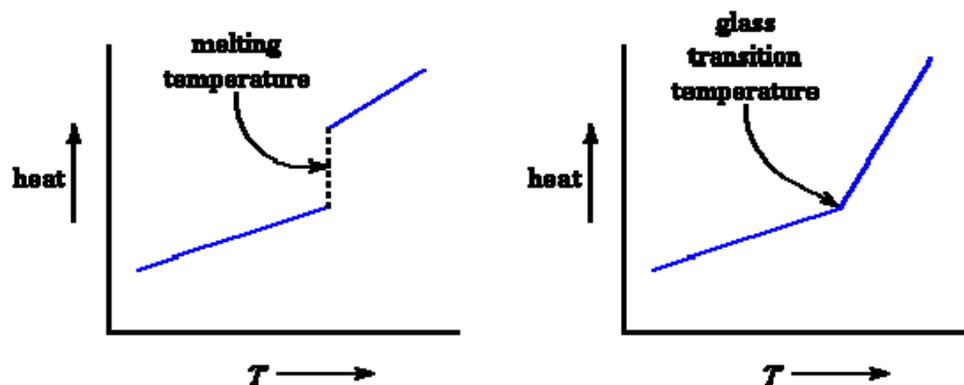


Figura 3.5 Grafici Calore Temperatura per un polimero cristallino (a destra) e uno amorfo (a sinistra)

La temperatura di transizione vetrosa può essere determinata soltanto osservando il valore di temperatura a cui avviene un cambiamento significativo in un parametro elettrico, meccanico, o in un'altra proprietà fisica. Inoltre, tale valore può subire variazioni significative a seconda della proprietà specifica scelta da monitorare e della metodologia sperimentale impiegata. Di conseguenza, la T_g osservata dovrebbe essere considerata soltanto come una stima. Le stime più attendibili sono ottenute normalmente osservando il picco di perdita durante le prove meccaniche dinamiche o i dati dilatometrici [ASTM D4092].

La temperatura di transizione vetrosa può essere valutata seguendo metodologie differenti: la DSC (Differenzial Scanning Calorimetry) e la DMA (Dynamic Mechanical Analysis)

La DMA, definita dalla norma ASTM E1545, consiste nel sottoporre un campione dalla geometria definita a oscillazioni meccaniche con una frequenza di risonanza. I cambiamenti nella risposta visco-elastica del materiale vengono monitorati e sono messi in relazione della temperatura. Nelle circostanze ideali, la temperatura di transizione vetrosa è contrassegnata tramite una rapida diminuzione dello "storage modulus" ed in un aumento veloce del "loss modulus". La transizione vetrosa dell'esemplare è estrapolata dal grafico dello "storage modulus" all'interno del quale, in presenza della diminuzione dello stesso, vi è un brusco

calo che contrassegna la transizione da un solido vetroso ad un solido gommoso [ASTM D1640] [ASTM D4065]. In Figura 3.6 è rappresentato il metodo di estrapolazione per la determinazione della temperatura di transizione vetrosa.

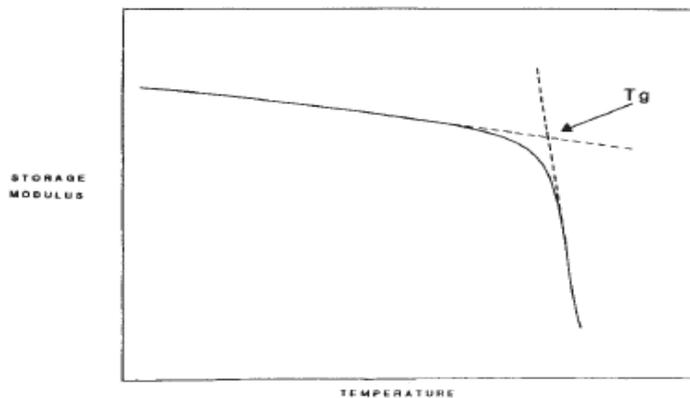


Figura 3.6 Determinazione della temperatura di transizione vetrosa

L'altro metodo considerato per la determinazione della temperatura di transizione vetrosa è la Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC). Questo metodo di prova consiste di riscaldare o raffreddare il materiale in esame con un flusso di calore controllato. Il macchinario di prova è basato su due recipienti. In uno, il recipiente campione, si mette il polimero campione. L'altro è il recipiente di riferimento (talvolta viene lasciato vuoto). La temperatura deve essere uguale per entrambi i recipienti. Per il recipiente campione è necessaria una maggior somministrazione di calore. La superiore quantità di calore è il parametro che viene misurato nella prova DSC. Una transizione è contrassegnata da assorbimento o rilascio di energia dall'esemplare con conseguente variazione endotermica o esotermica (a seconda che si verifichi la prima o la seconda si noteranno nel grafico dei picchi con concavità rispettivamente verso il basso e verso l'alto) [ASTM D3418].

In Figura 3.7 si può vedere una rappresentazione esemplificativa di un grafico DSC completo con indicate su di esso le temperature di transizione vetrosa, di cristallizzazione e di fusione (rispettivamente T_g , T_c e T_m); mentre in Figura 3.8 si possono vedere alcuni diagrammi DSC estrapolati dallo studio di

T.H. Lee, F.Y.C. Boey & K.A. Khor (1995) sulla determinazione della temperatura di transizione vetrosa.

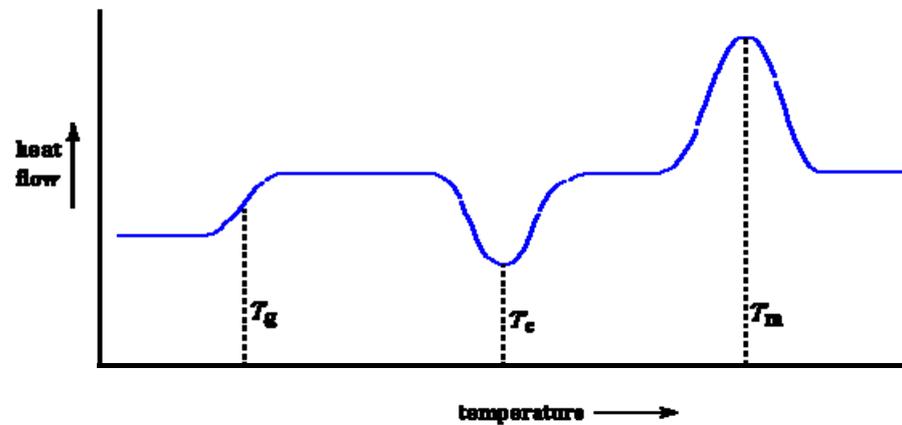


Figura 3.7 Grafico tipico risultante da una prova DSC

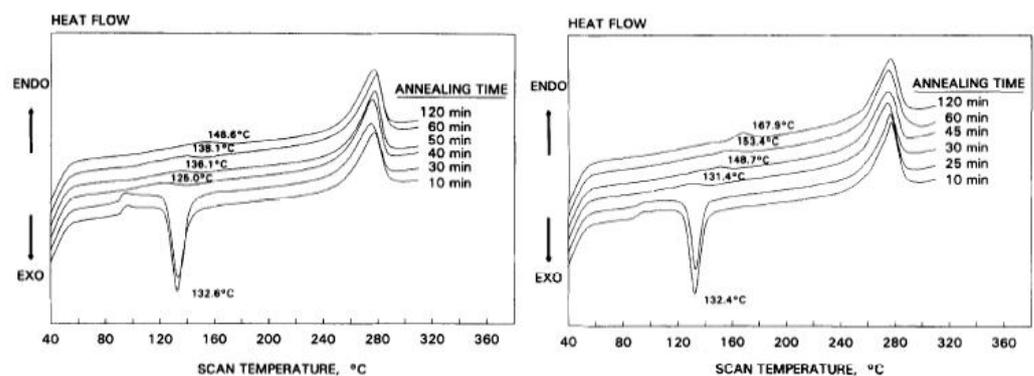


Figura 3.8 Alcuni diagrammi DSC degli studi compiuti da T.H. Lee, F.Y.C. Boey & K.A. Khor.

Alcuni studi sulla precisione della determinazione della temperatura di transizione vetrosa hanno mostrato che il grado di cristallinità di un composito e la sua temperatura di transizione vetrosa possono essere determinate in un modo più preciso mediante Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC) [Lee et al., 1995].

Per questo motivo nello studio sperimentale sono state eseguite delle prove di Calorimetria a Scansione Differenziale per la determinazione della temperatura di transizione vetrosa. Per la realizzazione di tali prove si sono seguite le prescrizioni indicate nella norma ASTM D3418 della quale vengono di seguito riportati alcuni passi salienti:

ASTM – D3418

1. Scopo

1.1 Questo metodo di prova riguarda la determinazione delle temperature di transizione e delle entalpie di fusione e di cristallizzazione dei polimeri tramite calorimetria a scansione differenziale.

1.2 Questo metodo della prova è applicabile ai polimeri nella forma granulare o sotto qualsiasi forma da cui sia possibile tagliare i campioni adatti.

1.3 La gamma di temperatura di funzionamento normale parte dalla regione criogenica fino a 600°C. Determinate apparecchiature permettono che la gamma di temperature venga estesa.

1.4 I valori dichiarati sono nelle unità del SI.

1.5 Questo standard non si propone di richiamare tutte precauzioni di sicurezza. È responsabilità dell'utente di questo test stabilire le pratiche adatte di sicurezza e salubrità e di determinare applicabilità delle limitazioni prima di uso.

4. Sommario del metodo della prova

4.1 Questo metodo della prova consiste di riscaldare o raffreddare il materiale in prova ad una velocità controllata in un gas specifico ad una portata controllata e continuamente controllare con un rivelatore adatto la differenza di calore, dovuto ai cambiamenti di energia nei materiali, fra un materiale di riferimento e il materiale della prova. Una transizione è contrassegnata da assorbimento o dal rilascio di energia dall'esemplare con conseguente variazione endotermica o esotermica della linea di base o del picco nel riscaldamento o nella curva di raffreddamento. Zone al di sotto della cristallizzazione esotermica o della fusione endotermica del materiale della prova sono comparate alle rispettive zone ottenute dal trattamento di un campione ben determinato.

5. Importanza ed uso

5.1 L'analisi termica fornisce un metodo veloce per la misurazione delle transizioni dovuto a cambiamenti morfologici o chimici, in un polimero quando è riscaldato/raffreddato in una gamma di temperature specificata. Cambi nella capacità termica specifica, flusso di calore ed i valori di temperatura vengono determinati per queste transizioni. La calorimetria a scansione differenziale è usata per aiutare nell'identificazione di polimeri specifici, delle leghe di polimero e di determinati additivi del polimero, che esibiscono le transizioni termiche. Le reazioni chimiche che causano o sono legate a determinate transizioni vengono misurate con l'aiuto di questa tecnica; tali reazioni comprendono l'ossidazione, la vulcanizzazione delle resine termoindurenti e la decomposizione termica.

5.2 Questo metodo di prova è utile per la valutazione delle specifiche, per il processo di controllo e per la ricerca.

7. Apparecchiatura

7.1 *Calorimetro a scansione differenziale (DSC)* - la strumentazione essenziale richiesta per fornire la capacità calorimetrica minima di scansione differenziale per questo metodo di prova include:

7.1.1 *Camera di prova DSC*

7.1.2 *Regolatore di temperatura*, regolatore di temperatura capace di eseguire uno specifico programma di temperatura facendo funzionare le fornaci fra i limiti selezionati di temperatura ad una velocità di variazione della temperatura di 0.5 a 20°C/min costante a $\pm 0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ o ad una temperatura isoterma costante a $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

7.1.3 *Dispositivo di registrazione*, capace di registrare e di visualizzare ogni parte del segnale di flusso di calore (curva di DSC) compreso il rumore del segnale in funzione della temperatura.

7.1.4 *Software*

7.1.5 *Contenitori* (vaschette, crogioli, e così via) che sono inerti nei confronti del campione ed del materiale di riferimento e che sono di forma adatta e di caratteristiche strutturali tali per contenere il campione ed il riferimento in conformità con i requisiti di questo metodo di prova.

7.2 *Bilancia*, capace di pesare $\pm 10\mu\text{g}$.

8. Campioni

8.1 *Campioni in polvere o granulari* - non serve frantumare se il ciclo termico preliminare, conforme a 10.1.3, non è stato effettuato. Frantumando o utilizzando simili tecniche per ridurre la dimensione introduce spesso effetti termici a causa di attrito o dell'orientamento, o entrambi e quindi cambia la storia termica dell'esemplare.

8.2 *Campioni modellati o appallottolati* - gli esemplari vanno tagliati con un microtomo, una lametta, un punzone ipodermico, un punzone di carta, o una trivella per il sughero o altri metodi appropriati per ottenere un formato adeguato per spessore o diametro e lunghezza che il meglio si addice ai contenitori della prova

8.3 *Campioni in film o fogli sottili* - Per delle pellicole più spesse di $40\ \mu\text{m}$ vedere 8.2. Per le pellicole più sottili, tagliare nastri da adattarsi nelle capsule dell'esemplare o nei disco, se sono usate capsule circolari.

8.4 Usare tutte le forme elencate in 8.1-8.3 tranne quando effettuano le prove di riferimento che saranno effettuate sulle pellicole come specificato in 8.3.

10. Procedura

10.2 *Per la transizione vetrosa:*

10.2.1 Il gas deve usato durante la prova. Il la velocità di del gas sarà lo stesso del utilizzata per la calibrazione.

10.2.2 Si usi un campione di massa tale affinché il materiale sia provato. Nella maggior parte dei casi, è soddisfacente una massa del campione di 10 - 20mg. Pesare l'esemplare con un'accuratezza di $\pm 10\mu\text{g}$.

10.2.3 Si effettui e si registri un ciclo termico preliminare riscaldando il campione ad una velocità di $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ad almeno 50°C sotto di 30°C alla temperatura di fusione per cancellare la storia termica precedente.

10.2.4 Si tenga la temperatura per 5 min.

10.2.5 Smettere di scaldare almeno a 50°C sotto la temperatura di transizione di interesse.

10.2.6 Tenere la temperatura per 5 min.

10.2.7 Ripetere il riscaldamento ad una velocità di $20^\circ\text{C}/\text{min}$ e registrare la curva del riscaldamento fino a completare tutte le transizioni volute.

10.2.8 La transizione vetrosa è più pronunciata ai tassi di riscaldamento più veloci. Un tasso di riscaldamento di $20^\circ\text{C}/\text{min}$ è usato per le misure di T_g . Lo strumento sarà calibrato a questo tasso di riscaldamento. Se sia le transizioni di primo che di secondo ordine (T_m e T_g , rispettivamente) devono essere determinate nello stesso funzionamento, si segua la procedura 10.1 e si determini i risultati dal secondo punto del riscaldamento (10.1.7).

10.2.9 Misurare le temperature T_{eig} , T_{mg} e T_{efg} :

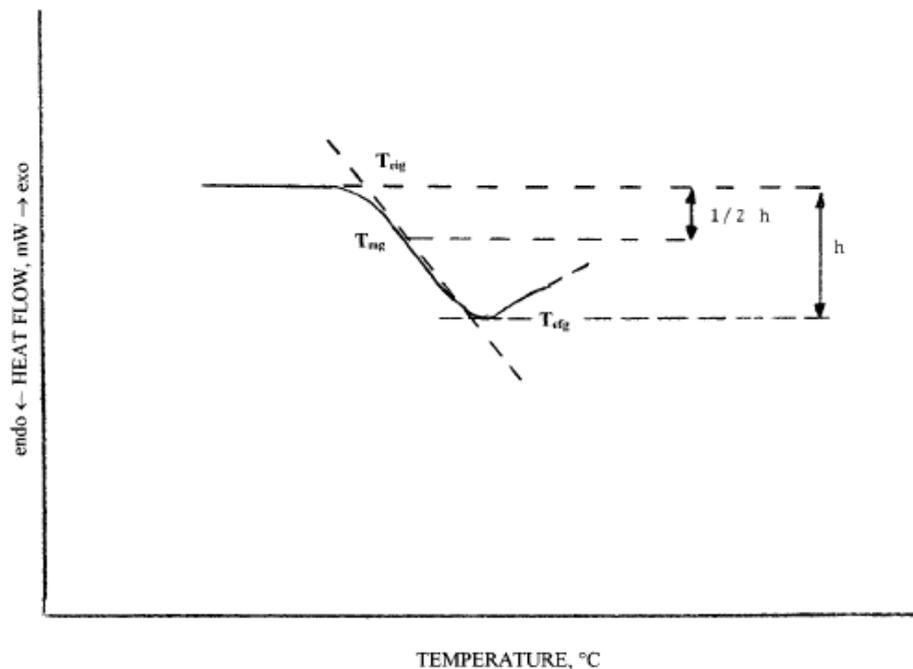


Figura 3.9 – Assegnazione della temperatura di transizione vetrosa

dove:

T_{eig} = temperatura estrapolata di inizio, °C,

T_{mg} = temperatura di punto mediano, °C e

T_{efg} = temperatura estrapolata di conclusione, °C.

Piuttosto che un picco, dopo la transizione probabilmente sarà stabilita una nuova linea di base. Per la maggior parte delle applicazioni, la temperatura di T_{mg} è più espressiva. In quei casi, T_{mg} è assegnata come temperatura di transizione vetrosa (T_g) al posto dell'inizio estrapolato per la curva di raccordo.

3.2.5 Creep

Una caratteristica delle resine è la loro suscettibilità al fenomeno del creep. È possibile definire il fenomeno del creep come l'aumento della deformazione nel tempo, sotto un'azione applicata costante.

Come mostrato in Figura 3.10, la deformazione dovuta al fenomeno del creep parte incomincia a svilupparsi dopo la deformazione istantanea.

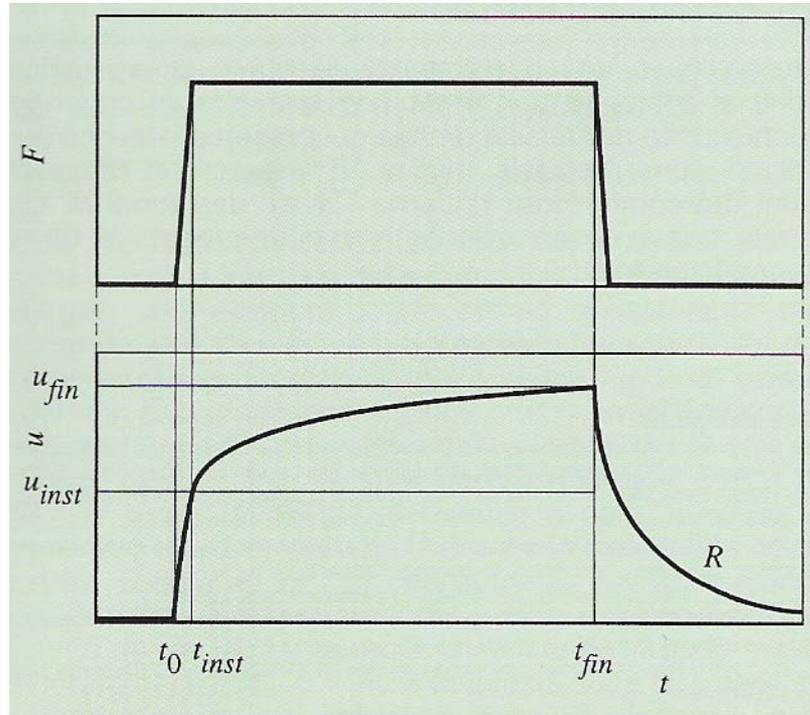


Figura 3.10 Rappresentazione schematica di comportamento viscoelastico di un materiale. u è la deformazione, F il carico e t il tempo. La deformazione di creep all'istante t_{fin} è data dalla differenza $u_{fin} - u_{inst}$. Con R è indicato il recupero.

Da questa rappresentazione, si possono evincere una caratteristica fondamentale del fenomeno del creep ovvero che esso si sviluppa con un alta velocità di creep (definita come pendenza della curva) negli istanti subito successivi all'applicazione del carico. Mentre a distanza dall'applicazione del carico la velocità di creep diminuisce notevolmente.

Allo scarico, avviene un recupero progressivo, che può essere totale o parziale. Un recupero totale corrisponde alla perfetta viscoelasticità mentre se sussistono deformazioni residue si è in presenza di deformazioni plastiche.

Mantenendo invece costante il carico senza effettuare lo scarico si può ricavare un diagramma del tipo indicato in Figura

3.11 nel quale si possono individuare tre regioni definite creep primario, creep secondario e creep terziario.

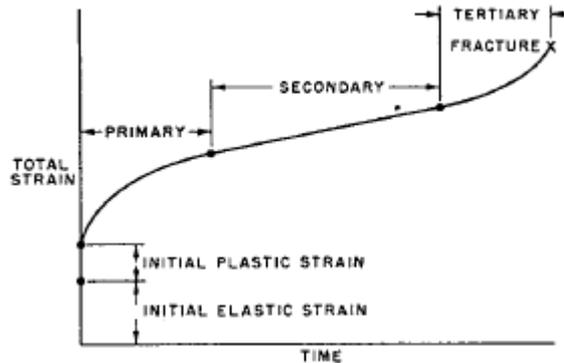


Figura 3.11 Diagramma deformazioni tempo di una prova di creep senza fase di scarico.

Nella prima regione il riordinamento delle catene polimeriche e l'orientazione dei difetti nella struttura sono rapidi finché non è avvenuta la massima orientazione per il carico applicato. Questo si raggiunge di solito in un tempo relativamente breve. Si raggiunge a questo punto uno stato stazionario caratterizzato da una velocità di creep costante definito creep secondario. Questa situazione permane per un intervallo di tempo abbastanza lungo. Quando la resina raggiunge una deformazione critica, arriva poi rapidamente alla rottura.

La norma ASTM 2990 si occupa di definire la strumentazione e le metodologie operative per quantificare il fenomeno del creep.

Questi metodi della prova consistono di misurare l'estensione o la compressione in funzione del tempo e della tempo a rottura, o valutare la rottura di un esemplare sottoposto a carico costante di trazione o compressione nelle condizioni ambientali specificate [ASTM D2990].

In Figura 3.12 è mostrata l'apparecchiatura prescritta dalla norma ASTM per effettuare prove di compressione per studiare il fenomeno del creep.

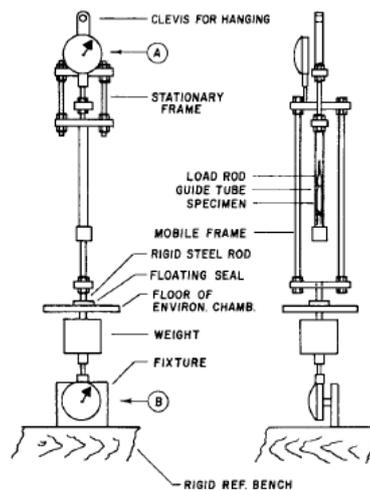


Figura 3.12 Apparecchiatura utilizzata per effettuare prove di creep a trazione

Il fenomeno del creep è fortemente influenzato dalla temperatura cui sono esposti i materiali soggetti ad esso. Più alta è la temperatura e più grande è l'ampiezza delle deformazioni del creep e minore è la rigidità. Inoltre, temperature variabili danno come risultato un'accelerazione del creep.

4 Studio Sperimentale

4.1 Introduzione generale

Come si può facilmente dedurre dalla descrizione delle proprietà delle resine presente nel capitolo precedente, la temperatura incide in maniera determinante sulle caratteristiche meccaniche delle resine. Col variare della temperatura infatti variano caratteristiche importanti quali il modulo elastico, la resistenza e il comportamento a creep.

Va ricordato che le applicazioni dei materiali compositi possono essere le più varie e di conseguenza anche gli ambienti dove essi sono applicati possono essere molto diversi gli uni dagli altri esponendo così il composito a condizioni differenti. Se il rinforzo viene applicato in abitazioni o in luoghi chiusi, la temperatura cui è sottoposto si può considerare costante e relativamente bassa ma se viene utilizzato in luoghi dove vi è un'elevata variazione termica possono esserci conseguenze anche sulle caratteristiche meccaniche del rinforzo. Ad esempio se il composito viene utilizzato come rinforzo esterno di una trave da ponte in calcestruzzo, essendo quest'ultima soggetta a irradiazione solare, la sua temperatura (soprattutto in estate) aumenterà notevolmente nelle ore più calde del giorno diminuendo di conseguenza le caratteristiche prestazionali del rinforzo. Il fenomeno risulterà ancora più evidente se il rinforzo è applicato ad una trave in acciaio, dotato di una conducibilità termica notevolmente più elevata di quella del calcestruzzo.

La variazione delle caratteristiche meccaniche del composito in funzione della temperatura è un fenomeno legato alle caratteristiche della resina e in maniera non significativa al comportamento delle fibre. Si è per questo motivo scelto di svolgere

una campagna sperimentale sulle resine per cercare di descriverne il comportamento in funzione della temperatura.

Come detto in precedenza, fra le varie tipologie di resina quella che risulta maggiormente diffusa nell'applicazione dei rinforzi in FRP è la resina epossidica bicomponente. Per questo studio sperimentale sono stati richiesti ad alcuni produttori di resine per materiali compositi dei campioni di resina epossidica commerciali e dei campioni realizzati ad hoc con lo scopo di presentare una temperatura di transizione vetrosa differente tra i vari campioni e di conseguenza caratteristiche meccaniche e fisiche variabili in funzione della diversa composizione.

Sono state fornite otto tipologie di resina tre delle quali normalmente disponibili in ambito commerciale, mentre le restanti cinque sono state confezionate appositamente per questo studio. Le otto tipologie di resina disponibili potevano differire per polimero, induritore o per entrambi i costituenti. Più in particolare le cinque resine confezionate appositamente sono costituite dallo stesso polimero di base che, di volta in volta, viene fatto reticolare con un agente indurente diverso. È infatti da tenere in considerazione che due resine costituite dallo stesso polimero ma reticolate con induritori differenti presentano proprietà fisiche, chimiche e meccaniche differenti.

Ogni resina è stata fornita con la relativa scheda tecnica sulla quale sono riportate le caratteristiche della resina e il rapporto secondo il quale vanno mescolati i due componenti per ottenere una reticolazione ottimale.

Essendo una parte delle resine utilizzate resine di tipo commerciale e una parte resine confezionate ad hoc, si ritiene opportuno non menzionare le ditte produttrici ed i modelli delle resine testate, per questo motivo ogni resina verrà identificata mediante l'utilizzo di una lettera. Si avranno quindi le resine A, B, C, D, E, F, G ed H

Per quanto concerne le prove da eseguire si è optato per eseguire delle prove per valutare la temperatura di transizione

vetrosa e delle prove di caratterizzazione delle proprietà meccaniche delle resine.

Per valutare la temperatura di transizione vetrosa delle resine in esame si è inizialmente scelto di effettuare delle prove di flessione sotto carico (prove HDT, Heat Deflection Temperature) e delle prove di calorimetria a scansione differenziale (prove DSC, Differential Scanning Calorimetry). Per effettuare questo tipo di prove si sono seguite rispettivamente la normativa ASTM D648 e la normativa ASTM D3418.

