

SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Tesi di laurea sperimentale

**SVILUPPO DI NUOVE FORMULAZIONI DI RESINE *FAST CURING*
E OTTIMIZZAZIONE DEI RELATIVI PROCESSI DI
IMPREGNAZIONE E DI CURA INDUSTRIALE DI PREPREGS**

CANDIDATO

Visani Giacomo

RELATORE

Prof. Loris Giorgini

CORRELATORE

Dott. Laura Mazzocchetti

Dott. Stefano Merighi

Anno Accademico 2016-2017

Sommario

Capitolo 1. INTRODUZIONE	1
1.1. Materiali compositi	1
1.2. Matrici inorganiche.....	2
1.3. Matrici polimeriche.....	3
1.3.1. Resine epossidiche	4
1.3.1.1. Prepolimeri bifunzionali	5
1.3.1.2. Prepolimeri multifunzionali.....	6
1.3.1.3. Sistemi reticolanti	7
1.3.2. Processo di reticolazione di una resina termoindurente	10
1.3.3. Cinetica di reticolazione di una resina epossidica	11
1.4. Tipologie di rinforzo	12
1.4.1. Rinforzo fibroso	13
1.4.1.1. Fibre di carbonio.....	15
1.5. Tecniche di formatura di materiali compositi.....	17
1.5.1. Resin transfer molding (RTM)	18
1.5.2. Poltrusione	19
1.5.3. Filament winding	20
1.5.4. Ciclo di cura in autoclave	21
1.6. Formatura di materiali compositi attraverso laminazione a partire da prepregs	23
1.6.1. Processi di produzione di prepregs a matrice termoindurente	24
1.6.2. Importanza della sequenza di laminazione.....	27
1.6.3. Formatura con sacco a vuoto	28
1.6.4. Formatura attraverso avvolgimento (<i>wrapping</i>)	29
1.6.5. Processo di cura in autoclave di un laminato	30
1.7. Applicazioni	32
Capitolo 2 - SCOPO DELLA TESI	33
Capitolo 3 - RISULTATI E DISCUSSIONE	36
3.1. Processo di selezione della nuova formulazione <i>fast curing</i>	36

3.1.1. Studio del comportamento del formulato industriale Resina R	36
3.1.2. Studio del comportamento di formulati contenenti l'Indurente A2 e selezione del formulato ottimale	42
3.2. Industrializzazione processo di impregnazione a solvente	47
3.2.1. Studio della reticolazione del Formulato A2 5% e della Resina R durante il processo di impregnazione	47
3.2.2. Studio delle caratteristiche e dei parametri di reticolazione del prepreg costituito dalla Resina R	50
3.2.3. Verifica delle caratteristiche e dei parametri di reticolazione del prepreg costituito dal Formulato A2 5%.....	55
3.2.4. Confronto delle caratteristiche e dei parametri di reticolazione tra il nuovo Prepreg A2 5% ed il Prepreg R di riferimento	61
3.2.5. Confronto tra le proprietà meccaniche di provini tubolari cilindrici prodotti per laminazione a partire dal Prepreg A2 5% e dal Prepreg R di riferimento	65
3.2.6. Ottimizzazione dei processi di cura industriali per il Prepreg A2 5% in funzione dei risultati ottenuti	67
Capitolo 4 - CONCLUSIONI	70
Capitolo 5 - PARTE SPERIMENTALE	72
5.1. Reagenti e materiali	72
5.2. Strumenti e metodi	72
5.2.1. Analisi calorimetriche DSC.....	72
5.2.2. Analisi termogravimetriche TGA.....	73
5.2.3. Prove di compressione	73
5.3. Preparazione formulati	73
5.3.1. Preparazione formulato industriale Resina R	73
5.3.2. Preparazione formulati a base dell'Indurente A2.....	74
5.4. Produzione industriale dei prepregs unidirezionali utilizzando il Formulato A2 5%	75
5.5. Produzione dei provini tubolari composti dal Prepreg A2 5% e dal Prepreg R	76
Capitolo 6 - BIBLIOGRAFIA	77

1. Introduzione

1.1. Materiali compositi

I materiali compositi sono materiali costituiti da due o più fasi, separate da un'interfaccia ben definita, che possiedono la prerogativa di avere caratteristiche, in particolar modo meccaniche, migliori rispetto a quelle dei singoli materiali costituenti [1]. L'utilizzo di materiali compositi ha origini molto antiche: i primi riscontri storici risalgono all'Antico Egitto, quando si miscelevano fango e paglia al fine di ottenere mattoni più resistenti e meno fragili [2]. Tuttavia le prime applicazioni industriali moderne si ebbero solamente durante la seconda guerra mondiale in ambito militare. Successivamente lo sviluppo delle tecnologie nei processi di produzione e la seguente diminuzione dei prezzi hanno esteso il loro campo di applicazione in molti altri settori industriali, tra cui quello navale, aeronautico, aerospaziale, automobilistico, sportivo ed edilizio.

Generalmente i materiali compositi sono costituiti da una matrice continua e da una fase discontinua, rappresentata dall'agente di rinforzo; una terza fase è da individuare all'interfaccia tra il rinforzo e la matrice (Figura 1.1).