Per la caratterizzazione meccanica delle resine si sono eseguite delle prove di trazione seguendo la normativa ASTM D638.

4.2 Prove di tipo HDT

4.2.1 Confezionamento dei provini

Seguendo la normativa ASTM D648 si sono confezionati cinque campioni per ogni resina. Ogni campione, in accordo con la norma, deve avere una lunghezza pari a 127 mm e un'altezza di 13 mm. La larghezza può essere definita in un intervallo fra 3 e 13 mm. La larghezza è stata scelta di 12 mm per una maggior praticità di costruzione degli stampi.

Le dimensioni dei campioni, affinché la prova sia ad alta riproducibilità, ammettono una tolleranza di 0,13 mm rispetto ai valori sopra riportati. Dal momento che la normativa prevede che i campioni non possano presentare tagli sulle superfici, ogni campione è stato ottenuto da un singolo stampo. Per la realizzazione dei campioni si sono utilizzati cinque stampi delle dimensioni di 127x12x13mm per ogni resina.

Il confezionamento della resina prevede che, uniti secondo un determinato rapporto, vengano fatti reagire il polimero e il relativo agente reticolante mediante un accurato mescolamento meccanico. Il

fluido derivante dalla miscelazione è stato versato all'interno degli stampi, preventivamente ricoperti con un agente distaccante, ponendo particolare attenzione al fatto che nel campione non restassero intrappolate bolle d'aria o che non vi fossero difetti macroscopici.

A distanza di una settimana dal confezionamento i campioni sono stati tolti dagli stampi e lasciati maturare ad una temperatura di 23°C. I tempi di maturazione sono stati di un mese per i provini sottoposti ad una tensione di 0,455 MPa e di due mesi per quelli sottoposti ad una tensione di 1,82 MPa.

Le resine, una volta reticolate, presentavano le une dalle altre una differente colorazione e una densità compresa fra 1,10 e 1,20 kg/dm³, in linea con le densità caratteristiche delle resine epossidiche come appare nel capitolo 2 in Tabella 2.1 e ad ogni provino di ciascuna resina è stato associato un numero progressivo da 1 a 5 per identificare il singolo campione.

In Figura 4.1 si possono vedere i cinque provini di una delle resine.



Figura 4.1 Provini di una delle resine.

Visto che la normativa prevede di effettuare delle prove a due diversi livelli di tensione e, per ogni livello, prevede che siano testati due campioni, si è provveduto a effettuare una selezione dei provini per selezionare quelli che presentavano una maggiore

regolarità di dimensioni e che non presentavano difetti evidenti. I campioni destinati ad essere testati ad una tensione di 0,455 MPa sono stati contrassegnati con i numeri 1 e 2, mentre quelli testati a 1,82 MPa si sono contraddistinti mediante i numeri 3 e 4. Il campione restante è stato conservato qualora si riscontrassero anomalie evidenti nel comportamento dei provini selezionati ed è stato contrassegnato con il numero 5.

Prima dell'inizio della prova sono state misurate le dimensioni delle sezioni di mezzeria dei campioni per calcolare il peso con cui ogni provino doveva essere caricato. Le dimensioni e il carico da applicare ad ogni provino sono riportati in Tabella 4.1

Campione	Altezza (mm)	Larghezza (mm)	Tensione (MPa)	Carico (g)
A1	13,50	12,06	0,455	679,62
A2	13,14	12,03	0,455	642,25
A3	13,50	11,93	1,82	2689,18
A4	13,11	12,05	1,82	2561,55
B1	13,33	11,98	0,455	658,22
B2	13,24	12,00	0,455	650,44
B3	13,27	11,83	1,82	2576,54
B4	13,37	12,00	1,82	2653,11
C1	13,08	11,99	0,455	634,28
C2	13,18	12,00	0,455	644,56
C3	13,09	12,00	1,82	2543,15
C4	13,12	12,03	1,82	2561,21
D1	13,3	11,91	0,455	651,43
D2	13,21	12,01	0,455	648,04
D3	13,36	11,97	1,82	2642,52
D4	13,24	12,00	1,82	2601,77
E1	12,70	11,95	0,455	595,97
E2	13,04	12,00	0,455	630,94
E3	12,66	11,87	1,82	2353,04
E4	13,05	12,01	1,82	2529,74
F1	13,45	12,01	0,455	671,80
F2	13,34	12,00	0,455	660,30
F3	13,19	12,01	1,82	2584,30
F4	13,44	12,01	1,82	2683,20
G1	13,00	12,01	0,455	627,60
G2	12,90	12,02	0,455	618,49
G3	13,05	11,99	1,82	2525,52
G4	12,98	12,00	1,82	2500,59
H1	13,12	12,00	0,455	2554,82
H2	13,02	11,95	0,455	2505,54
H3	13,01	11,99	1,82	2510,06
H4	13,01	11,94	1,82	2499,60

Tabella 4.1 Pesì e carichi associati ai provini

4.2.2 Svolgimento della prova ed analisi dei dati

La prova consiste nel sollecitare a flessione i campioni di resina ad una tensione prefissata e, mantenendo inalterato il carico, aumentare la temperatura ad una velocità stabilita. In questo modo è possibile valutare la temperatura di inflessione sotto carico che è quella temperatura a cui si ha un aumento della freccia pari a 0,25 mm.

Lo schema statico è quello di una prova a flessione a tre punti di carico come illustrato in Figura 4.2 con una lunghezza di inflessione pari a 100 mm seguendo quindi la metodologia B prescritta dalla normativa.

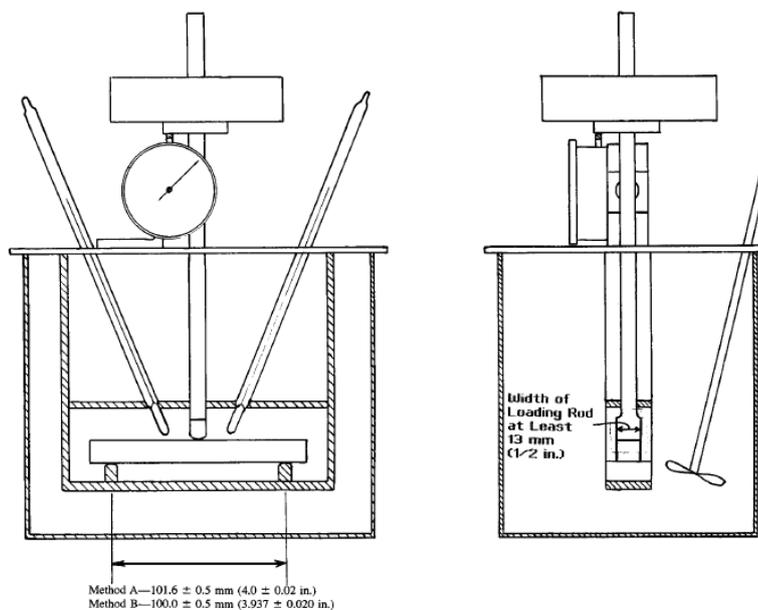


Figura 4.2 Schema di carico dei campioni

Per effettuare la prova il campione deve essere messo in un telaio a tre punti di carico e immerso in un recipiente contenente dell'olio siliconico, chimicamente inerte verso il campione. Il recipiente è in grado, per mezzo di resistenze elettriche, di riscaldare l'olio e di conseguenza il campione. Queste resistenze sono regolate da un termostato immerso nell'olio che ha il compito

di interrompere il flusso elettrico, e conseguentemente quello di calore, una volta raggiunta la temperatura desiderata.

All'interno del recipiente viene anche inserita una serpentina di rame all'interno del quale scorre dell'acqua fredda che serve a raffreddare l'olio prima di immergervi il provino ed iniziare la prova. Tale serpentina è raffigurata in Figura 4.3



Figura 4.3 Serpentina di rame utilizzata per controllare la temperatura

Non è stata scelta dell'acqua come fluido dove immergere il campione poiché ha una bassa temperatura di ebollizione e si correva il rischio di portare ad evaporazione l'acqua con conseguenti problemi nell'aumento costante della temperatura. Per mantenere la temperatura all'interno del recipiente la più uniforme possibile, l'olio viene mantenuto in movimento mediante un elica collegata ad un trapano da laboratorio a velocità variabile.

I due appoggi dove viene posto il campione distano 100 mm, mentre il carico viene applicato in mezzeria per mezzo di un coltello. Il contatto dell'apparecchiatura con il campione avviene a mezzo di tre coltelli con raggio pari a 3 mm come prescritto dalla norma.

Prima dell'esecuzione della prova viene immerso il telaio nel bagno d'olio e successivamente si inserisce il provino e viene applicato il carico. Una volta caricato il provino la norma prescrive di aspettare almeno cinque minuti per far sì che le deformazioni viscosi del campione si fermino. Si è scelto, per maggior cautela, di attendere dieci minuti prima dell'effettuazione di ogni prova.

Il carico sul campione è stato applicato mediante sferette di piombo di varie dimensioni inserite nella coppa (visibile nella parte alta dell'immagine) fino al raggiungimento del peso desiderato con la precisione di 0,01 grammi.

Il calcolo del peso è stato effettuato seguendo le prescrizioni della norma ASTM D648 al punto 7.1.4 attraverso le formule:

$$(4.2.1) \quad F = \frac{2 \cdot \sigma \cdot b \cdot d^2}{3 \cdot L}$$

$$(4.2.2) \quad F^1 = \frac{F}{9,80665}$$

$$(4.2.3) \quad m_w = \frac{F - F_s}{9,80665} - m_r$$

Dove:

F = carico, N,

F^1 = carico, kgf,

σ = tensione nel campione (0,455MPa o 1,82MPa),

b = base del campione, mm,

d = altezza del campione, mm,

L = distanza tra i supporti (101,6mm/100mm-MetodoA,/MetodoB),

m_w = massa aggiunta, kg,

F_s = forza impressa da qualsiasi componente coinvolto, N;

m_r = la massa dell'asta che applica la forza all'esemplare, kg

La massa dell'asta di carico, della coppa che conteneva le sfere e del piatto utilizzato per la valutazione dell'abbassamento rappresentavano una tara pari a 336,75 grammi.

Il procedimento prevede che i rilevamenti vengano iniziati a bassa temperatura e che questa venga gradualmente aumentata alla velocità di 2°C/min. La Heat Deflection Temperature viene registrata quando la freccia al centro del campione raggiunge gli 0.25mm.

La freccia al centro del campione viene registrata manualmente tramite la lettura di un comparatore Borletti con precisione centesimale (0,01 mm) collegato all'asta di applicazione del carico mediante un piatto rappresentato in Figura 4.4. Il comparatore viene azzerato ruotando la ghiera girevole dopo aver atteso dieci minuti dall'applicazione del carico per eliminare eventuali deformazioni differite.



Figura 4.4 – Strumento per la misura della freccia

In Figura 4.5 si può vedere una fotografia d'insieme delle apparecchiature già installate e pronte per l'esecuzione della prova:



Figura 4.5 Vista d'insieme delle apparecchiature per eseguire la prova HDT

Durante lo svolgimento della prova, sono state annotate ad ogni minuto la temperatura registrata e la deflessione subita dal campione. La temperatura registrata è stata ottenuta come media di quella rilevata da due termometri, uno a mercurio ed uno ad alcool, posti all'interno dell'olio ma in posizioni differenti. I due termometri avevano precisione di 1°C ed erano in grado di misurare rispettivamente una temperatura massima di 240°C e 60°C . Durante tutte le prove i termometri non hanno mai rilevato differenze tra le due temperature superiori ad 1°C .

La prova prevede che la temperatura venga incrementata ad un velocità costante di $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, per mantenere questo tasso, si è agito manualmente su una manopola che regolava il flusso di calore.

In Figura 4.6 è riportato il particolare del campione immerso nel bagno d'olio e sottoposto al carico all'istante iniziale e a quello finale della prova dove si può notare l'inflessione che subisce il campione.

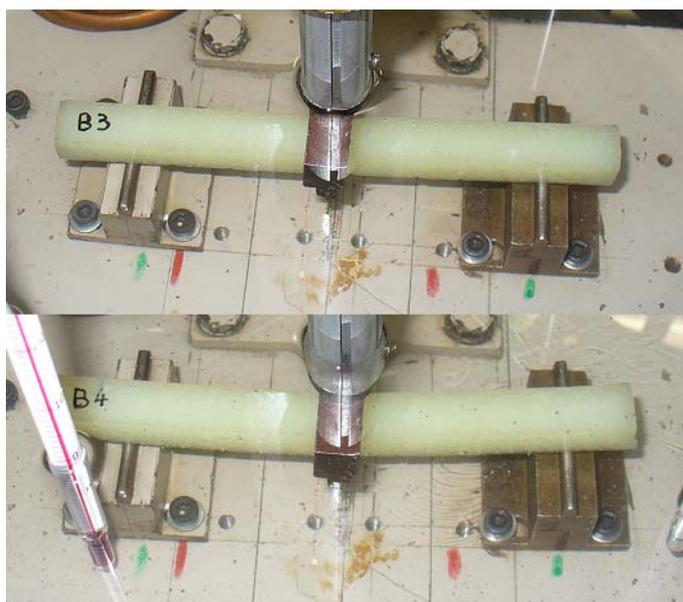


Figura 4.6 – Campione di resina all'inizio ed alla fine della prova

Nelle tabelle da Tabella 4.2 a Tabella 4.8 sono riportati, oltre al nome del campione ed alle date di confezionamento e prova, le dimensioni, il carico applicato ed i valori della temperatura e della freccia determinati durante la prova.

<i>Prova HDT secondo ASTM D648 metodo B (l=100mm)</i>											
											RESINA A
Condizionamento: ASTM D618 metodologia A						Data preparazione: 14/06/2005					
Campione 1			Campione 2			Campione 3			Campione 4		
Data prova: 13/07/2005			Data prova: 13/07/2005			Data prova: 20/09/2005			Data prova: 19/09/2005		
Altezza (mm) 13.50			Altezza (mm) 13.14			Altezza (mm) 13.50			Altezza (mm) 13.11		
Larghezza (mm) 12.06			Larghezza (mm) 12.03			Larghezza (mm) 11.93			Larghezza (mm) 12.05		
Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 1.82			Tensione (MPa) 1.82		
Peso (g) 679.62			Peso (g) 642.25			Peso (g) 2689.18			Peso (g) 2561.55		
Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)
0	26	0	0	23	0	0	25	0	0	25	0
1	26	0	1	23	0	1	25	0	1	25	0
2	26	0	2	23	0	2	26	0	2	25.5	0
3	26	0	3	23	0	3	27	0	3	26	0
4	26	0	4	23.5	0	4	28	0	4	28	0
5	28	0	5	25	0	5	30	0	5	30	0
6	30	0	6	26	0	6	32	0	6	32	0
7	31	0	7	28	0	7	34	-0.5	7	34	0
8	33	0	8	30	0	8	37	-0.5	8	36.5	0
9	35	0	9	33	0	9	39	-0.5	9	39	0
10	38	0	10	35	0	10	41	-1	10	41	-0.5
11	41	-1	11	37.5	0	11	43	-1	11	43	-0.5
12	43	-1	12	39.5	0	12	45	-1	12	44	-0.5
13	45	-1	13	41	-1	13	47	-1	13	46	-0.5
14	47	-1	14	42	-1	14	49	-1	14	48	-0.5
15	50	-1	15	43	-1	15	52	-1	15	50	0
16	52	-1	16	45	-1	16	53.5	-0.5	16	52	1
17	53	0	17	46	-1	17	54	1	17	53.5	2.5
18	54	9	18	48	-1	18	55	4	18	55	6
19	55	25	19	50	-1	19	57	16	19	57	19
			20	52	-1	19.2	57.5	25	19.2	57.5	25
			21	54	0						
			22	56	10						
			22.2	57	25						
Heat Deflection Temperature (°C) 56.00						Heat Deflection Temperature (°C) 57.50					

Tabella 4.2 – Dati sperimentali della resina A

<i>Prova HDT secondo ASTM D648 metodo B (l=100mm)</i>											
											RESINA B
Condizionamento: ASTM D618 metodologia A						Data preparazione: 14/06/2005					
Campione 1			Campione 2			Campione 3			Campione 4		
Data prova: 15/07/2005			Data prova: 14/07/2005			Data prova: 06/10/2005			Data prova: 07/10/2005		
Altezza (mm) 13.33			Altezza (mm) 13.24			Altezza (mm) 13.27			Altezza (mm) 13.37		
Larghezza (mm) 11.98			Larghezza (mm) 12.00			Larghezza (mm) 11.83			Larghezza (mm) 12.00		
Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 1.82			Tensione (MPa) 1.82		
Peso (g) 658.22			Peso (g) 650.44			Peso (g) 2576.54			Peso (g) 2653.11		
Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)
0	26	0	0	27	0	0	21.5	0	0	21	0
1	26	0	1	27	0	1	21.5	0	1	21	0
2	26	0	2	27	0	2	22	0	2	21	0
3	27	1	3	27	0	3	23	0	3	22	0
4	29	1	4	29	0	4	24	0	4	24	0
5	31	1	5	31	1	5	26	0	5	25.5	0
6	33	2	6	32	2	6	28	0	6	28	0
7	35	3	7	34	4	7	30	1.5	7	30	1
8	38	5	8	36	6	8	32.5	3.5	8	32	3
9	40	8	9	37.5	9	9	34.5	6	9	34.5	6
10	42	13	10	40	15	10	36.5	10.5	10	36.5	13
10.5	44	25	11	42	25	11	38	17	11	39	19
						11.5	40	25	11.3	40	25
Heat Deflection Temperature (°C) 43.00						Heat Deflection Temperature (°C) 40.00					

Tabella 4.3 – Dati sperimentali della resina B

<i>Prova HDT secondo ASTM D648 metodo B (l=100mm)</i>											
											RESINA C
Condizionamento: ASTM D618 metodologia A						Data preparazione: 14/06/2005					
Campione 1			Campione 2			Campione 3			Campione 4		
Data prova: 18/07/2005			Data prova: 19/07/2005			Data prova: 21/09/2005			Data prova: 22/09/2005		
Altezza (mm) 13.08			Altezza (mm) 13.18			Altezza (mm) 13.09			Altezza (mm) 13.12		
Larghezza (mm) 11.99			Larghezza (mm) 12.00			Larghezza (mm) 12.00			Larghezza (mm) 12.03		
Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 1.82			Tensione (MPa) 1.82		
Peso (g) 634.29			Peso (g) 644.56			Peso (g) 2543.15			Peso (g) 2561.21		
Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)
0	29	0	0	29	0	0	25	0	0	26	0
1	29	0	1	29	0	1	25	0	1	26	0
2	29	0	2	29	0	2	26	0	2	26	0
3	30	0	3	30	0	3	27	0	3	28	0
4	31	0	4	32	0.5	4	29	0	4	30	0
5	33	0	5	34	0.5	5	31	0	5	31	0
6	35	0	6	36	0.5	6	33	0	6	33	0
7	37	0	7	38	0.5	7	35	0	7	35	0
8	39	0	8	40	1	8	37	1	8	37	0.5
9	41.5	0.5	9	43	2.5	9	39	3	9	39	2
10	43.5	2	10	45	5	10	41	6	10	41	4
11	46	5	11	47	10	11	43	11	11	42.5	9
12	47.5	15	12	48.5	22	12	45	22	12	44	16
12.4	49	25	12.1	49	25	12.2	45.5	25	12.4	46	25
Heat Deflection Temperature (°C) 49.00						Heat Deflection Temperature (°C) 45.75					

Tabella 4.4 – Dati sperimentali della resina C

<i>Prova HDT secondo ASTM D648 metodo B (l=100mm)</i>											
											RESINA D
Condizionamento: ASTM D618 metodologia A						Data preparazione: 14/06/2005					
Campione 1			Campione 2			Campione 3			Campione 4		
Data prova: 20/07/2005			Data prova: 19/07/2005			Data prova: 27/09/2005			Data prova: 26/09/2005		
Altezza (mm) 13.30			Altezza (mm) 13.21			Altezza (mm) 13.36			Altezza (mm) 13.24		
Larghezza (mm) 11.91			Larghezza (mm) 12.01			Larghezza (mm) 11.97			Larghezza (mm) 12.00		
Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 1.82			Tensione (MPa) 1.82		
Peso (g) 651.43			Peso (g) 648.04			Peso (g) 2642.52			Peso (g) 2601.77		
Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)
0	28.5	0	0	26	0	0	27	0	0	22	0
1	29	2	1	26	1	1	27	2	1	22	0
2	29.5	5	2	27	3	2	27.5	4	2	23	2
3	30	7	3	28	5	3	28	10	3	24	4
4	31	11	4	29	7	4	29	20	4	25	6
5	33	17	5	31	10	4.15	30	25	5	27	8
5.5	35	25	6	33	15				6	28.5	11
			7	35	21				7	31	20
			7.16	35.5	25				7.23	32.5	25
Heat Deflection Temperature (°C) 35.25						Heat Deflection Temperature (°C) 31.25					

Tabella 4.5 – Dati sperimentali della resina D

<i>Prova HDT secondo ASTM D648 metodo B (l=100mm)</i>											
										RESINA E	
Condizionamento: ASTM D618 metodologia A						Data preparazione: 14/06/2005					
Campione 1			Campione 2			Campione 3			Campione 4		
Data prova: 20/07/2005			Data prova: 21/07/2005			Data prova: 29/09/2005			Data prova: 28/09/2005		
Altezza (mm) 12.70			Altezza (mm) 13.04			Altezza (mm) 12.66			Altezza (mm) 13.05		
Larghezza (mm) 11.95			Larghezza (mm) 12.00			Larghezza (mm) 11.87			Larghezza (mm) 12.01		
Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 1.82			Tensione (MPa) 1.82		
Peso (g) 595.97			Peso (g) 630.94			Peso (g) 2353.04			Peso (g) 2529.74		
Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm * 10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm * 10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm * 10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm * 10 ⁻¹)
0	27	0	0	26.5	0	0	23.5	0	0	24	0
1	27	0	1	26.5	0	1	24	0	1	24	0
2	27	0	2	27	0	2	24	0	2	25	0
3	28	0	3	28	0	3	25.5	0	3	26	0
4	29	0.5	4	29	0	4	27	0	4	28	0
5	30	0.5	5	30.5	0	5	29	0	5	30	0
6	32	1	6	32.5	0	6	31	0	6	32	0.5
7	34	1	7	34.5	0	7	34	0	7	34	1
8	36.5	1.5	8	36.5	0.5	8	36	0	8	36	3
9	39	2	9	39	1.5	9	37.5	1.5	9	38	5
10	41	5	10	41.5	4	10	39	4	10	40	9
11	43.5	10	11	44	10	11	41	9	11	42	17
12	45	20	12	46.5	25	12	43	18	11.3	44	25
12.2	45.5	25				12.3	44	25			
Heat Deflection Temperature (°C) 46.00						Heat Deflection Temperature (°C) 44.00					

Tabella 4.6 – Dati sperimentali della resina E

<i>Prova HDT secondo ASTM D648 metodo B (l=100mm)</i>											
RESINA											F
Condizionamento: ASTM D618 metodologia A						Data preparazione: 14/06/2005					
Campione 1			Campione 2			Campione 3			Campione 4		
Data prova: 25/07/2005			Data prova: 22/07/2005			Data prova: 30/09/2005			Data prova: 05/10/2005		
Altezza (mm) 13.45			Altezza (mm) 13.34			Altezza (mm) 13.19			Altezza (mm) 13.44		
Larghezza (mm) 12.01			Larghezza (mm) 12.00			Larghezza (mm) 12.01			Larghezza (mm) 12.01		
Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 1.82			Tensione (MPa) 1.82		
Peso (g) 671.80			Peso (g) 660.30			Peso (g) 2584.30			Peso (g) 2683.20		
Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)
0	23	0	0	25	0	0	25	0	0	21	0
1	23	0	1	25	0	1	26	0	1	21	0
2	23	0	2	25	0	2	27	4	2	22	0
3	24	0	3	26	0	3	28	15	3	23	0
4	25	1	4	27	1	4	30	25	4	24	1
5	27	2.5	5	29	5				5	26	5
6	29	5	6	31	11				6	28.5	16
7	31	11	6.5	33.5	25				6.3	30	25
8	33.5	25									
Heat Deflection Temperature (°C) 33.50						Heat Deflection Temperature (°C) 30.00					

Tabella 4.7 – Dati sperimentali della resina F

<i>Prova HDT secondo ASTM D648 metodo B (l=100mm)</i>											
										RESINA G	
Condizionamento: ASTM D618 metodologia A						Data preparazione: 14/10/2005					
Campione 1			Campione 2			Campione 3			Campione 4		
Data prova: 30/01/2006			Data prova: 27/01/2006			Data prova: 07/02/2006			Data prova: 06/02/2006		
Altezza (mm) 13.00			Altezza (mm) 12.90			Altezza (mm) 13.05			Altezza (mm) 12.98		
Larghezza (mm) 12.01			Larghezza (mm) 12.02			Larghezza (mm) 11.99			Larghezza (mm) 12.00		
Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 1.82			Tensione (MPa) 1.82		
Peso (g) 627.60			Peso (g) 618.49			Peso (g) 2525.52			Peso (g) 2500.59		
Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)
0	22	0	0	20	0	0	20	0	0	21	0
1	22	0	1	20	0	1	20	0	1	21	0
2	23	0	2	20.5	0	2	20.5	0	2	21.5	0
3	24.5	0	3	21.5	0	3	22	0	3	22.5	0
4	26	0	4	23	0	4	24	-0.5	4	24	0
5	28	0	5	25	0	5	26	-0.5	5	26	0
6	30.5	0	6	27	-0.5	6	28	-0.5	6	28	0
7	32.5	0	7	29	-1	7	30.5	0	7	30.5	0
8	34	0	8	31	-1	8	32.5	0	8	32.5	0
9	35.5	0	9	33.5	-1	9	35	3	9	34	3
10	37.5	1	10	35.5	-1	10	37	5	10	36	6
11	39.5	2	11	38	0	11	38	9	11	39	12
12	41.5	3	12	40.5	0	12	40	14	12	42.5	20
13	43.5	6	13	42.5	2	13	42	22	12.3	43.5	25
14	45.5	11	14	44	5	14	43	25			
15	48	21	15	46	10						
16	48.5	25	16	48	18						
			17	49	25						
Heat Deflection Temperature (°C) 48.75						Heat Deflection Temperature (°C) 43.25					

Tabella 4.8 – Dati sperimentali della resina G

<i>Prova HDT secondo ASTM D648 metodo B (l=100mm)</i>											
RESINA H											
Condizionamento: ASTM D618 metodologia A						Data preparazione: 17/10/2005					
Campione 1			Campione 2			Campione 3			Campione 4		
Data prova: 02/02/2006			Data prova: 31/01/2006			Data prova: 06/02/2006			Data prova: 03/02/2006		
Altezza (mm) 13.12			Altezza (mm) 13.02			Altezza (mm) 13.01			Altezza (mm) 13.01		
Larghezza (mm) 12.00			Larghezza (mm) 11.95			Larghezza (mm) 11.99			Larghezza (mm) 11.94		
Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 0.455			Tensione (MPa) 1.82			Tensione (MPa) 1.82		
Peso (g) 638.70			Peso (g) 626.38			Peso (g) 2510.06			Peso (g) 2499.60		
Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Deflessione (mm*10 ⁻¹)
0	22	0	0	23	0	0	22.5	0	0	21.5	0
1	22	0	1	23	0	1	22.5	0	1	21.5	0
2	22.5	0	2	23.5	0	2	23	0	2	22	0
3	24	0	3	25	0	3	24.5	0	3	22.5	0
4	26	-0.5	4	27	0	4	26	0	4	24.5	0
5	28	-0.5	5	29	0	5	27.5	0	5	26.5	0
6	30	-0.5	6	31	0	6	29.5	0	6	28.5	0
7	32	-0.5	7	33	0	7	32	0	7	30.5	0
8	34	-0.5	8	35	0	8	34	-0.5	8	32.5	1
9	36.5	-0.5	9	37	0	9	36.5	-0.5	9	34.5	1
10	39	-0.5	10	39	0	10	39	-0.5	10	36	1
11	41	-0.5	11	41	0	11	40.5	0	11	38	1
12	43	0	12	42.5	-1	12	42	1	12	40	1
13	45	0.5	13	44	-1	13	44	2	13	42	2
14	46	0.5	14	46	-1	14	46	3	14	44	3
15	47.5	0.5	15	48	-1	15	47	5	15	46	4
16	49.5	1	16	50	0	16	49	9	16	48.5	6.5
17	51.5	2.5	17	52	2.5	17	51	18	17	50.5	11
18	53.5	8	18	54	9	18	52.5	25	18	53	20
19	55	20	19	56	25				18.2	54	25
19.2	55.5	25									
Heat Deflection Temperature (°C) 55.75						Heat Deflection Temperature (°C) 53.25					

Tabella 4.9 – Dati sperimentali della resina H

Le prove hanno rilevato delle Heat Deflection Temperature comprese in un range fra 30°C e 56°C. Entrambe le prove eseguite alla stessa tensione hanno mostrato un'elevata ripetibilità riportando temperature molto vicine e comunque con una differenza non superiore ai 2°C. Per questo motivo non si è ritenuto necessario per nessuna resina testare anche il quinto provino realizzato attenendosi così alle prescrizioni minime della norma.

I dati hanno presentato valori differenti a seconda della tensione di prova con differenze comprese tra 1,5°C e 5,5°C. Come era prevedibile, i valori di HDT rilevati mediante le prove a tensione più elevata sono risultati più bassi di quelli a tensione più bassa. Fa eccezione la resina A che ha mostrato dei valori di HDT di poco inferiori nella prova a bassa tensione. Il confronto fra le temperature valutate con le due prove risulta più immediato osservando il grafico riportato in Figura 4.7.

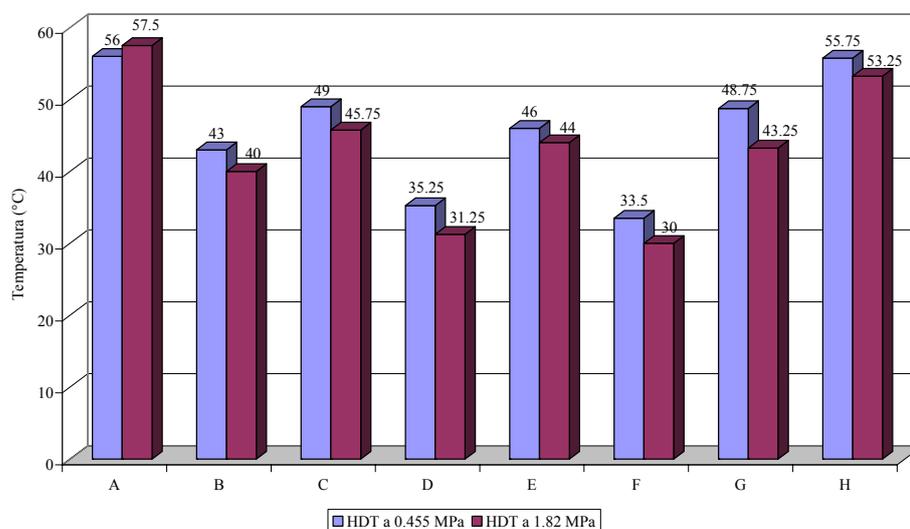


Figura 4.7 – Valori della Heat Deflection Temperature rilevati a tensione differente

Per poter cogliere, attraverso una rappresentazione grafica di lettura immediata, il comportamento della resina al crescere della temperatura si sono in un secondo momento elaborati dei grafici che mettono in relazione la freccia subita dal campione in funzione della temperatura.

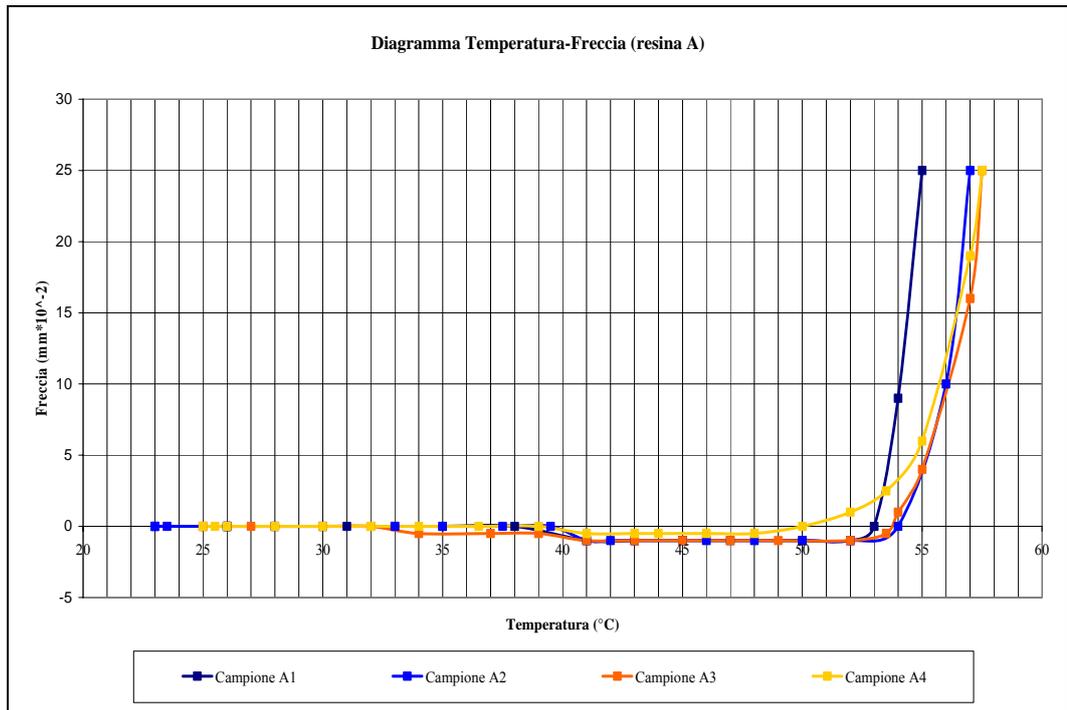


Figura 4.8 – Diagramma temperatura – freccia della resina A

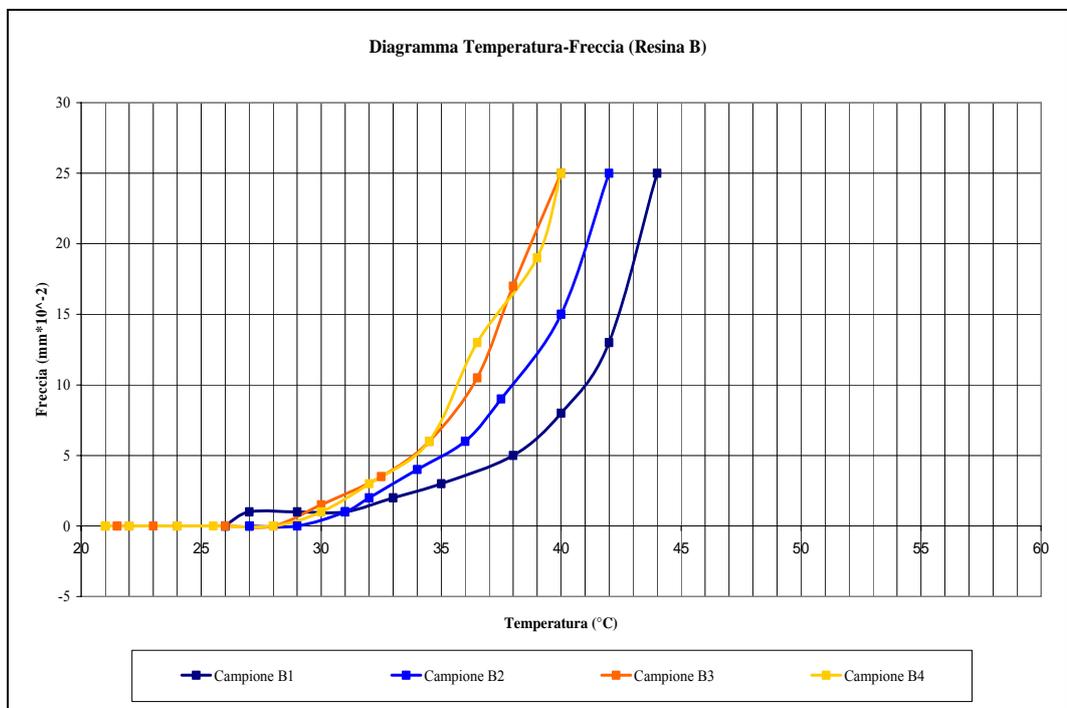


Figura 4.9 – Diagramma temperatura – freccia della resina B

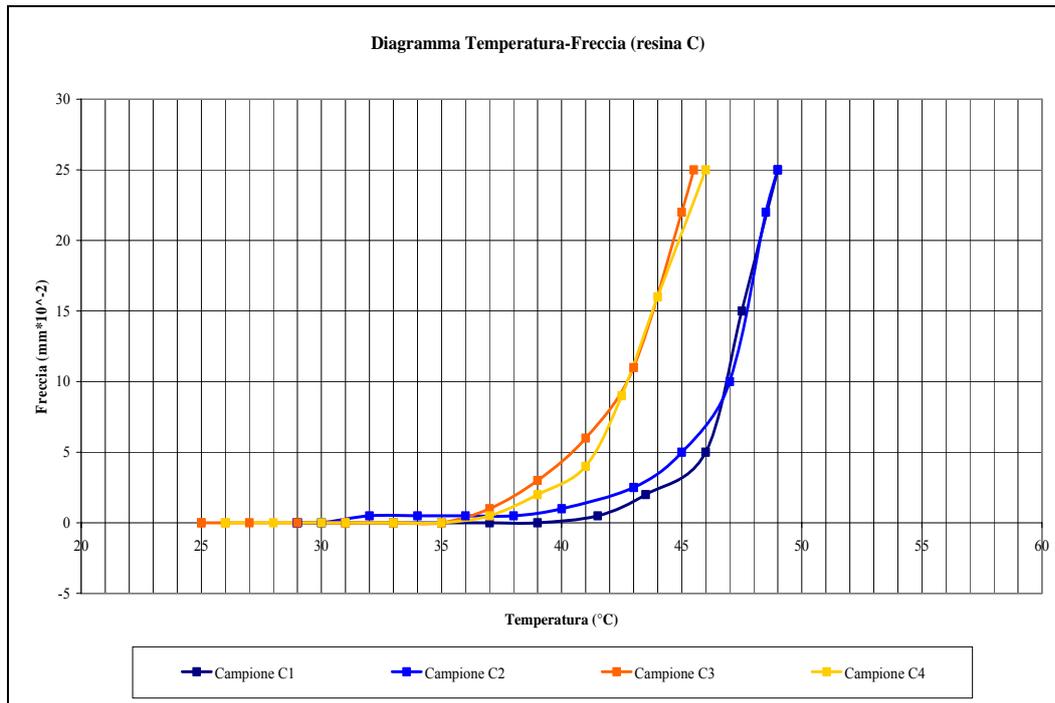


Figura 4.10 – Diagramma temperatura – freccia della resina C

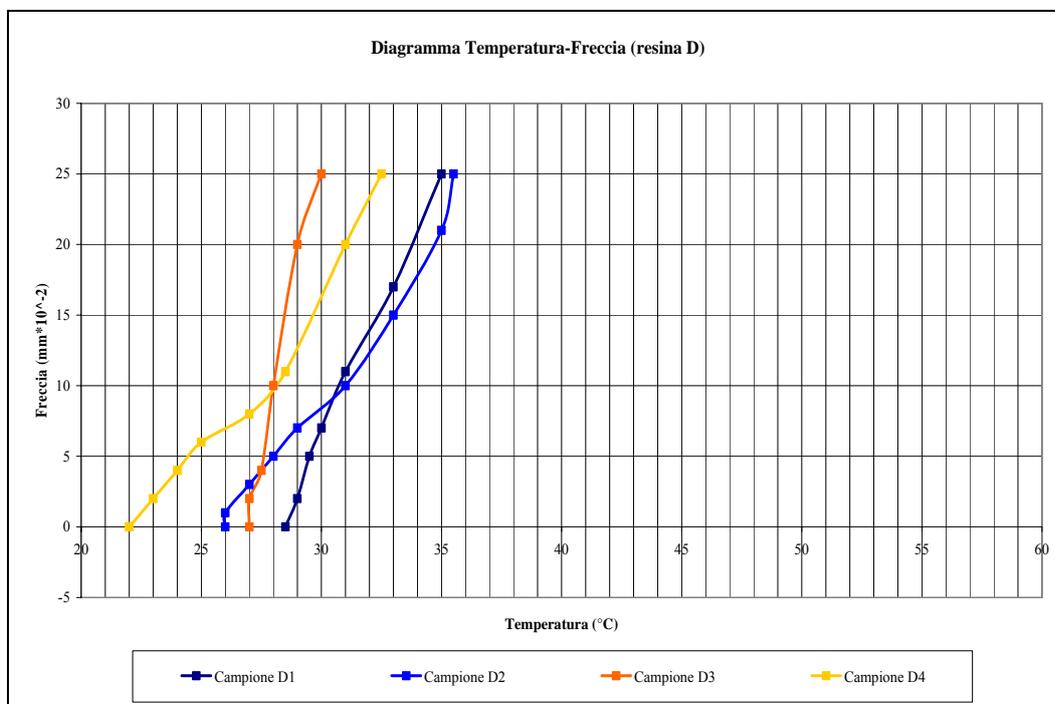


Figura 4.11 – Diagramma temperatura – freccia della resina D

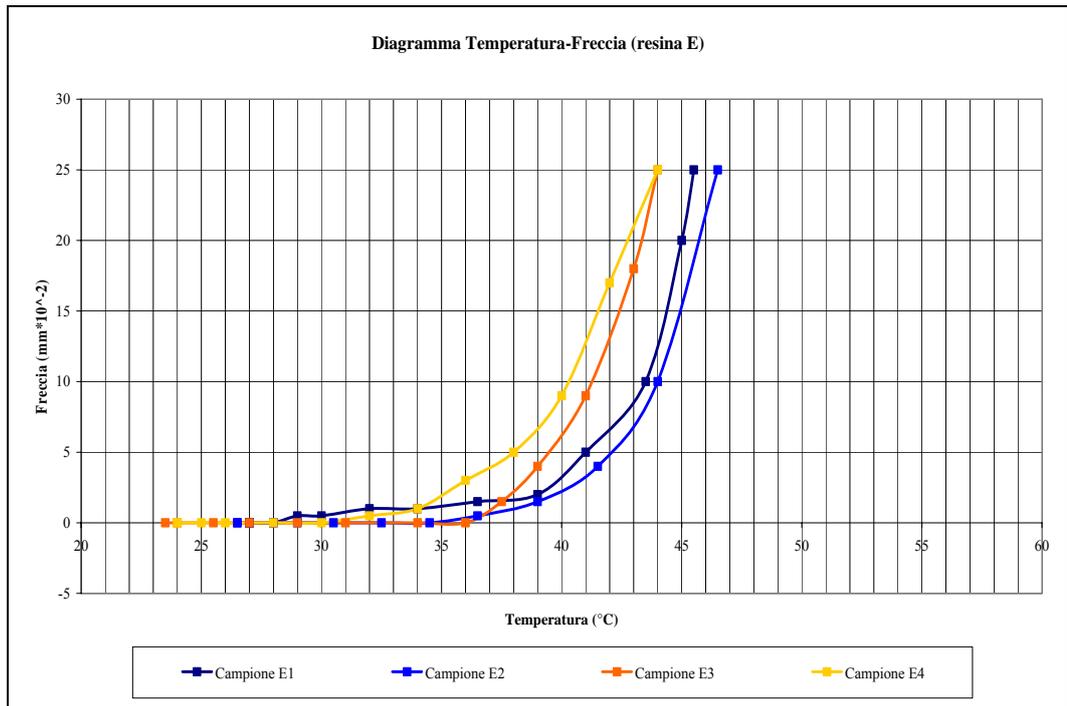


Figura 4.12 – Diagramma temperatura – freccia della resina E

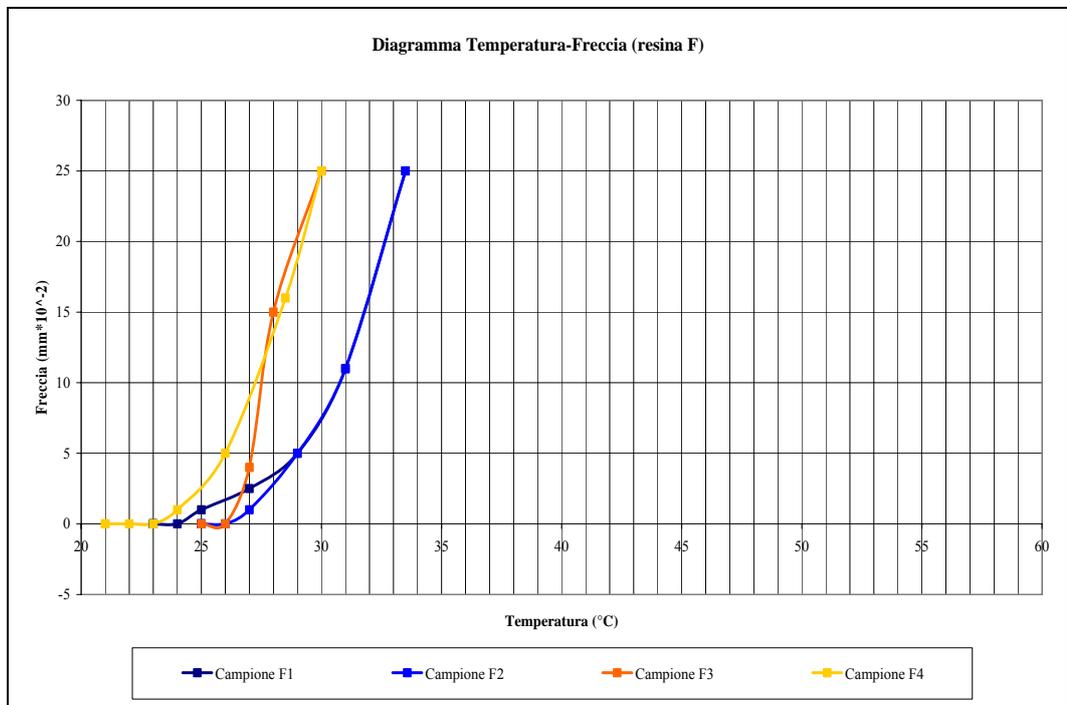


Figura 4.13 – Diagramma temperatura – freccia della resina F

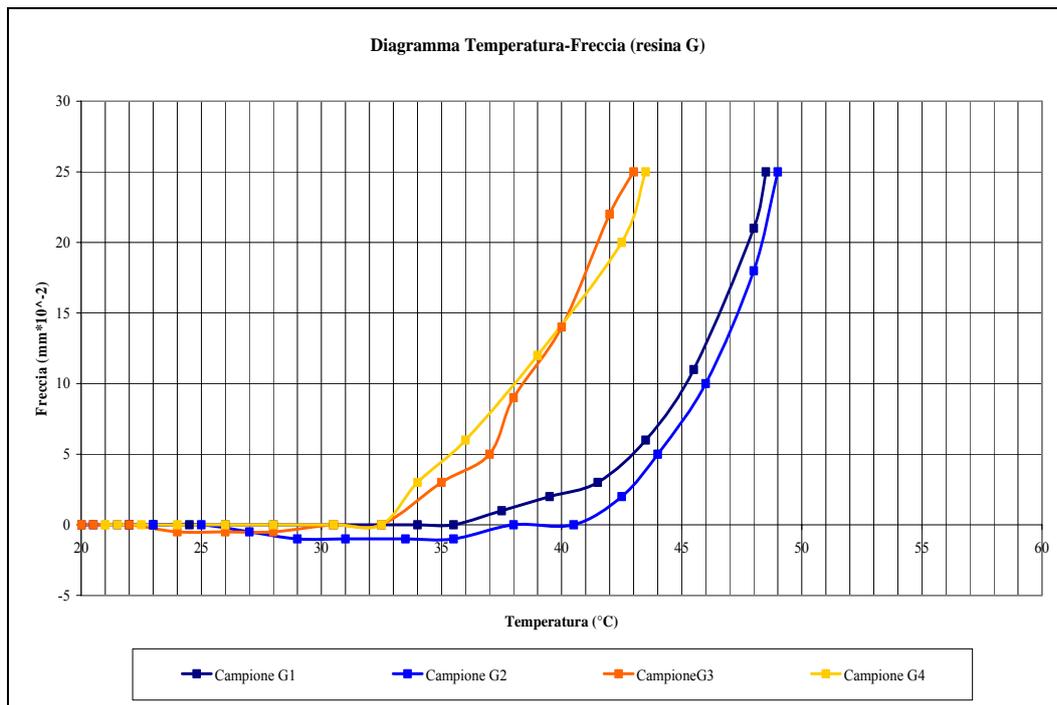


Figura 4.14 – Diagramma temperatura – freccia della resina G

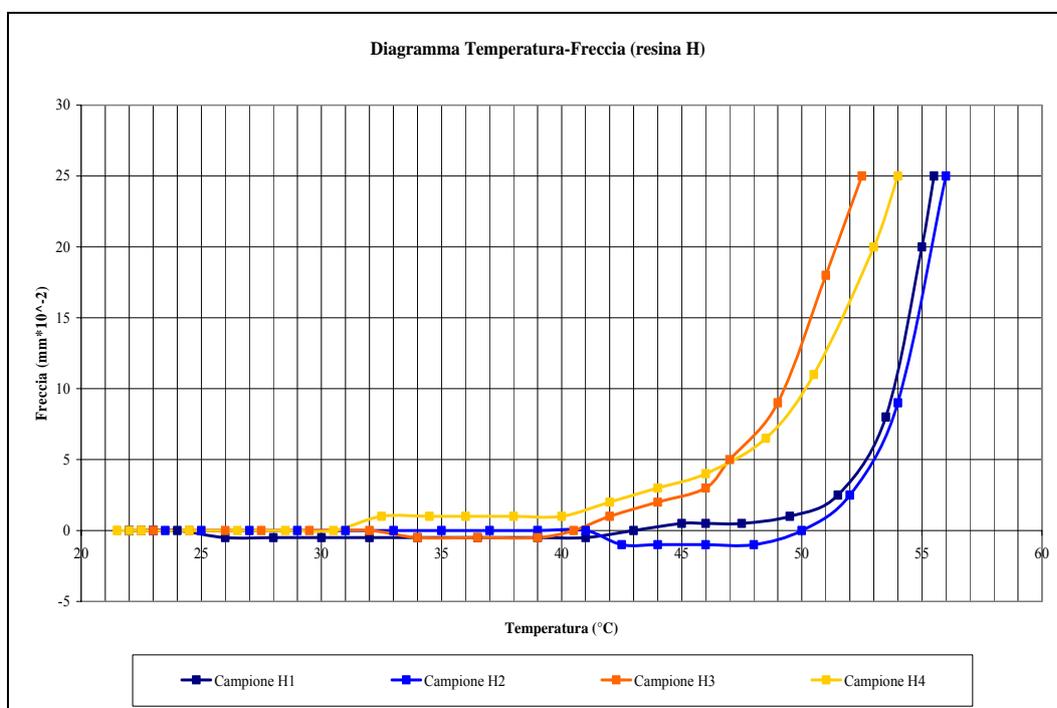


Figura 4.15 – Diagramma temperatura – freccia della resina H

Attraverso questi grafici si possono identificare tre comportamenti distinti:

- Il primo coinvolge le resine A ed H che presentano un'inflessione pressoché nulla fino a temperature molto prossime alla HDT. Raggiunte queste temperature si può notare un aumento rapido della freccia rimarcato dalle alte pendenze assunte dalle curve dei grafici. Queste resine sono quelle che denotano una HDT più elevata rispetto alle altre.
- Il secondo, che riguarda le resine B, C, E e G, è identificato da una prima parte che presenta un'inflessione pari a zero fino a temperature relativamente basse (circa 30°C), cui segue una seconda parte in cui la freccia cresce ma con una velocità inferiore alle resine A-H
- Le resine D ed F presentano un'inflessione che cresce già alle basse temperature di inizio della prova. Queste resine sono quelle che denotano una HDT inferiore alle altre. L'inizio della prova per la resina D è avvenuto dopo 15 minuti dall'applicazione del carico (10 per tutte le altre), poiché, una volta caricata, la freccia ha continuato ad aumentare senza segni di attenuazione.

In alcuni casi si può riscontrare un valore negativo della freccia, questo può essere associato, più che a un recupero dell'inflessione, alla dilatazione termica subita dal campione che implica un innalzamento dell'asta di carico e quindi corrisponde ad un valore negativo mostrato dal comparatore.

Per ciascun livello di tensione si è elaborato un grafico dove sono riportati i valori medi ottenuti dalle due prove per ogni resina. Questi grafici riportati di seguito permettono una facile individuazione dei tre comportamenti sopra descritti e delle relative resine che li esibiscono.

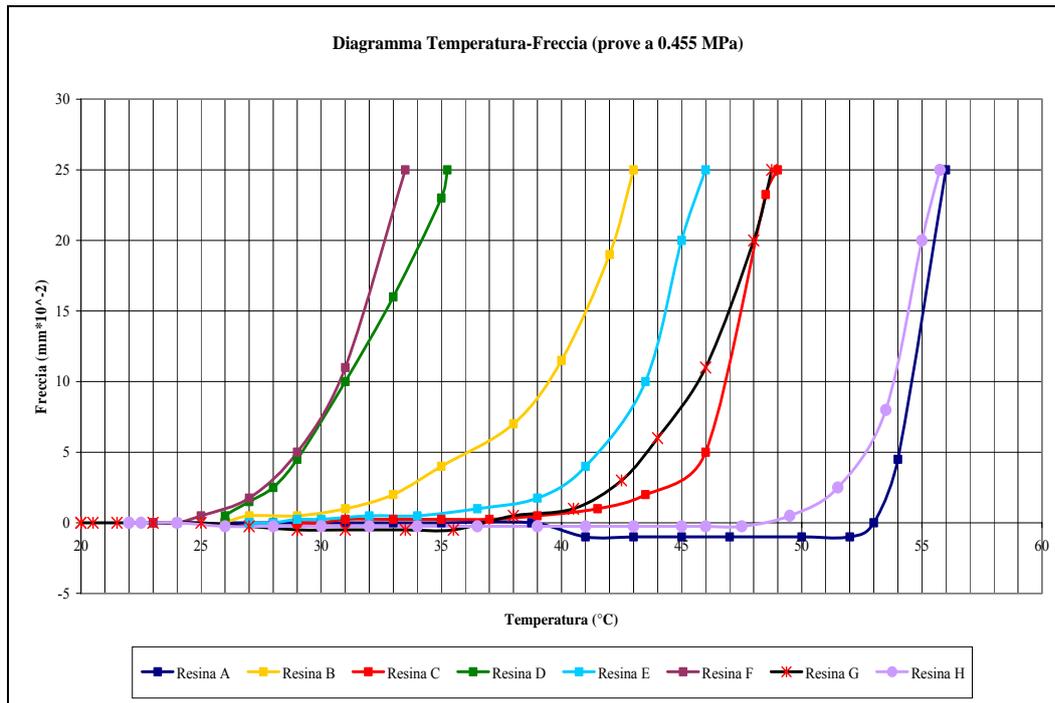


Figura 4.16 – Diagramma riassuntivo delle prove a 0,455 MPa

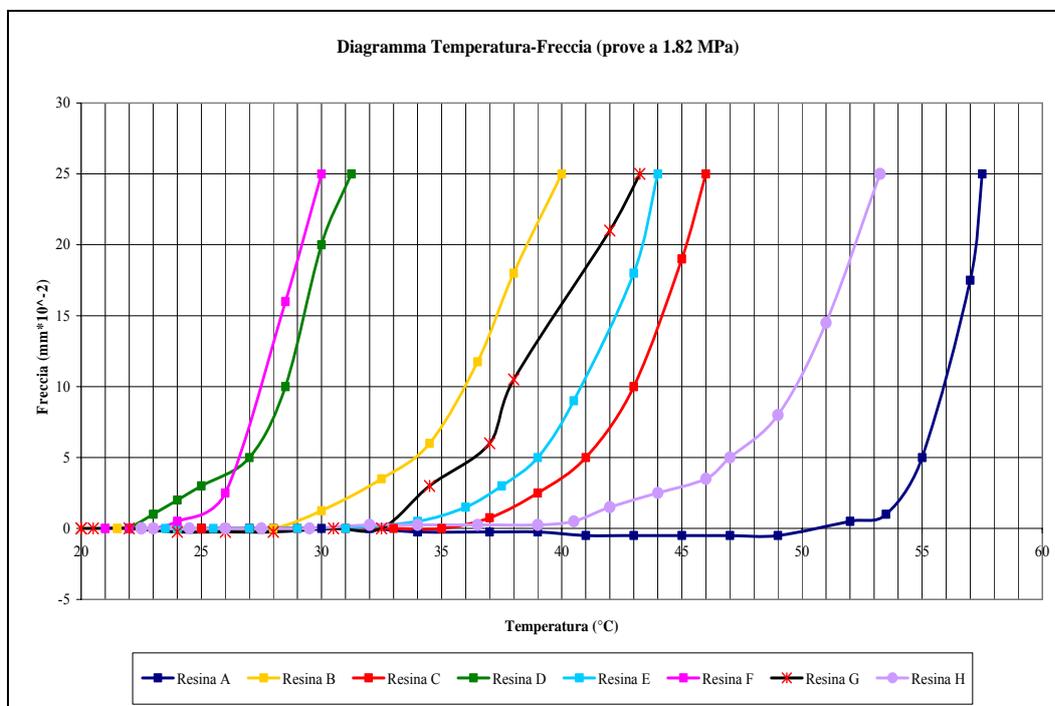


Figura 4.17 – Diagramma riassuntivo delle prove a 1,82 MPa

4.3 Prove di tipo DSC

4.3.1 Confezionamento dei provini

Dai provini non utilizzati per la prova HDT si sono ottenuti i vampioni per la prova di calorimetria a scansione differenziale seguendo le specifiche indicate al punto 8.2 della normativa ASTM D3418. Questi campioni sono stati tagliati con una cesoia riducendoli in pezzi sufficientemente piccoli per poter essere inseriti nei contenitori adatti all'esecuzione della prova. Tali contenitori, denominati crogioli, sono realizzati in alluminio in modo da resistere alle temperature di prova senza interagire con il campione in esame.

Sebbene la normativa non richieda l'esecuzione di più di una prova per tipo di materiale, per ogni tipo di resina si sono realizzati cinque o più campioni nel caso si rendessero necessarie più prove per ogni tipologia. In ogni fase del processo di taglio dei campioni si è posta la massima attenzione a non contaminare il campione in alcun modo. Per questo motivo si è soprattutto evitato di toccare i campioni con le mani per evitare che su di essi restassero residui di grasso o umidità che la pelle normalmente rilascia col sudore. Se fossero presenti, questi residui potrebbero essere sensibili di cambiamenti di fase durante il riscaldamento e verrebbero riscontrati come anomalie nel grafico che l'apparecchiatura per la DSC restituisce.

In Figura 4.18 sono illustrati i campioni ottenuti dalle resine A (a sinistra) ed F (a destra) ed i crogioli in alluminio necessari per lo svolgimento della prova.



Figura 4.18 – I campioni per le prove DSC e i crogioli in alluminio

Prima delle prove i campioni sono stati pesati con una bilancia conforme alla norma citata. I valori dei pesi sono riportati in Tabella 4.10:

Resina	A	B	C	D	E	F	G	H
Peso (mg)	4.90	4.30	4.10	8.50	5.50	5.30	3.50	4.00

Tabella 4.10 – Pesi dei campioni per la prova DSC

4.3.2 Svolgimento della prova ed analisi dei dati

La calorimetria a scansione differenziale consiste nel misurare la differenza di flusso termico necessaria per mantenere il campione di resina in esame e un campione di riferimento alla stessa temperatura quando questa viene variata seguendo un programma prestabilito.

Per la realizzazione della prova si è utilizzato un calorimetro a scansione differenziale DSC-6 della ditta PerkinElmer Instrument dotato di sistema intracooler e mostrato in Figura 4.19. La presenza del sistema intracooler permette al calorimetro di estendere il campo delle temperature indagabili a valori inferiori a 0°C.



Figura 4.19 – Calorimetro a scansione differenziale (a sinistra) e sistema di raffreddamento (a destra)

Il calorimetro è collegato ad un computer sul quale è installato il software Pyris, funzionante su sistema operativo Windows, attraverso il quale è possibile regolare e comandare le apparecchiature per l'esecuzione della prova.

Per effettuare la prova la macchina viene predisposta mettendo sugli alloggiamenti all'interno della fornace due crogioli identici. Uno dei due crogioli rimarrà vuoto in quanto servirà come riferimento per la misura differenziale, nell'altro viene posto il campione precedentemente pesato.

In Figura 4.20 si riporta una vista della fornace con i due crogioli all'interno:



Figura 4.20 – Vista della fornace con i campioni

La misura differenziale del sistema è estremamente importante sia dal lato teorico che dal lato pratico perché è possibile studiare il segnale risultante indipendentemente da tutti quegli effetti termici esterni al sistema che si ripercuotono in modo uguale sui due campioni permettendo di ricevere in output il comportamento proprio del materiale, o della porzione di materiale, non influenzato dalle condizioni di prova.

Inseriti i campioni si chiude la fornace in modo da isolare l'ambiente di prova dall'ambiente esterno attraverso l'applicazione di due coperchi e si definisce il programma termico da seguire.

Si è scelto di adottare la seguente storia termica:

- portare i campioni ad una temperatura di -10°C ;
- portare i campioni e mantenerli per tre minuti ad una temperatura di 0°C ;
- scaldare i campioni ad una velocità costante di $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, come indicato dalla norma, fino ad una temperatura di 120°C ;
- portare i campioni ad una temperatura di 20°C ;
- fine della prova.

Inserito il programma termico, si sono inseriti di volta in volta i pesi dei campioni nel software e si è successivamente avviata la prova. Durante la prova all'interno della fornace contenente il materiale da analizzare viene creata un'atmosfera inerte con un flusso continuo ed uniforme di azoto (N_2).

Una volta iniziata la prova, il calore ceduto dalla fornace riscalda sia il campione che il provino di riferimento in egual modo. Ogni variazione di temperatura tra i due è dovuta a fenomeni che insorgono nel materiale da analizzare: una reazione esotermica innalzerà la temperatura del campione mentre una endotermica farà l'opposto.

Durante tutto l'arco dell'esperimento un sistema di termocoppie ha raccolto i dati di temperatura e li ha inviati al

calcolatore che mediante il software li ha elaborati per generare l'output grafico temperatura-flusso di calore utile per determinare la temperatura di transizione vetrosa.

Come indicato nella norma, la temperatura di transizione vetrosa viene definita graficamente seguendo il seguente procedimento:

- si identificano due punti prima e dopo la transizione;
- si individuano le tangenti nei due punti;
- si individua l'ampiezza dell'intervallo h mostrato in Figura 4.21;
- si definisce temperatura di transizione vetrosa (T_g) quella temperatura che si trova intersecando la curva nel punto medio dell'intervallo h .

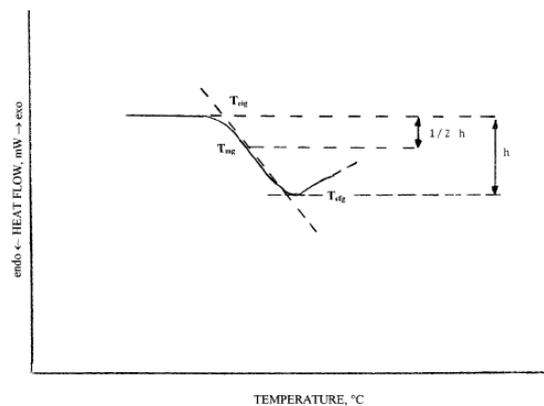


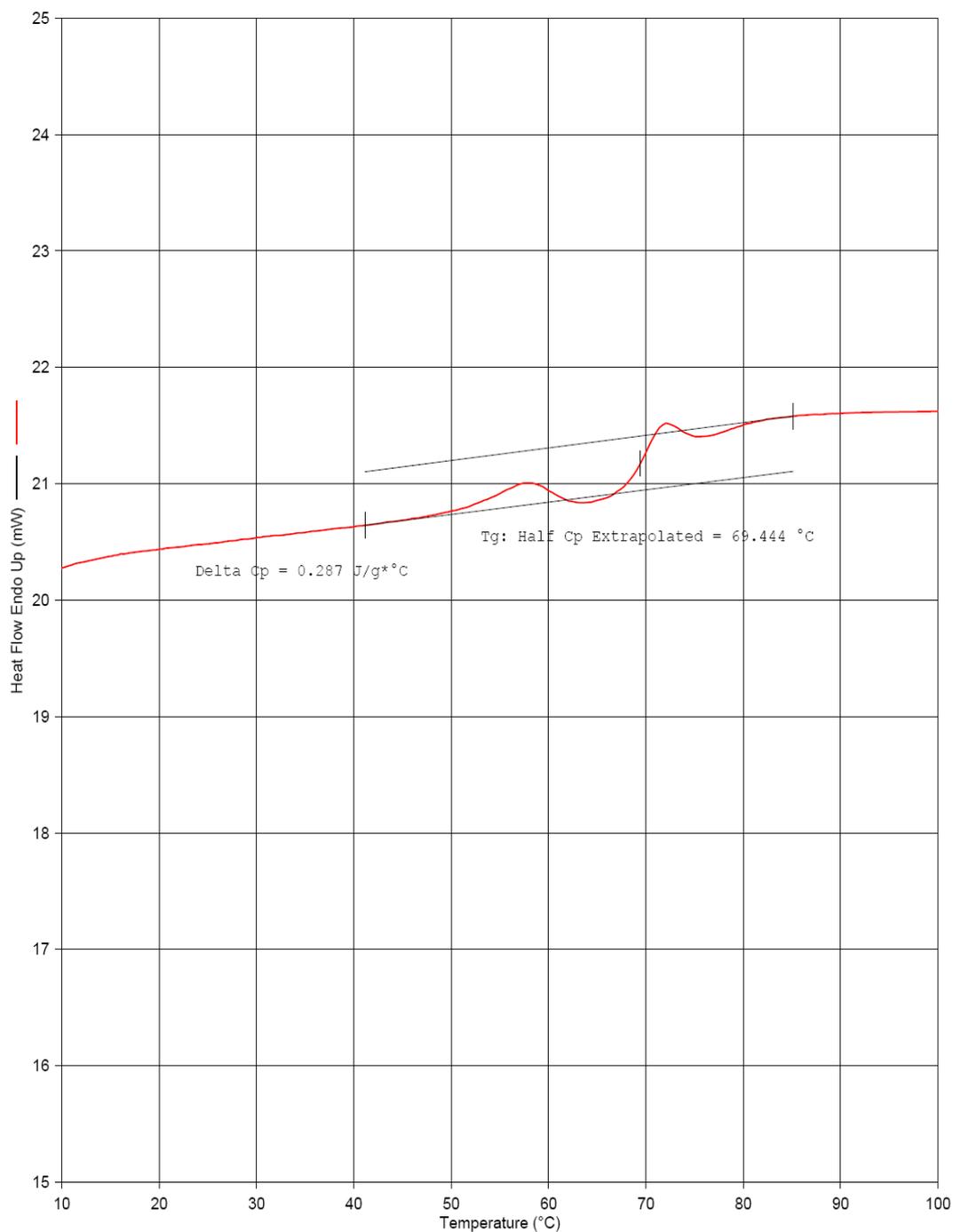
Figura 4.21 – Assegnazione della temperatura di transizione vetrosa

L'identificazione della T_g seguendo questo metodo non risulta univoca in quanto la soggettività di scegliere i punti e di regolare le tangenti possono far sì che operatori diversi rilevino T_g diverse, seppure molto vicine.

Il calcolo della temperatura di transizione vetrosa è stato effettuato mediante il software Pyris indicando i due punti di estremità dell'intervallo da considerare e regolando, se necessario, le tangenti che il programma suggeriva.

Nelle pagine seguenti vengono riportati gli elaborati grafici che il programma fornisce in output e le temperature di transizione vetrosa calcolate. A margine si possono individuare il nome della resina cui si riferisce il grafico, il peso del campione e alcuni passi del programma termico.

Filename:	C:\Program Files\Pyris\Data\chi...A5_1.d6d	A5: A5_1
Operator ID:	Chiara	Unsubtracted Heat Flow Endo Up (mW) : Steps: 1-
Sample ID:	A5	
Sample Weight:	4.900 mg	
Comment:	1 prova	

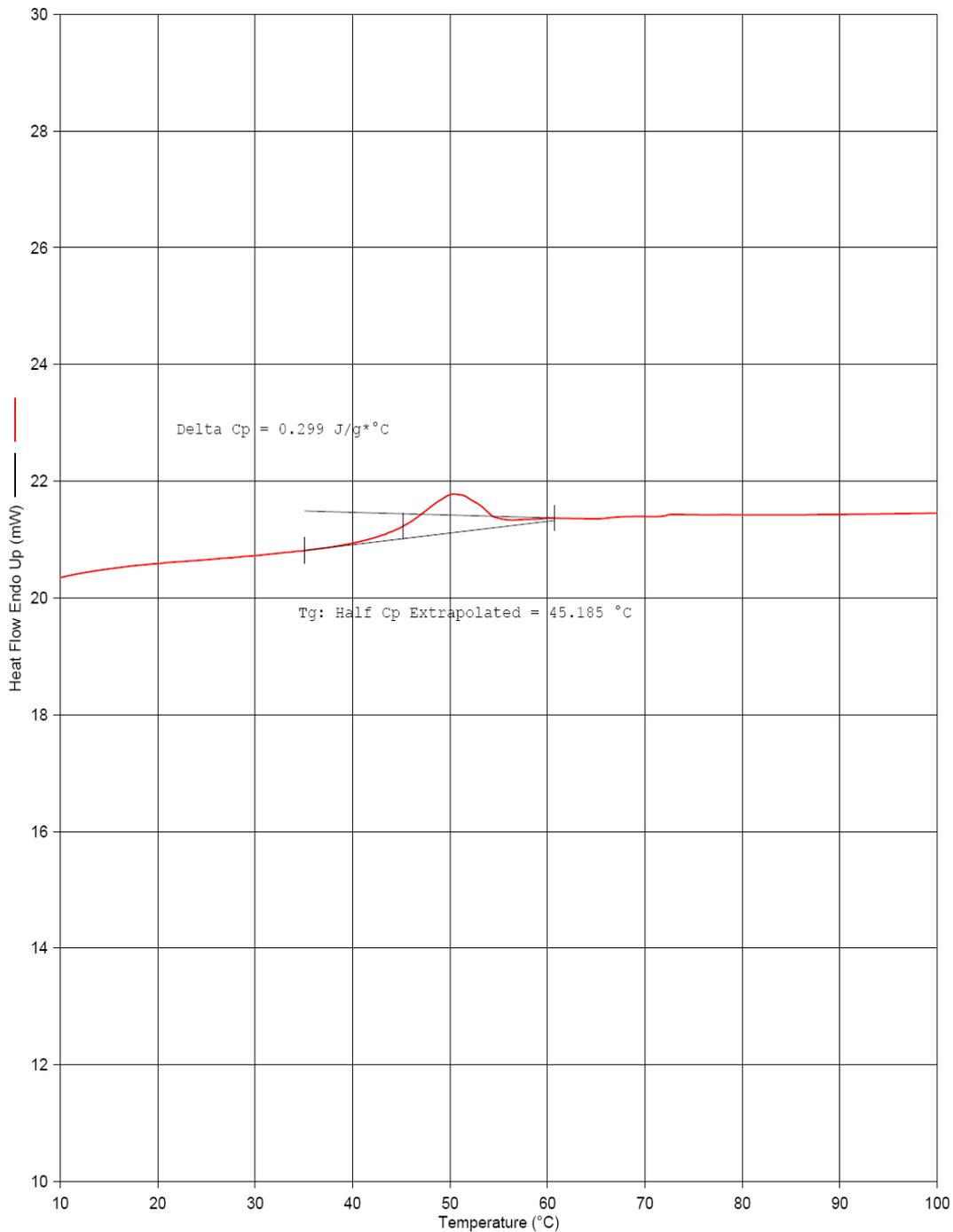


25/02/08 12.34.16

1) Hold for 3.0 min at 0.00°C	2) Heat from 0.00°C to 120.00°C at 20.00°C/min
-------------------------------	------------------------------------------------

Figura 4.22 – Determinazione della T_g per la resina A

Filename: C:\Program Files\Pyris\Data\chi...B5_1.d6d B5: B5_1
Operator ID: Chiara Unsubtracted Heat Flow Endo Up (mW) : Steps: 1-
Sample ID: B5
Sample Weight: 4.300 mg
Comment: 1 prova

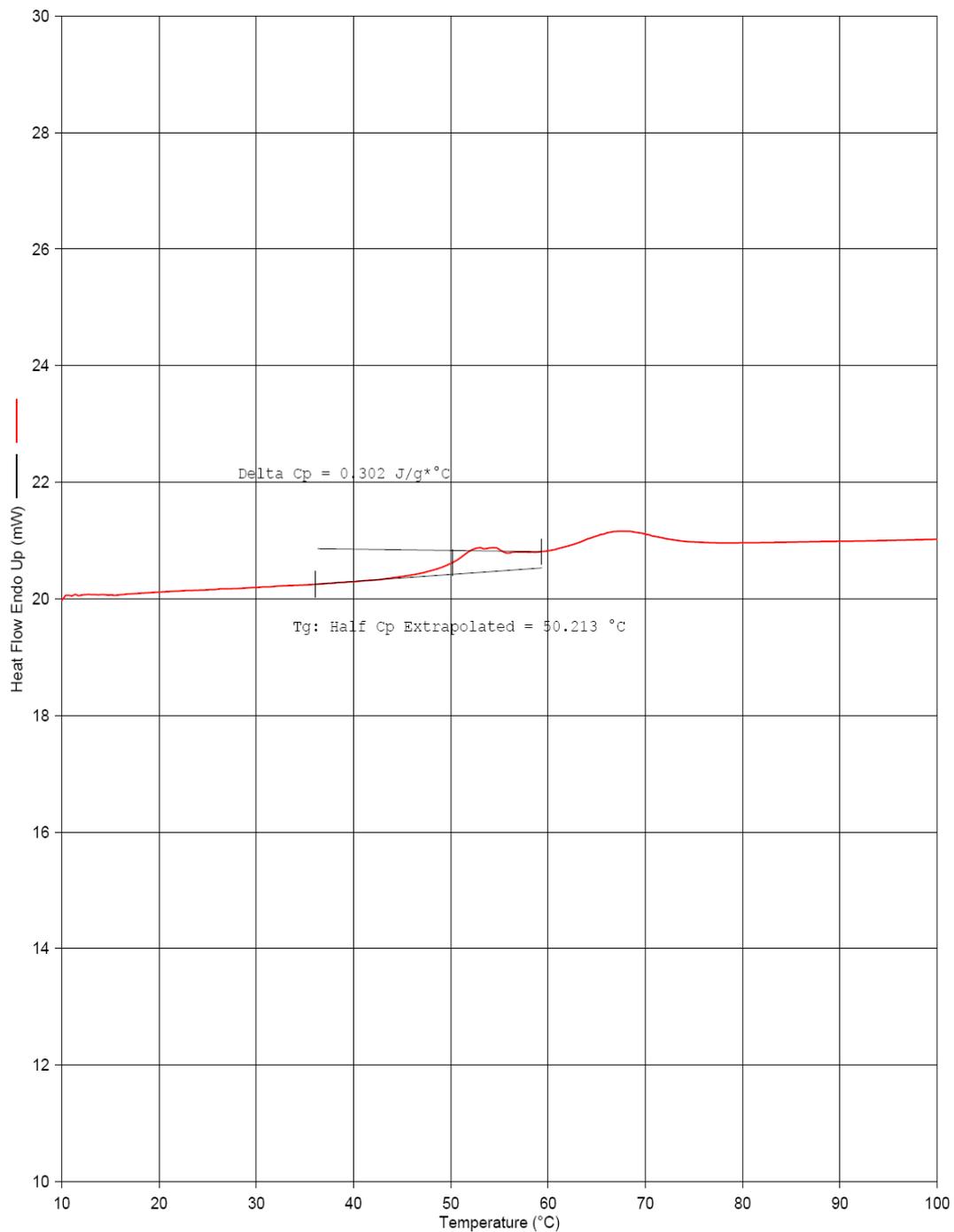


25/02/08 12.34.49

1) Hold for 3.0 min at 0.00°C 2) Heat from 0.00°C to 120.00°C at 20.00°C/min

Figura 4.23 – Determinazione della T_g per la resina B

Filename:	C:\Program Files\Pyris\Datachi...\C5_1.d6d	C5: C5_1
Operator ID:	Chiara	Unsubtracted Heat Flow Endo Up (mW) : Steps: 1-
Sample ID:	C5	
Sample Weight:	4.100 mg	
Comment:	1 prova	

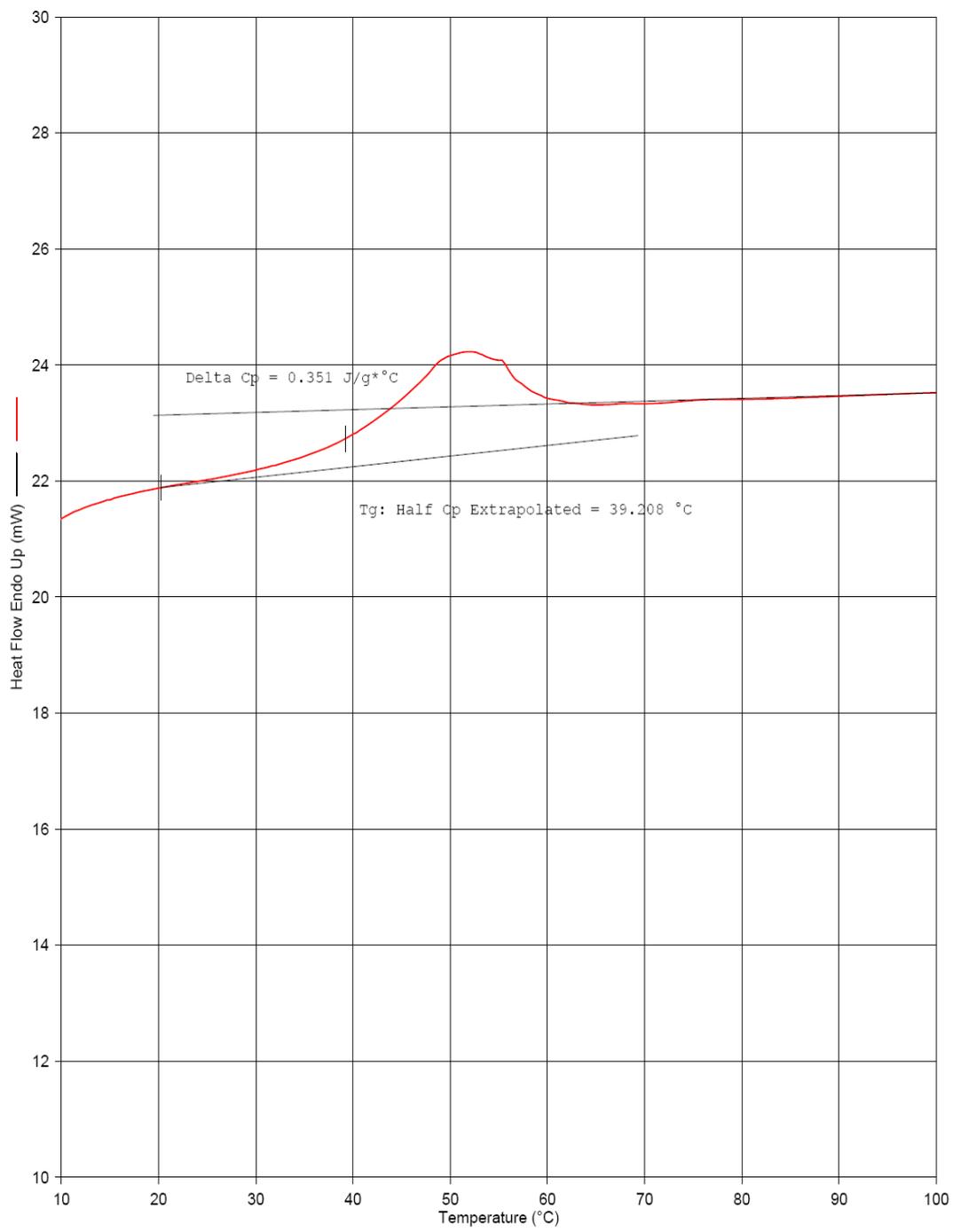


25/02/08 12.33.46

1) Hold for 3.0 min at 0.00°C	2) Heat from 0.00°C to 120.00°C at 20.00°C/min
-------------------------------	------------------------------------------------

Figura 4.24 – Determinazione della T_g per la resina C

Filename:	C:\Program Files\Pyris\Data\chi...D5_1.d6d	D5: D5_1
Operator ID:	Chiara	Unsubtracted Heat Flow Endo Up (mW) : Steps: 1-
Sample ID:	D5	
Sample Weight:	8.500 mg	
Comment:	1 prova	

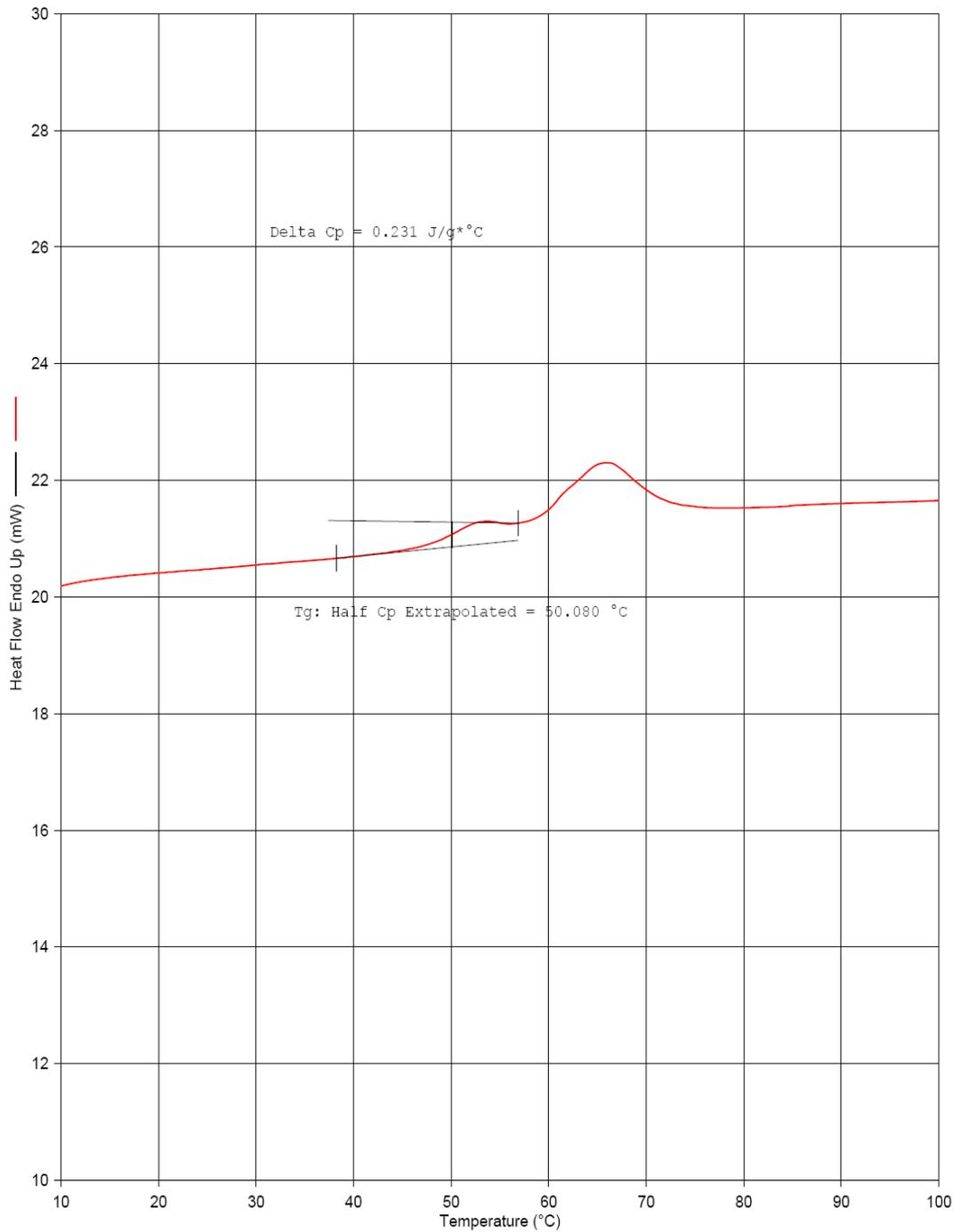


25/02/08 13.49.07

1) Hold for 3.0 min at 0.00°C	2) Heat from 0.00°C to 120.00°C at 20.00°C/min
-------------------------------	------------------------------------------------

Figura 4.25 – Determinazione della T_g per la resina D

Filename: C:\Program Files\Pyris\Datachi...\E5_1.d6d E5: E5_1
Operator ID: Chiara Unsubtracted Heat Flow Endo Up (mW) : Steps: 1-
Sample ID: E5
Sample Weight: 5.500 mg
Comment: 1 prova

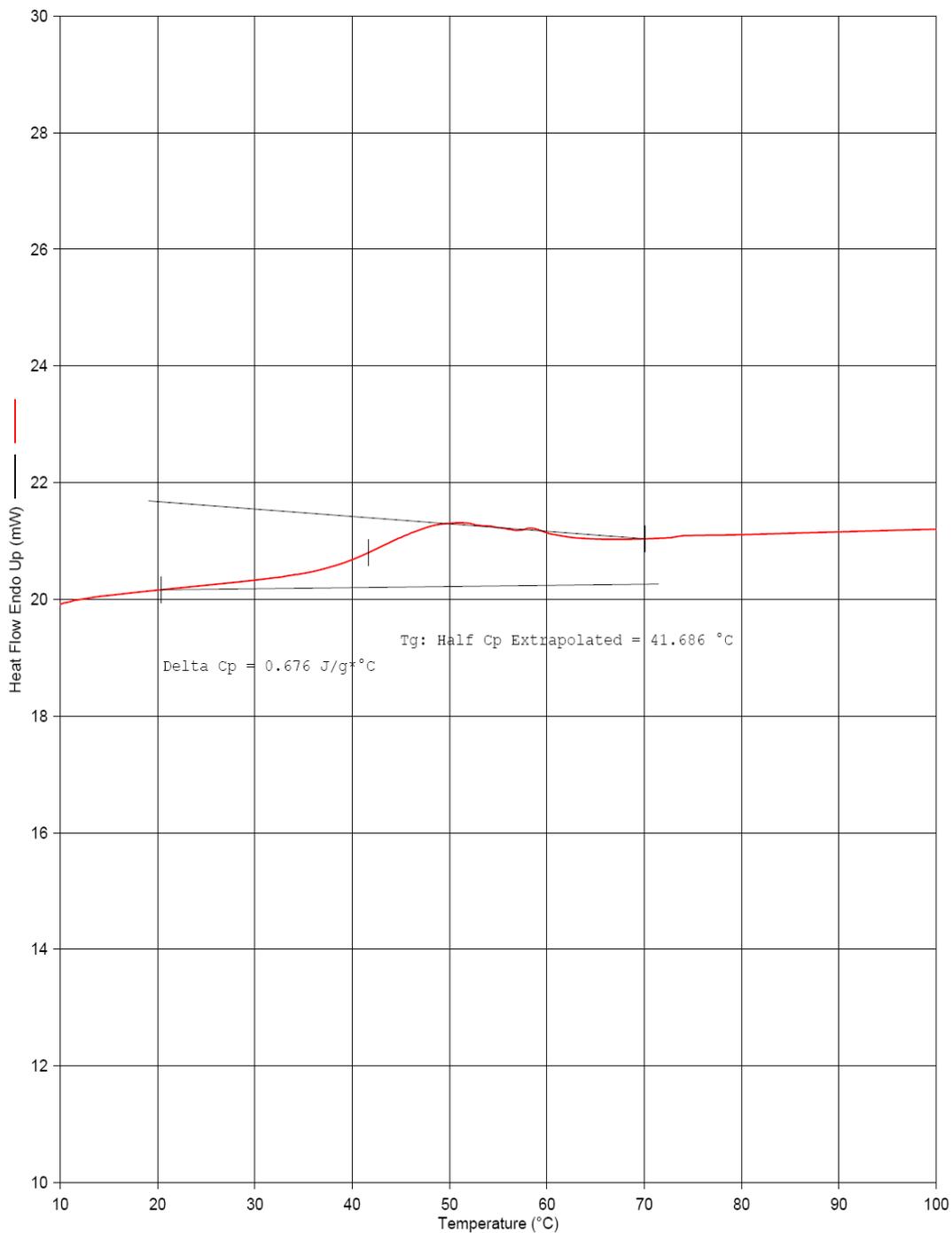


25/02/08 12.50.51

1) Hold for 3.0 min at 0.00°C 2) Heat from 0.00°C to 120.00°C at 20.00°C/min

Figura 4.26 – Determinazione della T_g per la resina E

Filename:	C:\Program Files\Pyris\Data\chi...F5_1.d6d	F5: F5_1
Operator ID:	Chiara	Unsubtracted Heat Flow Endo Up (mW) : Steps: 1-
Sample ID:	F5	
Sample Weight:	5.300 mg	
Comment:	1 prova	

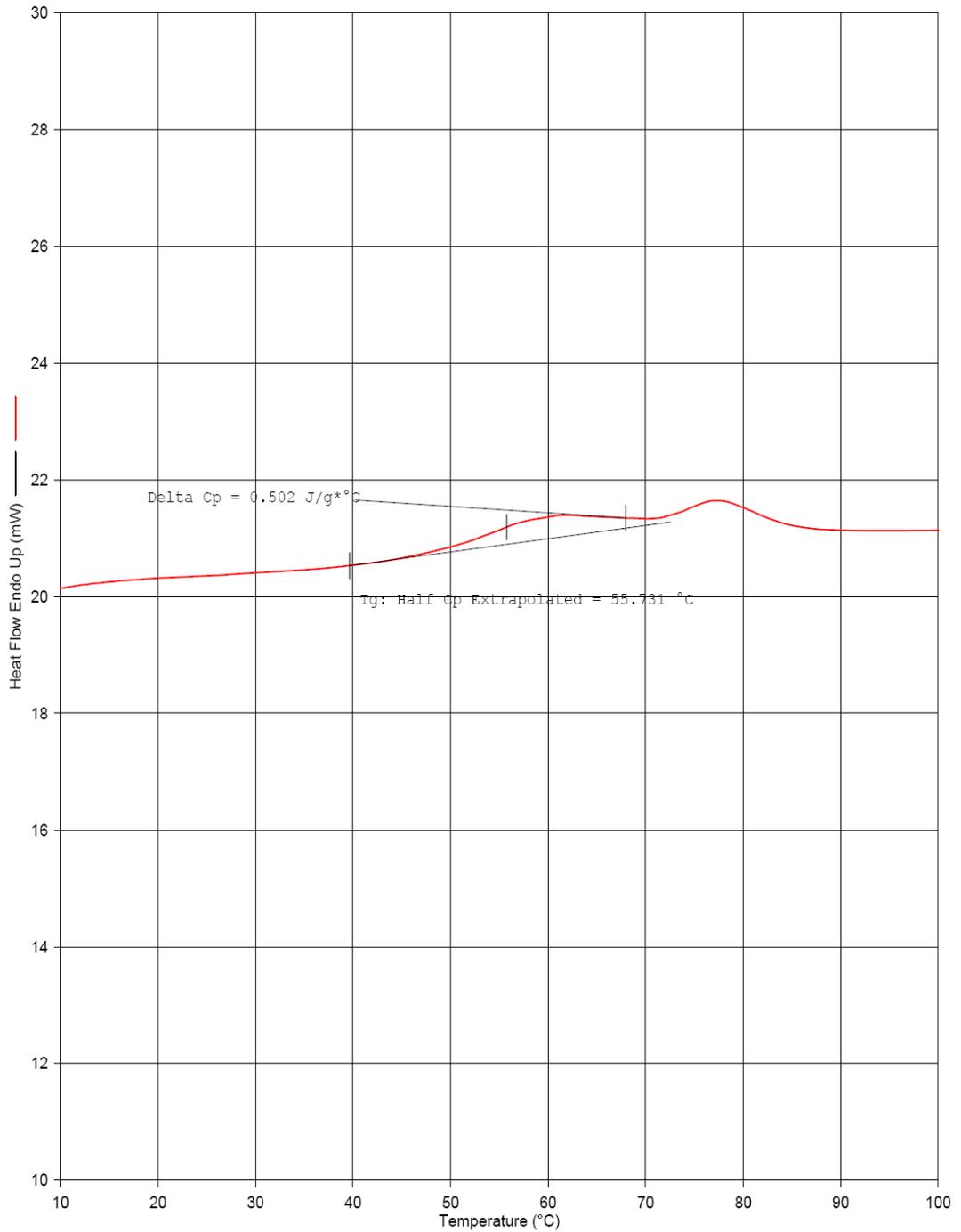


25/02/08 10.44.41

1) Hold for 3.0 min at 0.00°C	2) Heat from 0.00°C to 120.00°C at 20.00°C/min
-------------------------------	------------------------------------------------

Figura 4.27 – Determinazione della T_g per la resina F

Filename:	C:\Program Files\Pyris\Data\chi...\G5_1.d6d	G5: G5_1
Operator ID:	Chiara	Unsubtracted Heat Flow Endo Up (mW) : Steps: 1-
Sample ID:	G5	
Sample Weight:	3.500 mg	
Comment:	1 prova	

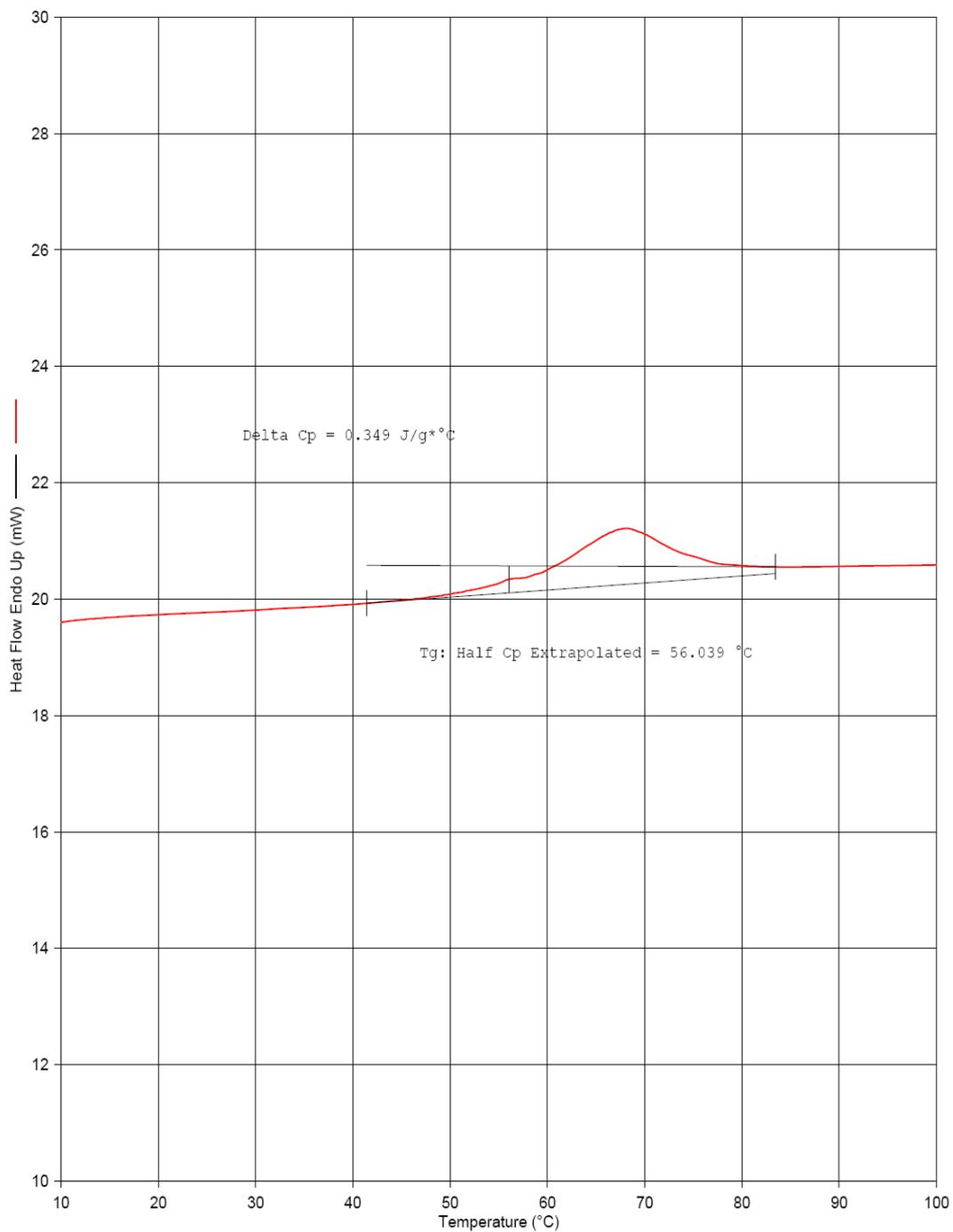


25/02/08 12.35.35

1) Hold for 3.0 min at 0.00°C	2) Heat from 0.00°C to 120.00°C at 20.00°C/min
-------------------------------	------------------------------------------------

Figura 4.28 – Determinazione della T_g per la resina G

Filename:	C:\Program Files\Pyris\Data\chi...H5_2.d6d	H5-2: H5_2
Operator ID:	Chiara	Unsubtracted Heat Flow Endo Up (mW) : Steps: 1-
Sample ID:	H5-2	
Sample Weight:	4.000 mg	
Comment:	2 prova	



25/02/08 13.14.14

1) Hold for 3.0 min at 0.00°C	2) Heat from 0.00°C to 120.00°C at 20.00°C/min
-------------------------------	------------------------------------------------

Figura 4.29 – Determinazione della T_g per la resina H

Osservando i grafici riportati si può notare che le resine C, E e G presentano, ad una temperatura di poco superiore a quella di transizione vetrosa, un picco che può essere dovuto a diverse cause.

Una possibile spiegazione di questo tipo di comportamento è che al momento della reticolazione la resina reticoli in due modi diversi generando in questo modo due polimeri con diverse temperature di transizione vetrosa, in questo caso si parlerebbe di copolimeri. Questa motivazione risulta per le resine utilizzate per la produzione degli FRP una possibilità relativamente poco comune.

Un'altra motivazione può essere associata al processo di reticolazione della resina e al tipo di agente reticolante utilizzato. Per garantire che avvenga la reticolazione di tutto il polimero di base che costituisce la resina, è probabile che i produttori prescrivano un rapporto di miscelazione dei due componenti che prevede un sovradosaggio dell'agente indurente. Questo agente indurente è solitamente di natura amminica e può presentarsi sia in forma liquida che in forma polimerica. Se l'induritore utilizzato è in forma liquida non sarebbe rilevabile dalla prova, invece se l'ammina è di in forma polimerica può essere che il picco in questione sia la temperatura di fusione della poliammina in eccesso che non ha partecipato alla reticolazione della resina.

Per poter definire con certezza la natura di questa anomalia nel comportamento delle resine sarebbe necessario conoscere in dettaglio la composizione chimica dei componenti che costituiscono la resina.

In Tabella 4.11 e in Figura 4.30 si riportano le temperature di transizione vetrosa ottenute mediante prove DSC ad una velocità di 20°C/min.

Resina	A	B	C	D	E	F	G	H
T_g (°C)	69.4	45.2	50.2	39.2	50.1	41.7	55.7	56.0

Tabella 4.11 – Sintesi delle T_g valutate mediante prova DSC

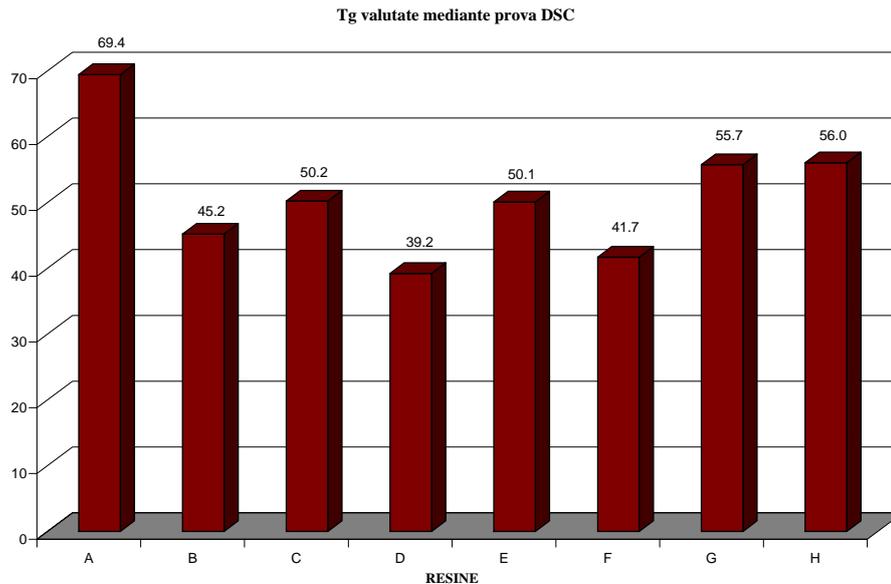


Figura 4.30 – T_g valutate mediante prova DSC a 20°C/min

Le prove hanno rilevato delle temperature di transizione vetrosa comprese in un range fra 39°C e 69°C, mostrando in questo modo valori in sintonia con quelli rilevati dalle prove HDT.

4.4 Prove di trazione

4.4.1 Confezionamento dei provini

I campioni sono stati confezionati seguendo le prescrizioni della norma ASTM D638 utilizzata per la caratterizzazione delle proprietà a trazione delle plastiche. Tra le varie tipologie di campione previste si è scelto di confezionare campioni conformi alla specifica IV indicata al punto 6.1.1 della norma poiché l'obiettivo della prova era quello di eseguire confronti diretti fra le proprietà dei diversi campioni di plastica rigida e semirigida.

In Figura 4.31 vengono riportate la forma e le dimensioni che i campioni devono avere per essere conformi alle specifiche. Le dimensioni dei campioni, affinché la prova sia ad alta

riproducibilità, ammettono una tolleranza di 0,05 mm rispetto ai valori indicati.

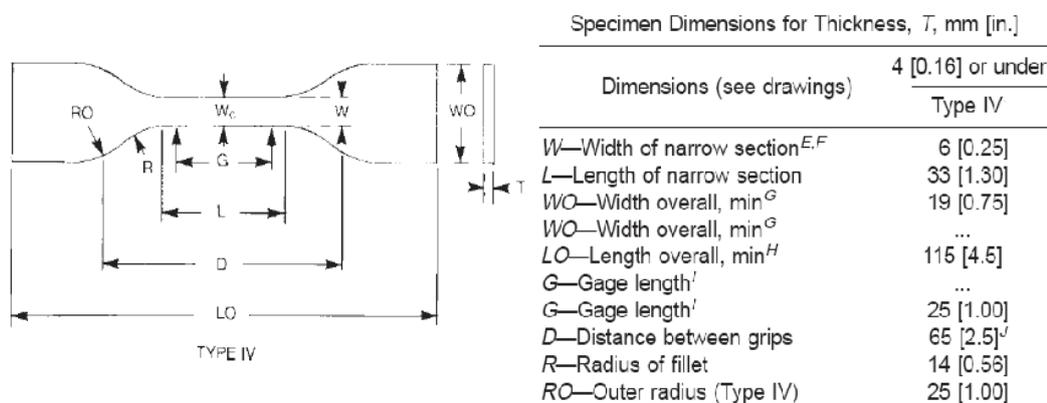


Figura 4.31 – Caratteristiche dei campioni per la prova a trazione

Per confezionare la resina si fanno reagire il polimero e il relativo agente reticolante mediante un accurato mescolamento meccanico, dopo averli uniti secondo un determinato rapporto. Il fluido derivante dalla miscelazione è stato versato all'interno di stampi in teflon di forma rettangolare, preventivamente ricoperti con un agente distaccante, ponendo particolare attenzione a far sì che nel campione non restassero intrappolate bolle d'aria o che non vi fossero difetti macroscopici. Gli stampi utilizzati sono di forma rettangolare e presentano una profondità di 5 mm. Da ogni stampo è stato possibile ottenere, attraverso l'infissione di una lama della forma richiesta, due campioni; si sono quindi ottenuti due campioni per ogni resina.

Il giorno dopo il confezionamento della resina, i campioni di forma rettangolare sono stati tolti dagli stampi e, attraverso l'infissione mediante una pressa di una lama d'acciaio sagomata in modo da ottenere la forma desiderata, si sono ottenuti i campioni conformi alle specifiche.

In questo modo il taglio delle resine non ha portato disturbo ai provini che sono stati lasciati maturare ad una temperatura di 23°C per circa dodici mesi prima della prova. Non è risultato possibile confezionare i campioni, seguendo questa metodologia,

per le resine A ed H in quanto nel momento del taglio questi presentavano un comportamento estremamente fragile sbriciolandosi non appena la lama cominciava a penetrare. Per ovviare a questo problema si è cercato, per queste resine, di confezionare i campioni realizzando degli stampi appositi della forma desiderata, ma a causa dell'estrema fragilità delle resine in questione, all'atto di togliere i campioni dallo stampo questi si sono frantumati come in precedenza. Per questo motivo non è stato possibile eseguire prove di trazione su questi tipi di resina.

Ogni campione è stato contrassegnato con la lettera della resina e con un numero. In Figura 4.32 sono visibili i due provini di una delle resine.



Figura 4.32 – Campioni per la prova a trazione

Come indicato dalla norma ASTM D638 la larghezza dei campioni può essere assunta come la distanza tra i fili di lama dello stampo usato per il taglio. Per una maggior precisione la larghezza

del campione è stata misurata in tre punti della larghezza utile e ne è stata fatta la media. Si è seguito lo stesso procedimento per la valutazione dello spessore dei campioni. Le misure delle dimensioni dei campioni ed i relativi valori medi sono riportati in Tabella 4.12:

Campione	Larghezza (mm)		Spessore (mm)		Data di confezionamento
B1	6.41	6.28	5.13	5.06	01/03/2007
	6.17		5.13		
	6.25		4.92		
B2	6.26	6.27	4.74	4.71	
	6.40		4.71		
	6.16		4.67		
C1	6.16	6.27	4.60	4.62	20/03/2007
	6.34		4.65		
	6.32		4.62		
C2	6.29	6.39	4.27	4.31	
	6.43		4.33		
	6.44		4.34		
D1	6.27	6.36	5.11	5.09	20/03/2007
	6.41		5.07		
	6.40		5.09		
D2	6.55	6.47	5.81	5.60	
	6.56		5.60		
	6.30		5.40		
E1	6.21	6.27	5.51	5.55	20/03/2007
	6.29		5.58		
	6.32		5.57		
E2	6.38	6.31	6.00	5.90	
	6.35		5.84		
	6.19		5.87		
F1	6.17	6.12	4.56	4.48	05/03/2007
	6.16		4.45		
	6.04		4.44		
F2	5.98	6.02	4.30	4.30	
	6.00		4.29		
	6.08		4.32		
G1	6.40	6.48	3.96	3.89	08/03/2007
	6.38		3.90		
	6.66		3.82		
G2	6.46	6.47	3.43	3.51	
	6.44		3.57		
	6.52		3.53		

Tabella 4.12 – Dimensioni dei campioni per la prova a trazione

4.4.2 Svolgimento della prova ed analisi dei dati

La prova consiste nel sollecitare a trazione i campioni di resina inserendo il provino in una macchina di prova che consente di avere una velocità costante delle teste della macchina di prova. In questo modo, misurando l'allungamento della lunghezza utile del campione e la forza applicata, è possibile ricavare parametri importanti per la caratterizzazione meccanica della resina quali la tensione di rottura e il modulo elastico. La prova è stata eseguita seguendo le prescrizioni della norma ASTM D638.

La macchina utilizzata per l'esecuzione delle prove è una macchina universale della ditta GALDABINI a controllo elettronico con portata pari a 100kN rappresentata in Figura 4.33. Per l'esecuzione delle prove si è utilizzata la scala più piccola della macchina.



Figura 4.33 – Macchina di prova utilizzata per le prove a trazione.

Per la misura delle deformazioni si è utilizzato il dispositivo ECLV, sempre della ditta GALDABINI, associato alla macchina di prova che consente di rilevare, mediante il movimento dei coltelli, un allungamento massimo di 7 mm. Questo allungamento, riportato alla lunghezza utile di circa 25-30 mm, rappresenta una deformazione nell'ordine del 20-25%. Il dispositivo sopra citato

dispone di un comando a pistoni pneumatici azionati da aria compressa per l'apertura e chiusura dei coltelli sul campione.

La scelta non è ricaduta su degli estensimetri elettrici in quanto, vista la ridotta larghezza del campione, si sarebbero potuti montare solamente degli estensimetri molto piccoli e quindi la misura sarebbe risultata influenzata dalla posizione scelta per l'applicazione degli stessi come indicato al punto 5.2 della norma.

La registrazione automatica dei dati è stata ottenuta acquisendo i segnali elettrici proporzionali alle misure del carico e del movimento dei coltelli dell'ECLV forniti dalle macchine di prova. L'acquisizione è stata eseguita con una scheda della National Instrument inserita in un PC ed i segnali sono stati elaborati con un software autoprodotta con l'interfaccia grafica LabView.

La prova deve essere eseguita a velocità di spostamento costante. La velocità di prova viene definita come la velocità del moto relativo fra gli afferraggi della macchina di prova. Come indicato al punto 8.2 della norma si è scelta una velocità di prova che porti i campioni a rottura in un tempo compreso fra mezzo e cinque minuti. Si è proceduto all'esecuzione preliminare di alcune prove su dei campioni che presentavano dei difetti e quindi non risultavano idonei a fornire dati attendibili. Attraverso l'esecuzione di queste prove è stato possibile determinare una velocità di prova pari a 10 micrometri/sec.

La prova non deve essere influenzata dalle modalità di afferraggio. Dalle prove preliminari eseguite sui campioni simili a quelli da analizzare si è osservato che gli afferraggi della macchina di prova, essendo ad azionamento idraulico, inducevano nel campione, al momento della presa, un effetto di dilatazione che caricava lo stesso a compressione con una tensione paragonabile a quella di rottura. Per evitare questo disturbo al campione si è realizzato un dispositivo adatto. Tale dispositivo ha consentito di stringere il campione prima che questo venisse messo sulla macchina di prova, in questo modo, essendo le estremità del campione libere di muoversi, un eventuale effetto di dilatazione

mostrato dal campione non induceva sollecitazioni di alcun tipo nel provino. Quando il dispositivo veniva successivamente afferrato dalle morse della macchina di prova, presentando volutamente dei giochi fra la parte che tiene il campione e quella che viene afferrata dalla macchina, non veniva indotta nel campione alcuna sollecitazione. In Figura 4.34 sono riportate le immagini di uno dei campioni dei test afferrato direttamente dalla macchina di prova (a sinistra) e di un campione inserito nel dispositivo di afferraggio realizzato (a destra).

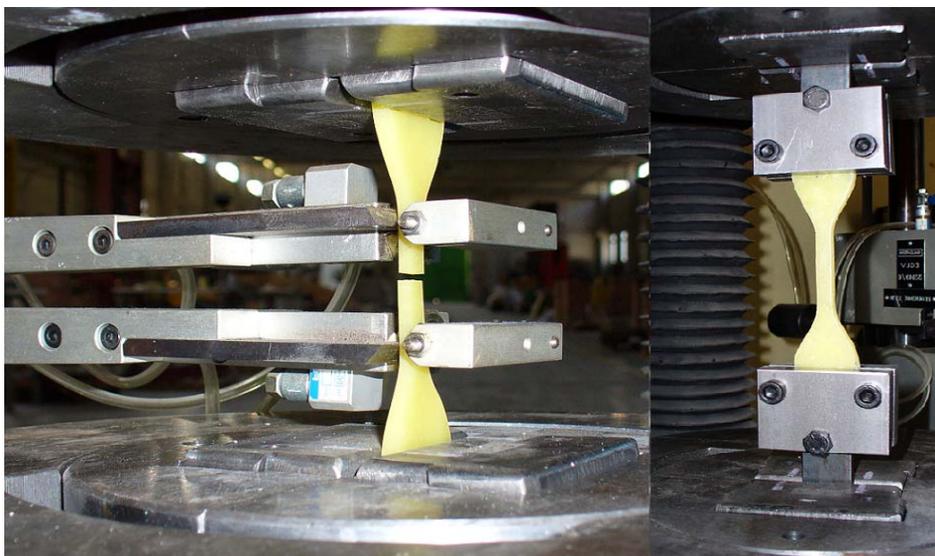


Figura 4.34 – Particolare degli afferraggi

Durante l'esecuzione delle prove gli strumenti di acquisizione hanno registrato in continuo i valori del carico e dell'allungamento. Questi valori sono stati elaborati mediante un foglio di calcolo elettronico ottenendo i grafici tensione-deformazione proposti nelle figure da Figura 4.35 a Figura 4.46. In essi la tensione è stata calcolata utilizzando la sezione iniziale di ogni provino, mentre la deformazione è stata valutata come variazione della distanza dei coltelli dell'ECLV rispetto alla distanza iniziale. In ogni grafico sono indicate la tensione di rottura del campione e la relativa deformazione ed il modulo elastico valutato come la pendenza della parte lineare del grafico.

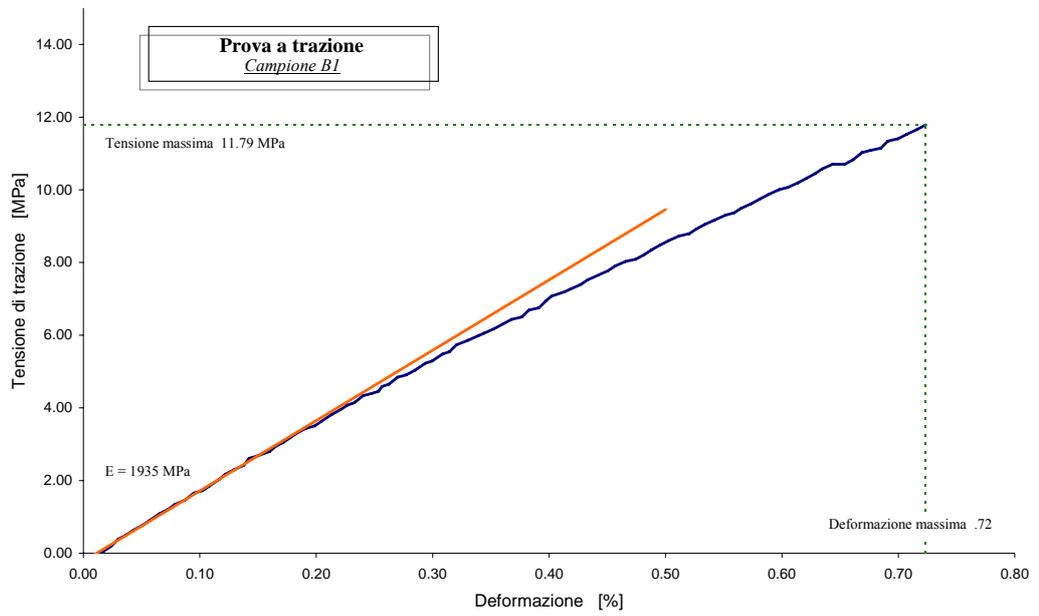


Figura 4.35 – Diagramma tensione/deformazione del campione B1

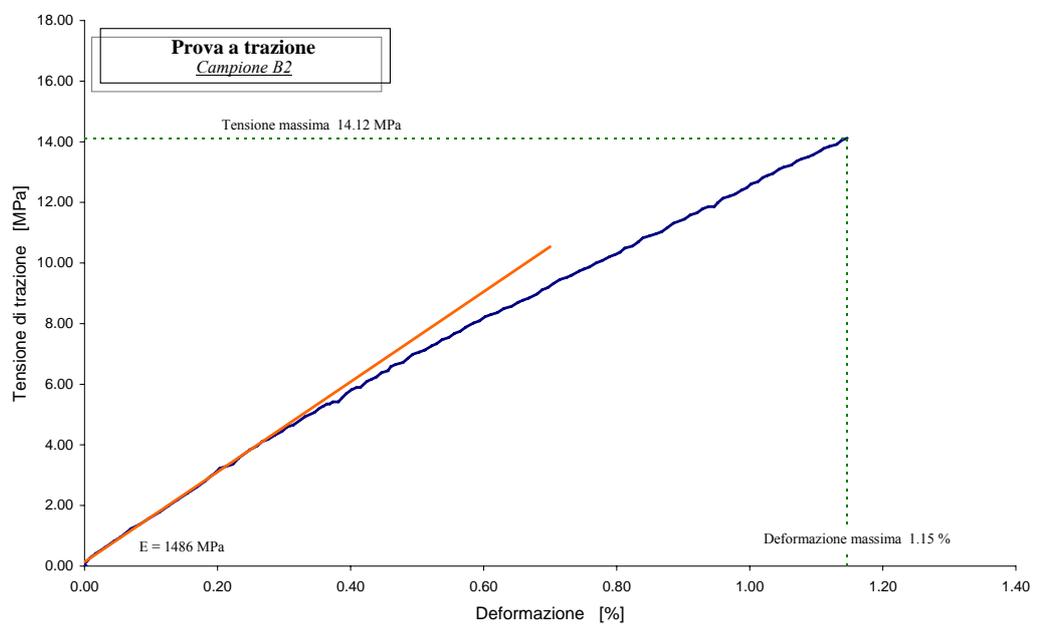


Figura 4.36 – Diagramma tensione/deformazione del campione B2

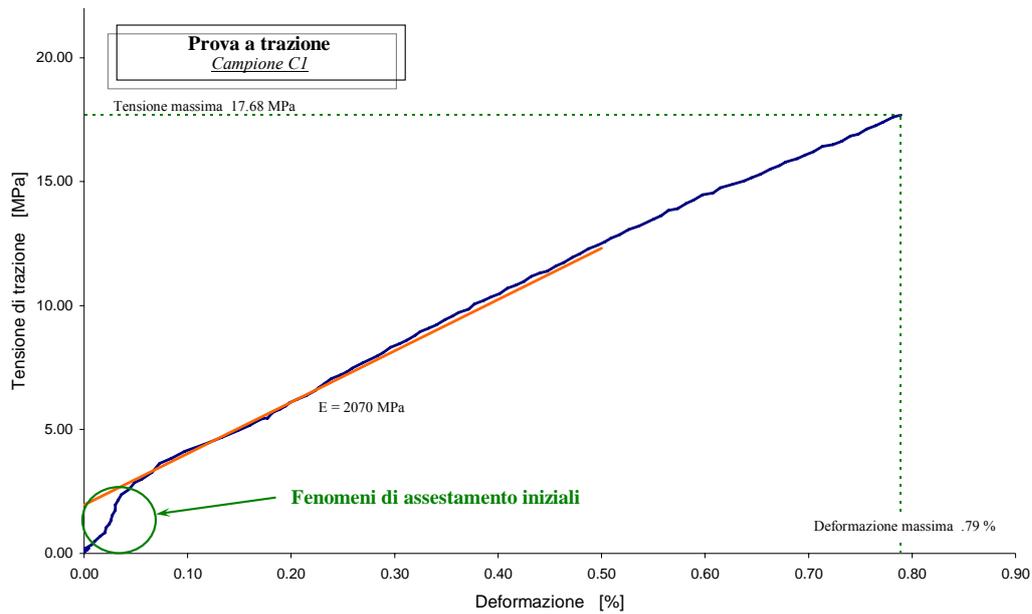


Figura 4.37 – Diagramma tensione/deformazione del campione C1

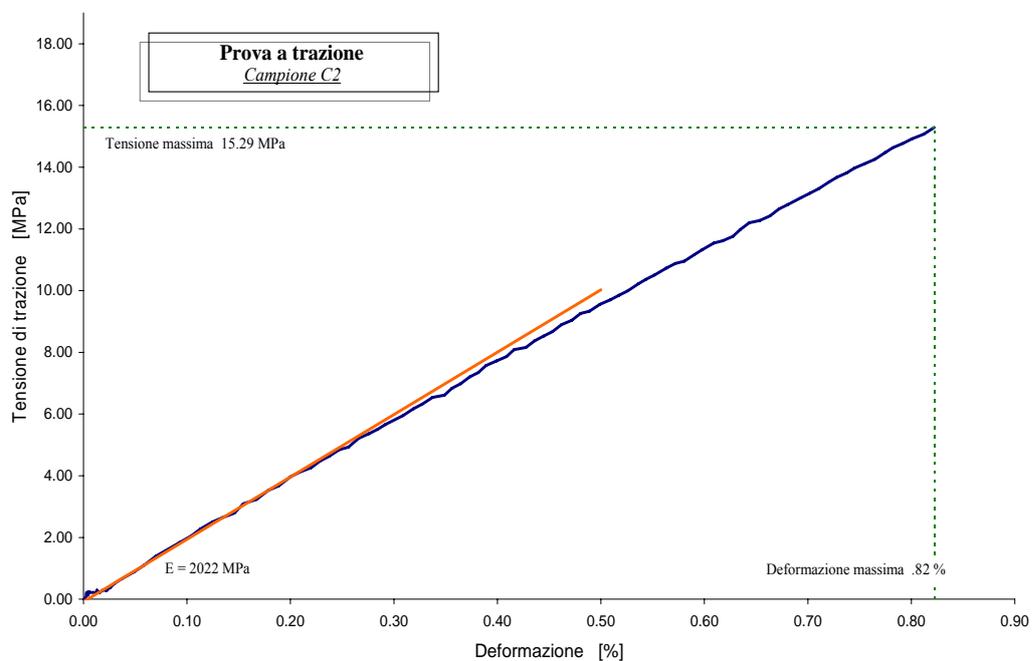


Figura 4.38 – Diagramma tensione/deformazione del campione C2

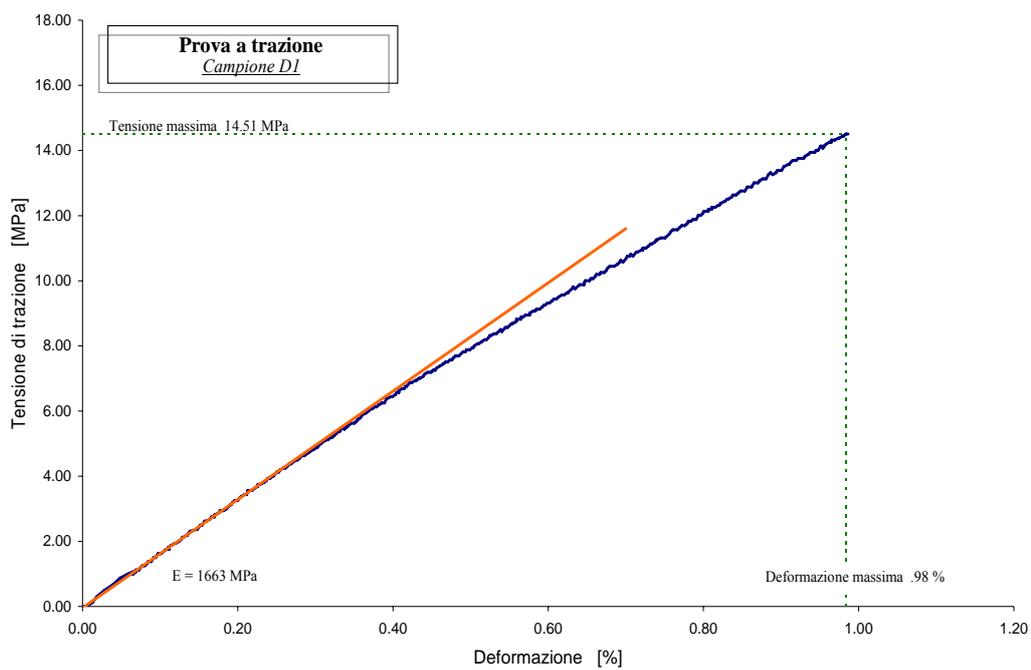


Figura 4.39 – Diagramma tensione/deformazione del campione D1

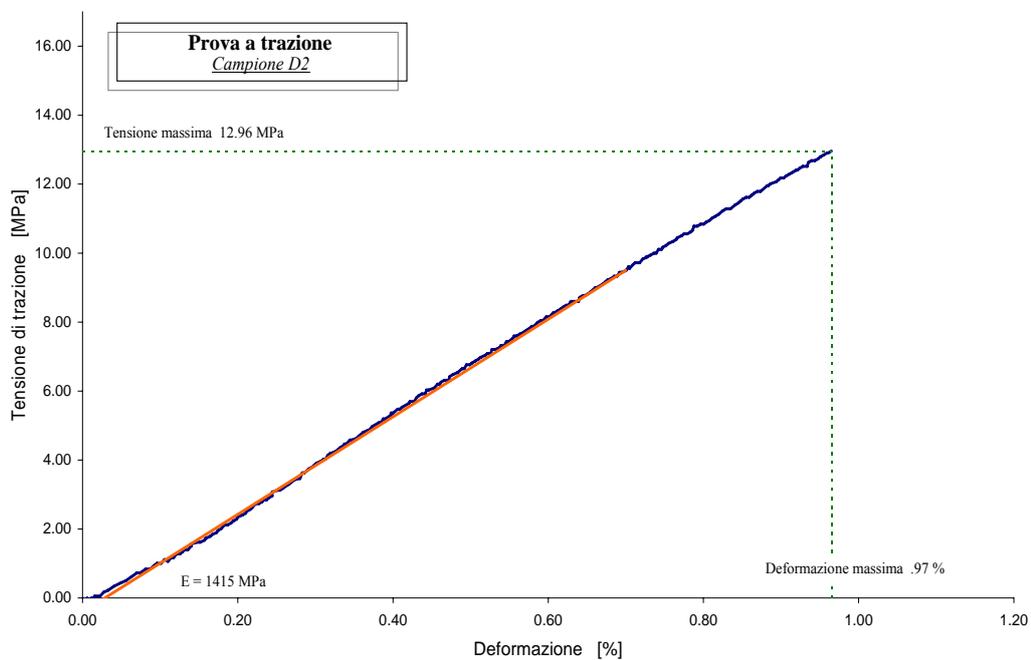


Figura 4.40 – Diagramma tensione/deformazione del campione D2

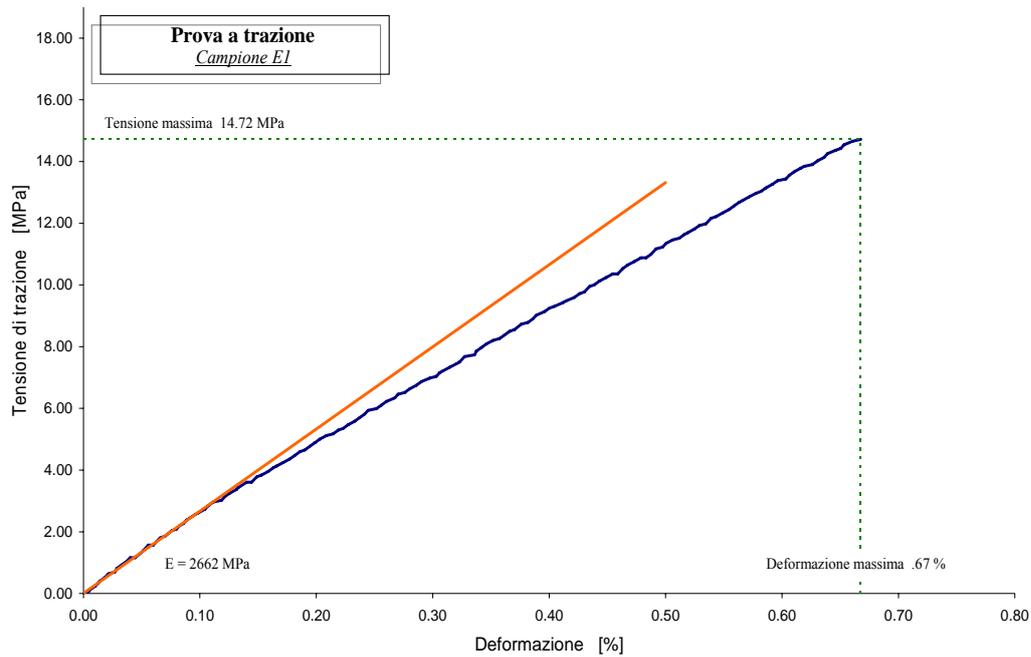


Figura 4.41 – Diagramma tensione/deformazione del campione E1

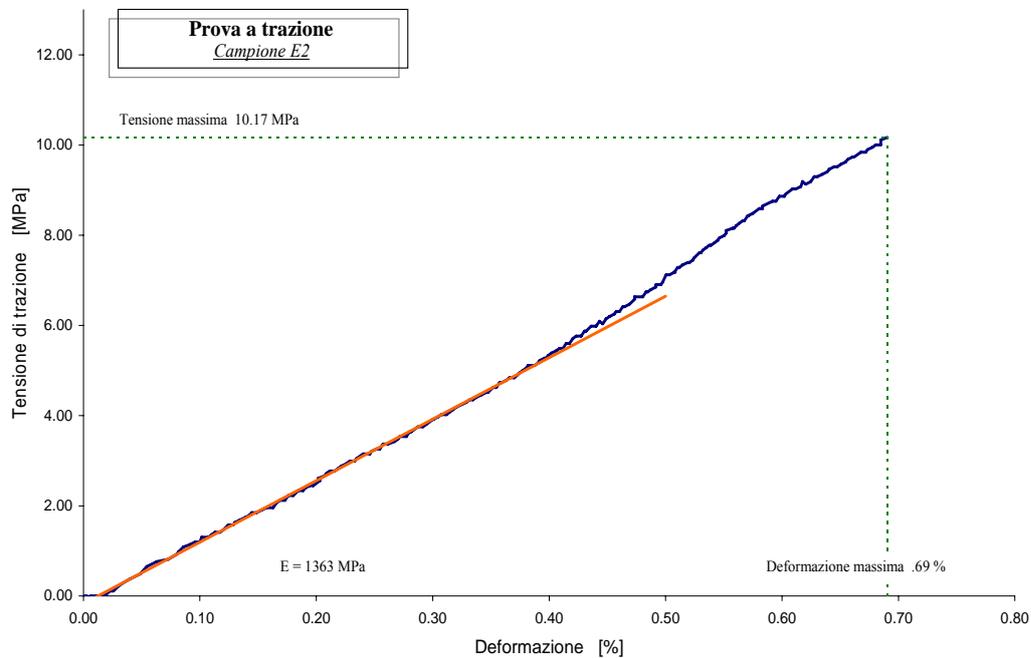


Figura 4.42 – Diagramma tensione/deformazione del campione E2

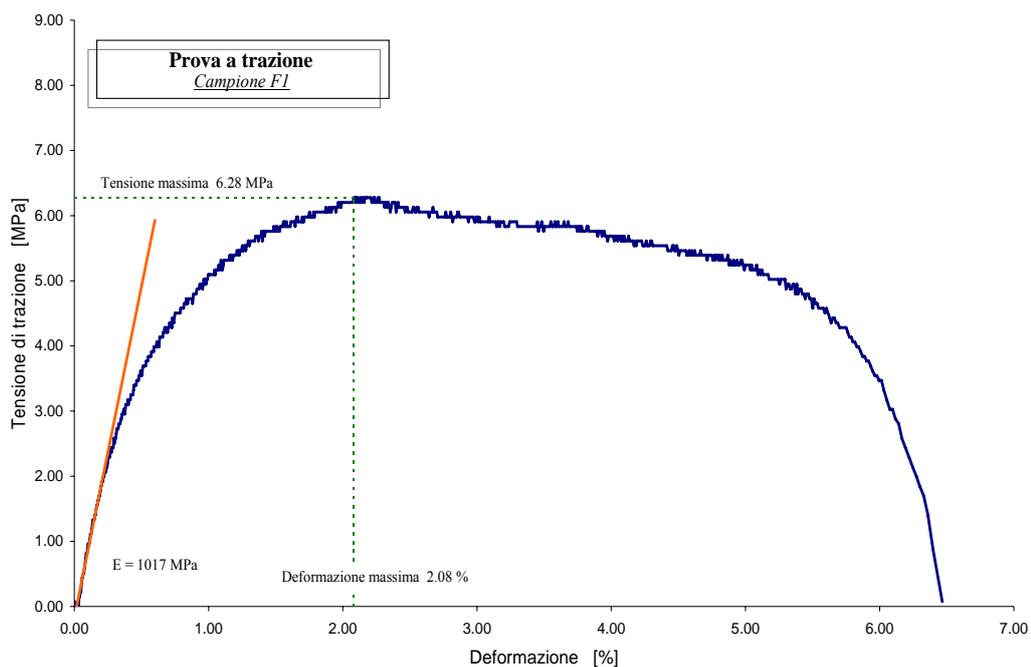


Figura 4.43 – Diagramma tensione/deformazione del campione F1

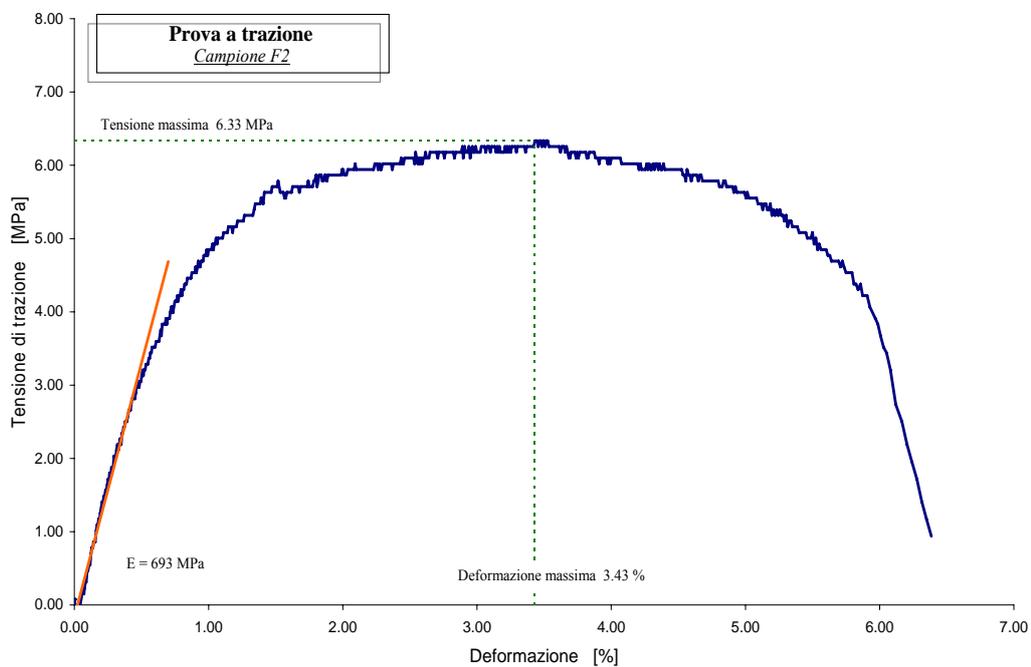


Figura 4.44 – Diagramma tensione/deformazione del campione F2

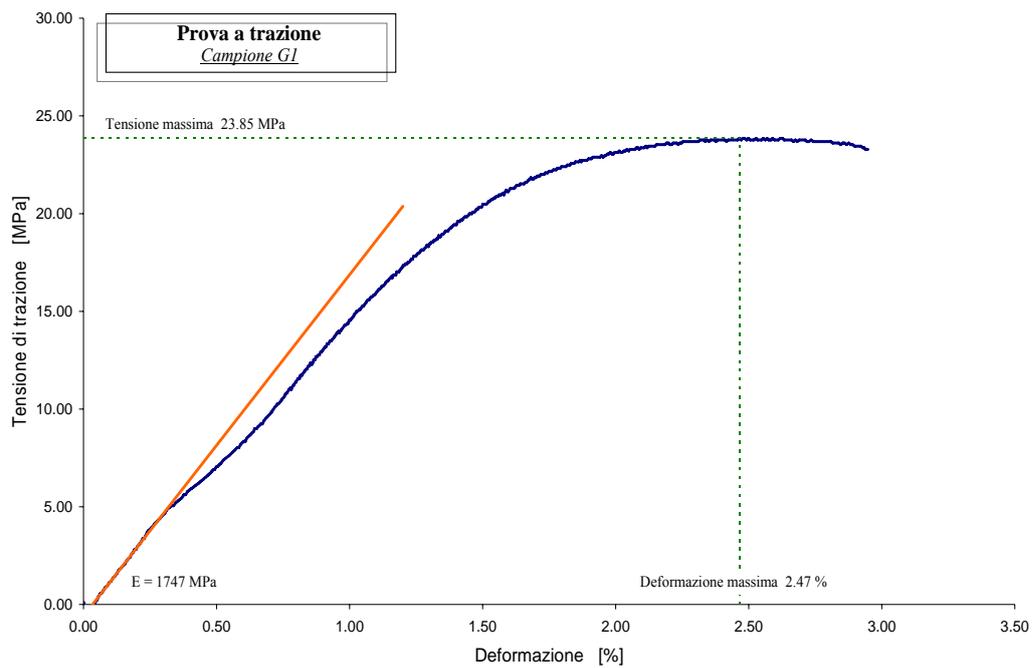


Figura 4.45 – Diagramma tensione/deformazione del campione G1

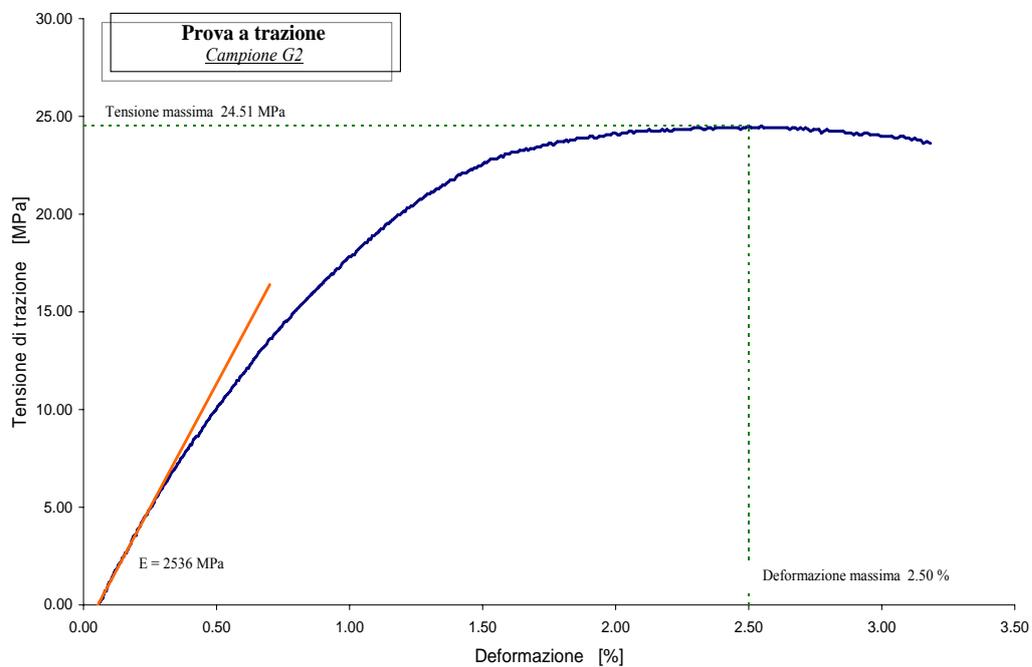


Figura 4.46 – Diagramma tensione/deformazione del campione G2

Nella Tabella 4.13 vengono riportati i valori rilevati e i relativi valori medi calcolati per ciascuna resina:

Campione	Dist. Coltelli (cm)	Modulo (Mpa)	Modulo medio (Mpa)	Tens. Rottura (Mpa)	Tens. Rottura media (Mpa)	Def. Rottura (%)	Def. Rottura media (%)
<u>B1</u>	2.70	1935	1711	11.79	12.96	0.72	0.94
<u>B2</u>	2.80	1486		14.12		1.15	
<u>C1</u>	2.80	2070	2046	17.68	16.49	0.79	0.81
<u>C2</u>	2.80	2022		15.29		0.82	
<u>D1</u>	2.80	1663	1539	15.51	14.24	0.98	0.98
<u>D2</u>	2.80	1415		12.96		0.97	
<u>E1</u>	2.80	2662	2013	14.72	12.45	0.67	0.68
<u>E2</u>	2.80	1363		10.17		0.69	
<u>F1</u>	2.80	1017	855	6.28	6.31	6.47	6.43
<u>F2</u>	2.80	693		6.33		6.38	
<u>G1</u>	2.60	1747	2142	23.85	24.18	2.95	3.07
<u>G2</u>	3.00	2536		24.51		3.18	

Tabella 4.13 – Caratteristiche delle resine valutate con le prove

Le prove eseguite su i due campioni della stessa resina hanno riportato valori delle caratteristiche meccaniche della resina abbastanza simili.

Analizzando i grafici è possibile individuare tre comportamenti differenti:

- Le resine B, C, D ed E hanno presentato un comportamento fragile, giungendo a rottura praticamente in campo elastico lineare. Queste resine hanno presentato valori di deformazione a rottura nell'ordine dell'1% e dei moduli elastici con valori compresi tra 1500 MPa e 2500 MPa. Le tensioni massime sopportabili dalle resine in questione presentano valori compresi tra 12 MPa e 17 MPa. Tutti i campioni si sono rotti in una sezione compresa nella lunghezza utile misurata dai coltelli. In Figura 4.47 è riportato un esempio del tipo di rottura che si è verificata nei campioni.

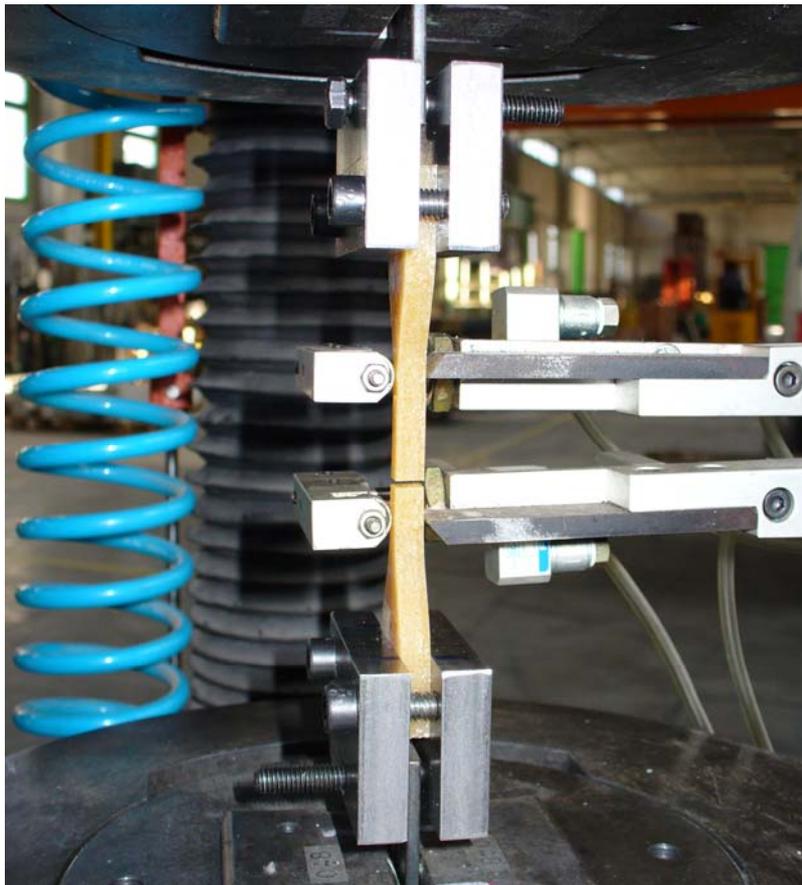


Figura 4.47 – Rottura tipica delle resine B, C, D ed E

- La resina F ha presentato invece un comportamento più tenace associato ad una tensione di rottura di circa 6 MPa che risulta notevolmente inferiore alle precedenti. Questa resina presenta un primo tratto con un comportamento associabile a quello elastico lineare, un secondo tratto plastico con ramo discendente che si protrae fino alla rottura presentando una tensione ultima prossima allo zero. Questo comportamento può essere ricondotto al tipo di rottura che si è manifestato. Le deformazioni che si sono registrate al momento della rottura sono state nell'ordine del 6,5%. In corrispondenza della tensione massima questa resina ha presentato una deformazione compresa tra il 2% e il 3,5%. In entrambi i campioni, nella sezione di mezzeria si è prima formato un leggero intaglio su un lato del campione e successivamente questa fessura si è propagata fino a giungere a rottura. Questo comportamento è evidenziato dalla sequenza riportata in Figura 4.48.

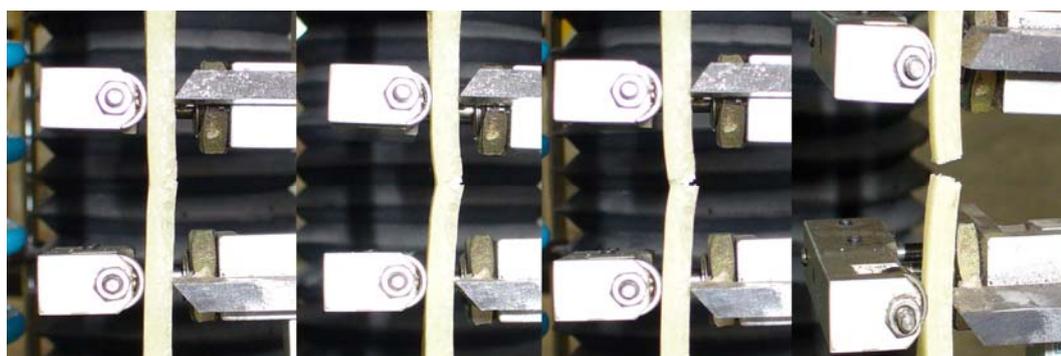


Figura 4.48 – Sequenza della rottura della resina F

- La resina G ha mostrato invece un comportamento quasi elasto-plastico. Si può distinguere infatti nei diagrammi un tratto assimilabile ad un tratto orizzontale. Questa resina presenta una tensione di rottura di gran lunga superiore a tutte le altre con valori prossimi ai 25 MPa.

Le deformazioni a rottura per questa resina si sono assestate su valori prossimi al 3%. La rottura dei campioni si è presentata istantaneamente interessando una sezione compresa nella lunghezza utile ricalcando la rottura illustrata precedentemente in Figura 4.47.

I valori medi di modulo, tensione di rottura e deformazione ultima delle resine ottenuti con le prove a trazione sono riportati graficamente nei grafici da Figura 4.49 a Figura 4.51.

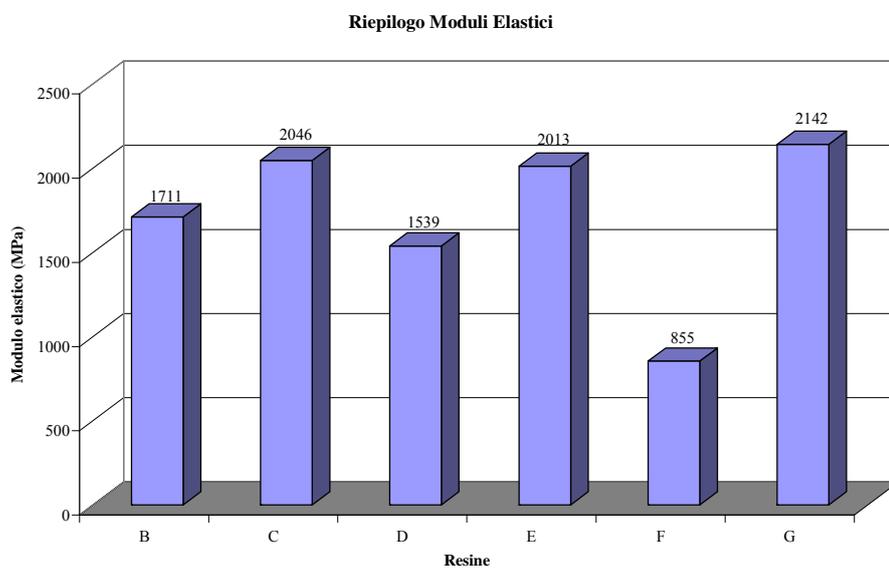


Figura 4.49 – Moduli elastici valutati con prova a trazione

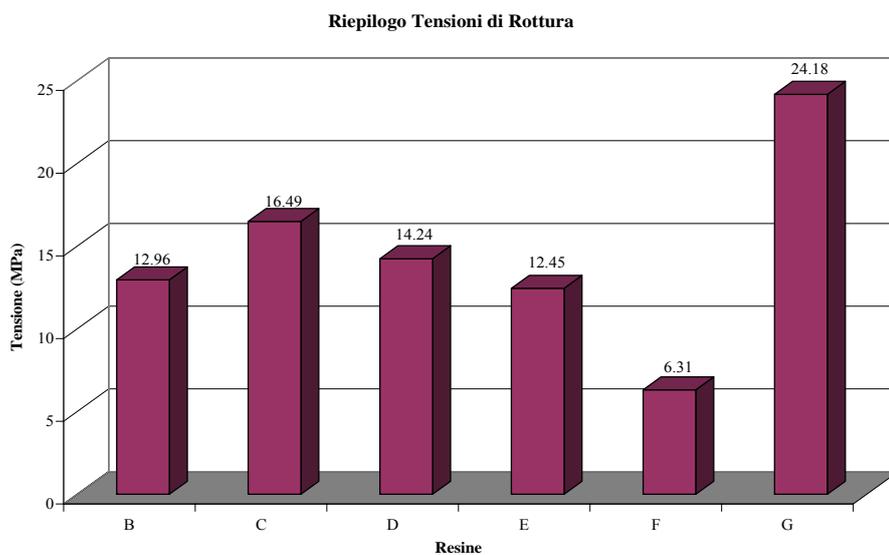


Figura 4.50 – Tensioni di rottura valutate con prova a trazione

Riepilogo Deformazioni Ultime

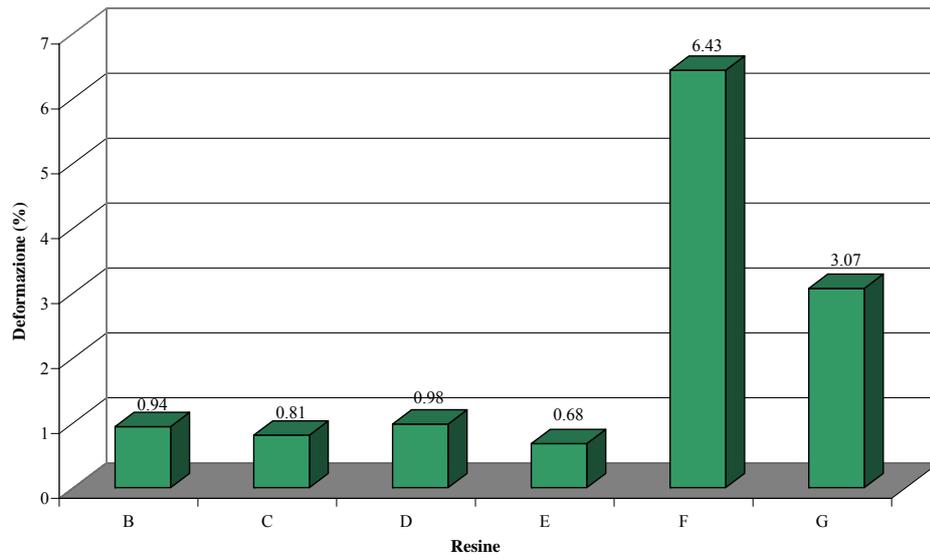


Figura 4.51 – Deformazioni ultime valutate con prova a trazione

5 Elaborazione dati e conclusioni

5.1 Elaborazione dati

Attraverso lo studio sperimentale si sono raccolte informazioni sulle caratteristiche meccaniche e sul comportamento termico delle resine analizzate. Per mezzo delle prove di tipo termico, si sono individuate le temperature di transizione vetrosa, mentre con le prove di caratterizzazione meccanica si sono ricercati i valori del modulo elastico, della tensione a rottura e della deformazione a rottura. Nelle pagine seguenti si cerca di analizzare criticamente i dati ricavati provando ad individuare delle correlazioni tra gli stessi che possano risultare significative.

5.1.1 Confronto tra prove HDT e DSC

Un aspetto che può assumere una notevole importanza è quello di valutare le differenze che si rilevano nei risultati ottenuti con prove di tipo HDT e di tipo DSC.

Le prove di tipo DSC valutano la temperatura di transizione vetrosa del polimero che segna il confine tra lo stato amorfo vetroso e lo stato amorfo “gommoso”, liquido molto rigido e caratterizzato da elevata viscosità [4]. Dal momento che, al raggiungimento della transizione vetrosa, le catene polimeriche acquistano la possibilità di scorrere le une sulle altre presentando un decadimento delle prestazioni meccaniche, si può affermare che la T_g e la HDT sono strettamente legate e dovrebbero presentare valori pressoché uguali.

In Tabella 5.1 si riportano i valori di temperatura rilevati con le diverse modalità di prova, mentre in Figura 5.1 si riportano gli stessi in forma grafica per un immediato confronto.

HDT a 1,82 MPa (°C)	HDT a 0,455 MPa (°C)	Tg tramite DSC (°C)
57.50	56.00	69.44
40.00	43.00	45.18
45.75	49.00	50.21
31.25	35.25	39.20
44.00	46.00	50.08
30.00	33.50	41.68
43.25	48.75	55.73
53.25	55.75	56.03

Tabella 5.1 – Valori delle temperature valutate con le diverse prove

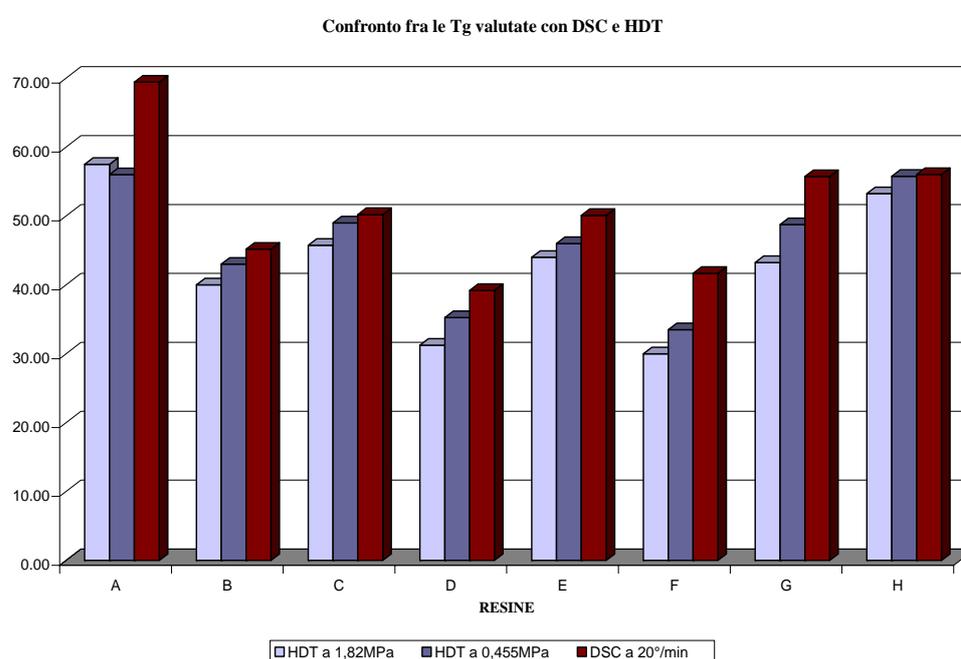


Figura 5.1 – Confronto fra i valori rilevati con prove diverse

Si può notare che i valori rilevati mediante prove di tipo HDT sono in media inferiori rispetto alle prove ottenute mediante calorimetria a scansione differenziale. I valori di temperatura rilevati dipendono infatti dal gradiente di temperatura con il quale viene effettuato il riscaldamento. Le prove HDT sono state eseguite, come indicato in normativa, ad una velocità pari a 2°C/min, mentre le prove DSC si sono effettuate ad una velocità di 20°C/min, e per questo motivo le prime presentano una temperatura di transizione inferiore alle seconde. Questo fenomeno si verifica anche eseguendo prove di tipo DSC a diverse velocità di riscaldamento: prove

eseguite a velocità più elevate presentano una miglior definizione della curva ma temperature di transizione vetrosa maggiori. Per le prove di tipo DSC, valori di velocità così modesti sono dovuti alle dimensioni del campione; essendo queste notevolmente più grandi di quelle dei campioni per la prova DSC, richiedono una velocità più bassa per poter considerare la temperatura all'interno di tutto il campione la più uniforme possibile.

Analizzando le sole prove HDT si può notare che le prove eseguite su campioni sollecitati con una tensione di 1,82 MPa hanno presentato valori di temperatura più bassi delle corrispondenti prove a 0,455 MPa. Questo comportamento è riconducibile proprio alle maggiori sollecitazioni cui sono sottoposti.

5.1.2 Correlazione tra prove termiche e meccaniche

Per avere una visione globale dell'effetto della temperatura sul comportamento della resina può risultare interessante valutare la presenza di una correlazione tra le caratteristiche meccaniche valutate con la prova a trazione e la temperatura di transizione vetrosa delle resine analizzate. A causa dei problemi di confezionamento dei provini per le prove a trazione delle resine A ed H, non è stato possibile considerarle in queste valutazioni. Si sono elaborati dei grafici che mettessero in correlazione rispettivamente la tensione di rottura, la deformazione ultima ed il modulo elastico della resina con la sua T_g .

In Tabella 5.2 sono riportate per ciascuna resina le caratteristiche meccaniche ricavate mediante prove a trazione e le temperature ottenute attraverso le prove di tipo termico.

Resina	Tensione a rottura (MPa)	Deformazione a rottura (%)	Modulo elastico (MPa)	HDT a 1,82 MPa (°C)	HDT a 0,455 MPa (°C)	Tg tramite DSC (°C)
A	--	--	--	57.50	56.00	69.44
B	12.96	0.94	1711	40.00	43.00	45.18
C	16.49	0.81	2349	45.75	49.00	50.21
D	14.24	0.98	1539	31.25	35.25	39.20
E	12.45	0.68	2013	44.00	46.00	50.08
F	6.31	6.43	855	30.00	33.50	41.68
G	24.18	3.07	2142	43.25	48.75	55.73
H	--	--	--	53.25	55.75	56.03

Tabella 5.2 – Riepilogo caratteristiche delle resine

Nei grafici riportati in Figura 5.2, in Figura 5.3, e in Figura 5.4, ognuna delle caratteristiche meccaniche sopra citate è stata messa in correlazione con le temperature ricavate dalla prova DSC e dalle prove HDT a 0,455 MPa e a 1,82 MPa.

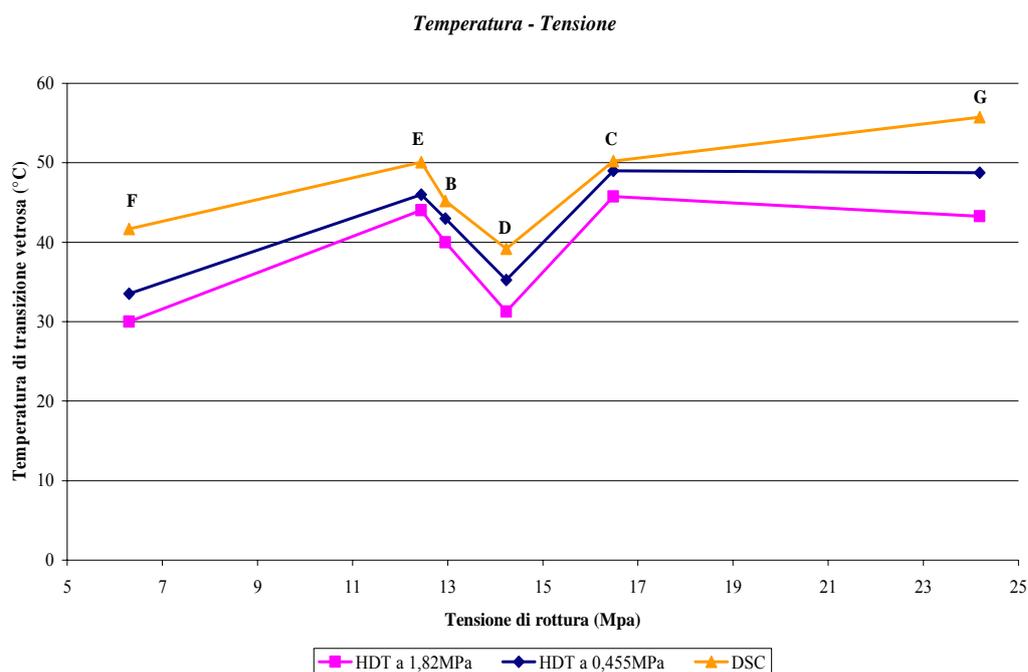


Figura 5.2 – Relazione tra tensione di rottura e temperatura di transizione vetrosa

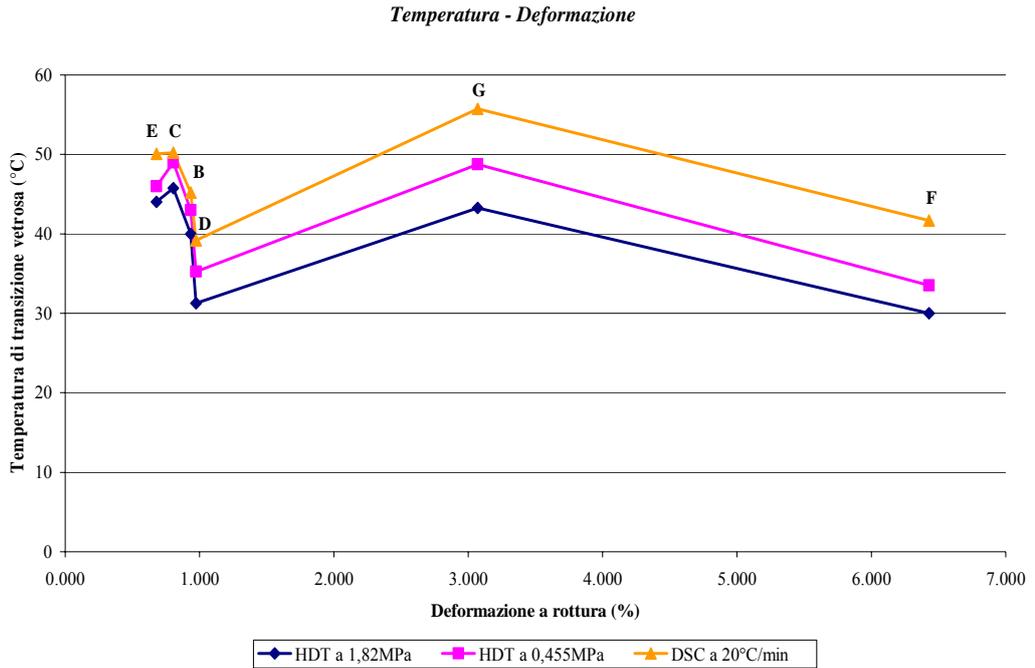


Figura 5.3 - Relazione tra deformazione a rottura e temperatura di transizione vetrosa

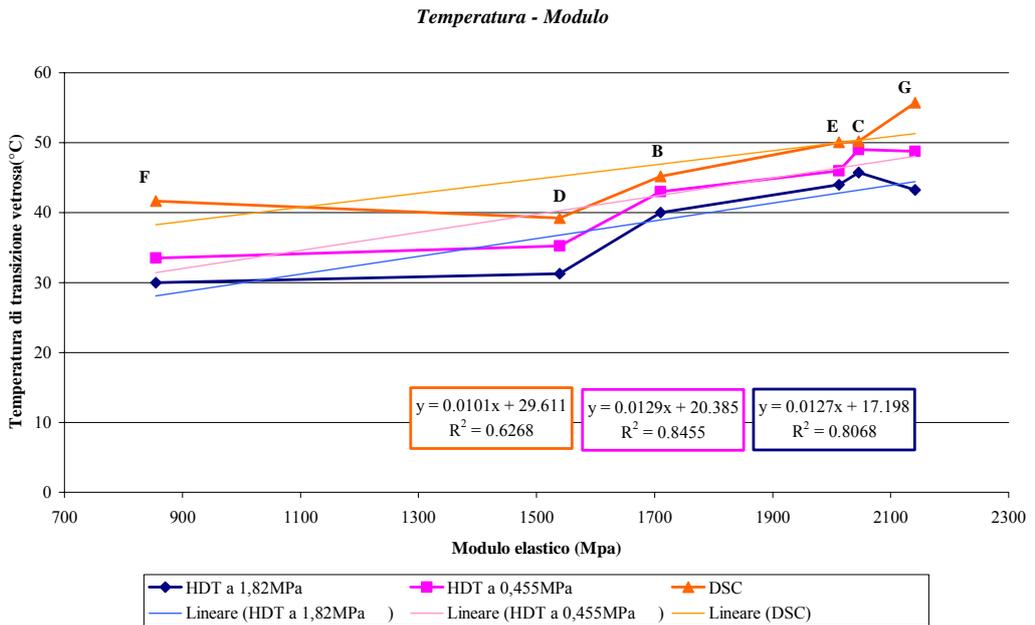


Figura 5.4 - Relazione tra modulo elastico e temperatura di transizione vetrosa

Si può notare che non sussiste alcuna relazione tra i valori rilevati della tensione a rottura e della temperatura di transizione vetrosa. Anche per i valori della deformazione ultima non è possibile identificare un legame con i rispettivi valori della T_g .

Risulta invece interessante notare come si possa identificare una certa relazione tra i valori del modulo elastico con quelli rilevati mediante le prove termiche. Le resine che presentano moduli elastici più elevati (C e G), presentano anche temperature di transizione vetrosa maggiori. Queste resine, relativamente alle prove HDT, sono quelle che hanno iniziato ad inflettersi solamente qualche grado prima della temperatura di transizione vetrosa. Un comportamento simile e più accentuato è stato presentato anche dalle resine A ed H, che hanno presentato le temperature di transizione vetrosa maggiori, delle quali non è stato possibile realizzare i campioni a trazione per l'eccessiva fragilità; risulta plausibile l'ipotesi che la fragilità mostrata da queste resine sia indice di valori del modulo elastico molto elevati.

Nel grafico di Figura 5.4 si è messo in evidenza il possibile legame tra modulo elastico e temperatura di transizione vetrosa tracciando delle linee di tendenza con funzione lineare con il metodo dei minimi quadrati. La scelta è ricaduta su una funzione lineare poiché è quella che meglio approssima la distribuzione dei punti come si può vedere in Figura 5.5 dove sono riportate le approssimazioni effettuate con polinomi di primo, secondo e terzo grado, con una funzione esponenziale, e con la funzione di potenza. Nel grafico vengono anche riportate le equazioni ed i valori di del coefficiente di determinazione R^2 che indicano la bontà dell'approssimazione. Non sono state considerate buone approssimazioni quelle fatte con funzioni polinomiali di grado superiore al primo in quanto, pur presentando un valore di R^2 maggiore presentano un andamento poco plausibile.

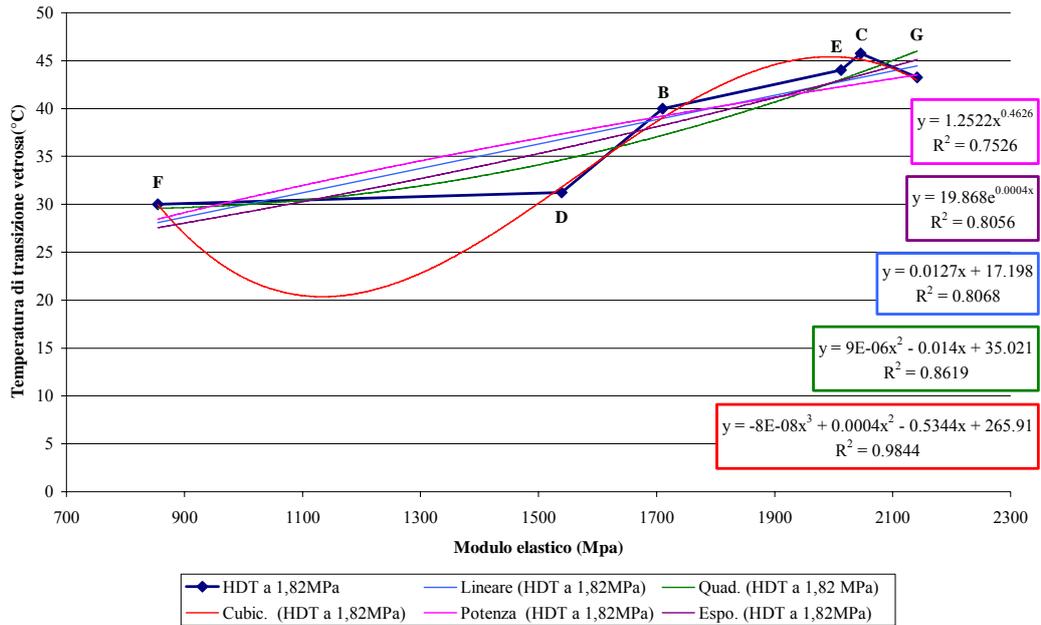


Figura 5.5 – Approssimazione del legame T_g /Modulo

Questa correlazione tra modulo elastico e temperatura di transizione vetrosa è riconducibile al fatto che una resina con modulo elastico più elevato è costituita da una serie di catene polimeriche che presentano una minore capacità di muoversi, questa proprietà denota un sistema maggiormente rigido e di conseguenza può indurre temperature di transizione vetrose più elevate. È infatti da ricordare che la temperatura di transizione vetrosa è identificata come quella temperatura alla quale le catene polimeriche acquistano una certa libertà di movimento facendo così passare la resina dallo stato solido amorfo allo stato fluido estremamente viscoso.

5.2 Conclusioni

Le applicazioni dei materiali compositi, in rapida espansione in questi anni, possono essere le più varie e di conseguenza anche gli ambienti dove essi sono applicati possono essere molto diversi gli uni dagli altri esponendo in questo modo il materiale composito a temperature differenti.

Dai risultati di questo studio sperimentale, in particolar modo da quelli delle prove per la valutazione della Heat Deflection Temperature, è evidente che la temperatura influenza in maniera non trascurabile il comportamento delle resine utilizzate per l'applicazione dei rinforzi in FRP.

I dati rilevati mostrano come la temperatura possa indurre deformazioni notevoli nelle resine sollecitate da una modesta tensione (circa il 3,5% della loro tensione di rottura). Il fatto che tale variazione delle caratteristiche meccaniche possa avvenire, per determinate resine, ad una temperatura di circa 30°C, temperatura comunemente raggiunta durante i caldi giorni estivi, è un altro elemento che non può essere trascurato nella valutazione dei risultati sperimentali.

Risulta ragionevole pensare che anche il materiale composito nel suo complesso possa mostrare un comportamento variabile in base alla temperatura e quindi presentare delle caratteristiche meccaniche che diminuiscono al crescere dell'esposizione al calore.

In questo senso può risultare interessante analizzare i risultati di un'analisi volta allo studio degli effetti della temperatura su dei travetti in calcestruzzo rinforzati mediante l'applicazione di materiali compositi [Mantegazza]. Questi risultati, riportati in Figura 5.6, mostrano che, al crescere della temperatura, la sovrarresistenza esercitata dal composito cala fino al punto di annullarsi. Va ricordato però che non si conoscono i dettagli di queste prove; risultano pertanto ignote le dimensioni dei campioni e dei rinforzi utilizzati, il tipo di rinforzo (tessuto o lamina), le

frazioni volumetriche di fibra e di resina, le caratteristiche meccaniche e chimiche della resina, e la sua temperatura di transizione vetrosa. La variabilità di tutti questi parametri può indurre sensibili cambiamenti nel comportamento del materiale composito.

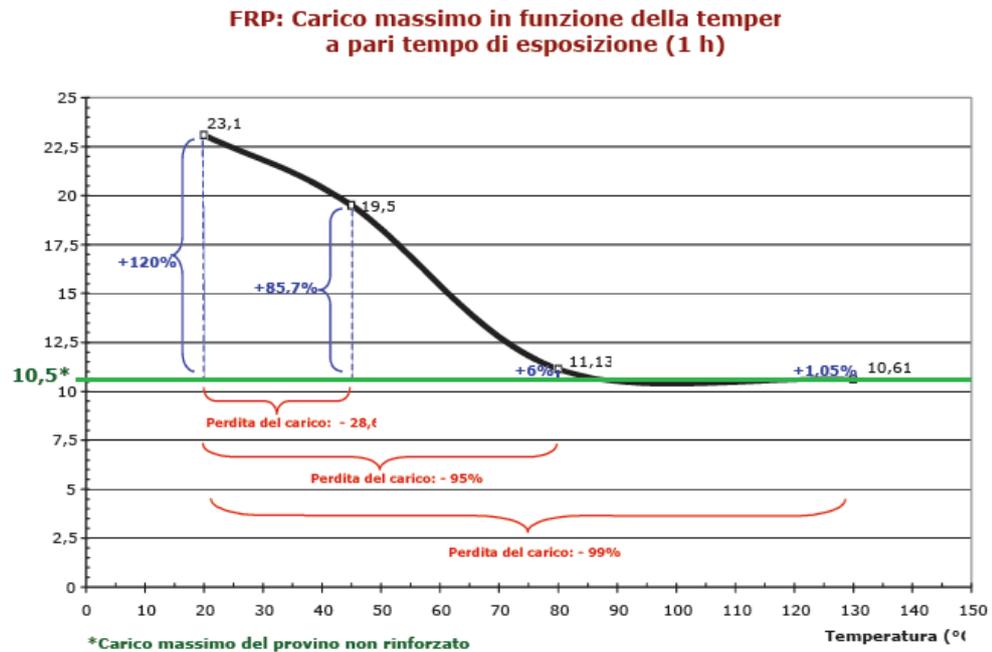


Figura 5.6 – Resistenza di una trave rinforzata mediante FRP in funzione della temperatura

Questi risultati potrebbero portare alla conclusione che i materiali compositi non siano dei materiali affidabili da utilizzare per il rinforzo delle strutture proprio in relazione alla scarsa resistenza che offrono le resine che li compongono in caso di temperature elevate.

Prima però di trarre delle conclusioni vanno ricordati alcuni aspetti importanti sulle metodologie di prova e sulle caratteristiche fisiche dei materiali compositi.

Va ricordato, anzitutto, che lo studio sperimentale è stato svolto su campioni di sola resina, cosa che non rispecchia le situazioni reali delle applicazioni in situ in quanto in fase progettuale si accoppia sempre la resina con fibre di rinforzo si cerca di distribuire quanto più uniformemente possibile le fibre

all'interno del composito. L'aggiunta della fase fibrosa alla resina può generare un composito che presenta una suscettibilità alla temperatura notevolmente meno pronunciata.

Un altro aspetto fondamentale da tenere in considerazione per la valutazione del comportamento degli FRP in relazione alla temperatura è lo stato di sollecitazione cui il materiale composito è sottoposto quando questo è applicato come rinforzo strutturale. Infatti, quando il materiale composito è applicato in funzione di rinforzo si possono individuare due diversi livelli di influenza delle proprietà della resina nel comportamento del composito. Il primo è quello che intende la resina come componente del rinforzo che lavora sostanzialmente a trazione, mentre il secondo è quello che vede la resina sollecitata a taglio nella trasmissione delle sollecitazioni tra rinforzo e supporto.

Relativamente al primo punto, va ricordato che i materiali compositi quando vengono utilizzati come rinforzi, sia nel caso che vengano applicati su travi o solai per aumentarne la resistenza a flessione, sia che vengano utilizzati per aumentare la resistenza a taglio e sia che vengano usati per fasciare dei pilastri col fine di aumentarne la capacità portante, lavorano esclusivamente a trazione. In uno stato di sollecitazione di trazione la resina ha sostanzialmente il compito di dare forma al materiale, di proteggere le fibre, di distribuire il più uniformemente possibile le tensioni tra esse e di impedire, in caso di rottura di qualche fibra, la propagazione del difetto a quelle adiacenti. Alle fibre sono invece dovute le principali caratteristiche meccaniche del materiale composito finale. Se il materiale fosse sollecitato a compressione o a flessione sarebbe maggiormente influenzato dal comportamento della resina e dalla sua suscettibilità alle temperature.

Per quanto concerne il secondo punto, la resina svolge il ruolo di trasmettere le tensioni tangenziali che si sviluppano all'interfaccia tra materiale composito e supporto il cui andamento viene riportato in Figura 5.7. Il diagramma riportato evidenzia una

concentrazione di tensioni alle estremità dell'FRP o in corrispondenza di eventuali fessure.

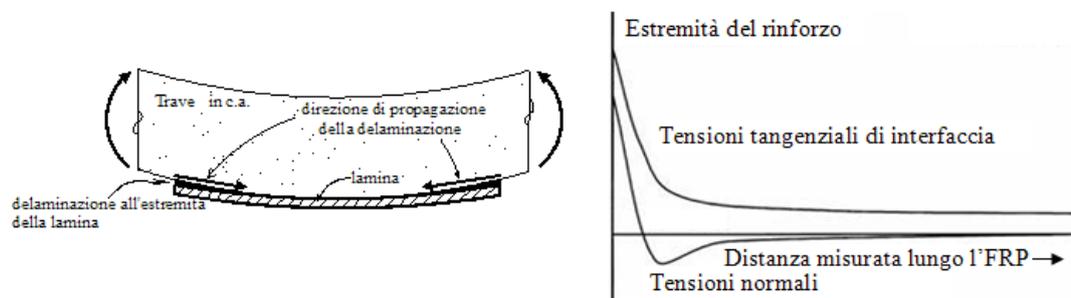


Figura 5.7 – Andamento delle tensioni tangenziali all'interfaccia supporto-FRP

Un ipotesi che può essere formulata relativamente all'influenza della temperatura sul comportamento della resina di interfaccia è che la temperatura possa ridurre le tensioni tangenziali massime trasmissibili all'interfaccia supporto-composito rendendo meno pronunciato il picco delle tensioni tangenziali.

Questa ipotesi deve essere però validata attraverso l'esecuzione di una campagna di prove sperimentali su provini di materiale composito e su elementi strutturali rinforzati mediante FRP per valutare la reale influenza della temperatura sul materiale composito nel suo complesso e sul legame di interfaccia supporto-composito.

Una precauzione che il progettista può adottare per considerare in parte gli effetti della temperatura potrebbe essere quella di non considerare il contributo della resina al momento di valutare la tensione massima alla quale il rinforzo può lavorare senza presentare problemi di delaminazione di estremità o intermedia:

$$(5.2.1) \quad f_{fd} = \frac{1}{\gamma_{f,d} \cdot \sqrt{\gamma_c}} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot E_{FRP} \cdot \Gamma_{Fk}}{t_f}}$$

$$(5.2.2) \quad f_{fdd,2} = 3 \cdot f_{fdd}$$

Dove E_{FRP} rappresenta il modulo elastico del materiale composito.

Inoltre è da tenere in considerazione che, nello studio sperimentale di questa tesi, la resina è stata utilizzata in dimensioni che ben si differenziano da quelle in cui è possibile trovarla in situ. È infatti improbabile isolare da un composito in situ una porzione di sola resina avente le dimensioni dei campioni testati in laboratorio.

Considerando lo stato di sollecitazione e le proporzioni fra le frazioni volumetriche che solitamente si utilizzano per i rinforzi si può valutare attraverso le relazioni della *Teoria delle miscele* illustrate nel primo capitolo come può variare la rigidezza del composito in funzione del calo di rigidezza della resina dovuto alla temperatura.

Si riporta di seguito un esempio numerico che vuole analizzare le caratteristiche del composito partendo dalle caratteristiche dei componenti, sia considerando il contributo della resina (caso che rispecchia l'utilizzo a temperatura ambiente), sia non considerandolo (condizione che si può avvicinare ad una situazione di materiale composito esposto a temperature elevate).

Si possono assumere i seguenti valori:

$$E_m = 2,8GPa$$

$$E_f = 240GPa$$

$$f_m = 45MPa$$

$$f_f = 3400MPa$$

$$\varepsilon_{mu} = \frac{f_m}{E_m} = 1,61\%$$

$$\varepsilon_{fu} = 1,4\%$$

$$V_m = 0,4$$

$$V_f = 0,6$$

Si noti che siamo nel caso in cui $\varepsilon_{fu} \leq \varepsilon_{mu}$ e quindi le caratteristiche meccaniche del composito possono essere ricavate a partire dalle caratteristiche dei costituenti mediante le relazioni (1.3.6) e (1.3.8) qui riportate per comodità:

$$(5.2.3) \quad E_c = E_f * \frac{A_f}{A_c} + E_m * \frac{A_m}{A_c} = E_f * V_f + E_m * V_m$$

$$(5.2.4) \quad f_c = f_f * V_f + \sigma_m(\varepsilon_{fu}) * V_m$$

Nel caso venga considerato il contributo della resina, le caratteristiche del composito assumono i seguenti valori:

$$E_c = 240GPa * 0,6 + 2,8GPa * 0,4 = 145,12GPa$$

$$f_c = 3400MPa * 0,6 + 39,2MPa * 0,4 = 2056MPa$$

Nel caso di composito esposto ad alta temperatura, non considerare il contributo della resina nella valutazione delle caratteristiche meccaniche del composito può essere una precauzione in fase progettuale che tenga in parte in considerazione il decadimento prestazionale della resina dovuto alla temperatura. In questo caso le caratteristiche del composito assumono i seguenti valori:

$$E_c = 240GPa * 0,6 = 144GPa$$

$$f_c = 3400MPa * 0,6 = 2040MPa$$

Si può notare che le caratteristiche del composito subiscono una lieve diminuzione, questo è dovuto al piccolo contributo che esplica la resina nel comportamento a trazione del composito.

In ogni caso le istruzioni contenute al punto 4 del paragrafo 3.5.1 del documento DT 200/2004 del CNR indicano di scegliere il sistema in modo che la temperatura di transizione vetrosa della resina sia sempre più elevata della temperatura massima alla quale opererà il componente o la struttura. In questo senso risulta fondamentale per il progettista conoscere oltre alle caratteristiche meccaniche di fibra e matrice anche la T_g della resina che si intende utilizzare.

Bibliografia

- [Di Tommaso, 2002] A Di Tommaso, *Compositi FRP vol 1 Elementi Generali*, NCT Global Media srl, Perugia, 2002.
- [Caligiana, 2002] G. Caligiana, F. Cesari, *I materiali compositi*, Pitagora Editrice, Bologna, 2002.
- [Lee et al., 1995] T.H. Lee, F.Y.C. Boey & K.A. Khor, *On the determination o polymer crystallinity for a thermoplastic pps composite by a thermal analisis*, Computer Science and Technology 53 (1995) 259-274.
- [Pascale, 2006] G. Pascale, *I materiali compositi fibrosi a matrice polimerica*, Lucidi di lezione del corso “Meccanica dei Materiali Innovativi”, Bologna, 2006.
- [Di Tommaso, 2007] A Di Tommaso, *Materiali Compositi FRCM vs FRP*, Lucidi di lezione del corso “Meccanica dei Materiali Innovativi”, Bologna, 2007.
- [Mantegazza] G. Mantegazza, *RUREDIL X-Mesh Gold*, Presentazione Powerpoint del materiale X-Mesh.

- [Borri et al., 2001] A. Borri M. Corradi, *FRP: Fiber Reinforced Polymers: I materiali innovativi nell'edilizia e nel restauro*, Recupero e Conservazione, editrice De Lettera, n.42, 11-12, novembre-dicembre 2001, anno VII, Milano, 50-56
- [@1] www.technica.net.
- [@2] <http://www.pslc.ws/italian/>.
- [@3] <http://www.psrc.usm.edu/italian/>.
- [@4] <http://it.wikipedia.org/wiki/>.
- [@5] http://www.policeone.com/...BodyArmor/MehlerZylon_DSM.pdf
- [CNR-DT 200/2004] *Istruzioni per la Progettazione, L'esecuzione ed il Controllo di Interventi di Consolidamento Statico mediante l'utilizzo di Compositi Fibrorinforzati*, CNR-DT 200/2004.
- [ASTM D638] *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic*, STD ASTM D638-03.
- [ASTM D648] *Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastic Under Flexural Load*, STD ASTM D648-04.

- [ASTM D1356] *Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Differential Scanning Calorimetry, STD ASTM D1356-03.*
- [ASTM D1640] *Standard Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by Dynamic Mechanical Analysis, STD ASTM D1640-04.*
- [ASTM E2092] *Standard Test Method for Distortion Temperature in Three Point Bending by Thermomechanical Analysis, STD ASTM E2092-04.*
- [ASTM D2990] *Standard Test Method for Tensile, Compressive and Flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics, STD ASTM D2990-01.*
- [ASTM D3418] *Standard Test Method for Transition Temperature of Polymers By Differential Scanning Calorimetry, STD ASTM D3418-03.*
- [ASTM D3868] *Standard Terminology for Composite Materials, STD ASTM D3868.*
- [ASTM D4065] *Standard Practice for Plastic: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report Procedure, STD ASTM D4065-01.*

[ASTM D4092]

*Standard Terminology: Plastic:
Dynamic Mechanical Properties, STD
ASTM D4092-01.*

Ringraziamenti

I miei più sinceri ringraziamenti vanno in primo luogo al Prof. Giovanni Pascale per avermi consentito di approfondire un argomento che ha suscitato in me particolare interesse, seguendomi costantemente; a Roberto Carli che, con molta disponibilità, si è prodigato per supportarmi nell'esecuzione delle prove sperimentali e per dispensarmi saggi consigli; alla Prof.ssa Maria Chiara Bignozzi per la disponibilità e le indispensabili delucidazioni in ambito chimico; al Prof. Lino Credali per i preziosi spunti di riflessione forniti.

Un ringraziamento particolare ai tecnici del Laboratorio Resistenza Materiali Davide Betti e Gregorio Bartolotta e a Baldassarre Lucchese e Paolo Costa del Laboratorio di Chimica Applicata e Scienza dei Materiali che, con il loro supporto e le loro conoscenze tecniche, mi hanno aiutato nello svolgimento della parte sperimentale.

Un grazie di cuore ai miei genitori, costanti punti di riferimento, per avermi aiutato a raggiungere questo importante traguardo appoggiando le mie scelte e supportandomi nei momenti difficili.

Un pensiero speciale va a Marco, Claudio, Kobe e agli altri del gruppo, amici sinceri su cui ho sempre potuto contare e con i quali ho passato momenti unici; a Federico, Lorenzo, Salvatore, Silvia e Simonetta per aver colorato le mie giornate a Bologna e reso in questo modo il mio percorso di studi meno faticoso.

Un abbraccio affettuoso va ad Alessia che, con pazienza, ha saputo, sostenendomi nei momenti più duri, starmi accanto condividendo con me ogni istante.