- La **matrice** è la fase continua che incapsula l'agente rinforzante, lo protegge soprattutto da fenomeni degradativi e di usura, e permette la trasmissione uniforme degli sforzi [3]. Inoltre essa determina la forma finale del manufatto, nonché la temperatura di utilizzo del composito e le sue modalità di lavorazione.
- Il **rinforzo** ha lo scopo di assorbire gli sforzi applicati al manufatto, evitando la formazione e la propagazione di cricche nella matrice [3].
- L'**interfase**, seppur rappresenta una frazione molto ridotta del composito, gioca un ruolo molto importante per quanto riguarda le proprietà finali del prodotto. Affinché si concretizzi l'efficacia del rinforzo è infatti necessaria una buona adesione tra agente rinforzante e matrice, in modo da evitare il distacco rinforzo-matrice, cioè il fallimento del composito.

Le proprietà del composito dipendono dalla natura e dalle caratteristiche dei singoli costituenti, dalla geometria del sistema e dalla distribuzione delle fasi.

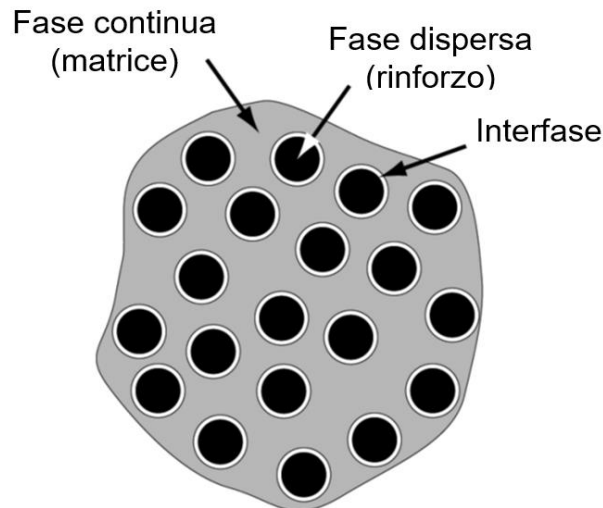


Figura 1.1 Diverse fasi di un materiale composito

I materiali compositi si possono classificare a seconda della natura della matrice utilizzata: si distinguono, infatti, compositi metallici, compositi ceramici e compositi polimerici. Alternativamente si possono distinguere in funzione della morfologia del rinforzo: compositi particellari, compositi rinforzati con fibre lunghe (compositi continui) o corte (compositi discontinui), nanocompositi, ecc. Un'ultima classificazione può essere fatta in base alla natura chimica del rinforzo: compositi in fibra di carbonio, vetro, ecc.

1.2. Matrici inorganiche

Le matrici inorganiche più comuni sono di natura ceramica e metallica.

I **materiali compositi a matrice metallica** (MMC, *Metal Matrix Composites*) si ottengono solitamente combinando una matrice metallica deformabile (leghe di alluminio, rame, magnesio e titanio) con agenti di rinforzo di tipo particellare caratterizzati da un'elevata rigidità (carburo di silicio, allumina, carburo di tungsteno, ecc.). Se posti a confronto con le relative matrici non rinforzate, questo genere di compositi hanno rigidità e resistenza specifica più elevate, migliore resistenza all'usura e alla fatica, buona stabilità dimensionale e termica oltre a mantenere alte conducibilità termiche ed elettriche [4]. Le principali applicazioni dei materiali compositi metallici si trovano nell'industria aerospaziale (componenti strutturali di velivoli e parti di turbine), nell'industria automobilistica (dischi freno e componenti dei motori), nell'industria elettronica e nello sport [5].

I **materiali compositi a matrice ceramica** (CMC, *Ceramic Matrix Composites*) sono impiegati soprattutto quando il materiale deve essere esposto a temperature

molto elevate o in condizioni di attrito e usura molto severe. In tali materiali l'obiettivo principale degli agenti rinforzanti è quello di aumentare la tenacità e la resistenza, tipicamente ridotte, delle matrici ceramiche [6]. Pur non avendo la stessa diffusione dei compositi a matrice polimerica o metallica, essi si sono ritagliati alcune importanti nicchie di mercato. Le applicazioni più comuni sono nel settore automobilistico e aerospaziale (dischi di freni, barriere termiche, camere di combustione di motori a razzo o parti di post-bruciatori) e in campo militare, soprattutto nel settore delle corazze composite e dei proiettili perforanti [7][8].

1.3. Matrici polimeriche

Grazie al loro elevato modulo elastico unito alla loro relativamente bassa densità, particolare attenzione è stata rivolta ai materiali compositi a matrice polimerica (PMC, *Polymer Matrix Composites*), che risultano essere i più sviluppati e diffusi [1][3].

Le matrici polimeriche possono essere distinte in termoindurenti e termoplastiche. La scelta della matrice deve essere effettuata tenendo in considerazione le proprietà meccaniche richieste, la temperatura di utilizzo e la tecnica di formatura.

Le matrici termoplastiche sono generalmente costituite da macromolecole che interagiscono attraverso deboli forze intermolecolari (forze di Van der Waals e legami a idrogeno) [3][9]. In funzione del loro grado di cristallinità, possono subire una transizione vetrosa e/o una fusione. Per questo motivo sono lavorabili e riciclabili; allo stesso tempo, però, non sono adatte ad utilizzi ad alte temperature. Il vantaggio principale dell'utilizzo di matrici termoplastiche è che il consolidamento del composito avviene per semplice raffreddamento al di sotto della temperatura di transizione vetrosa T_g , senza richiedere, quindi, lunghi tempi di polimerizzazione (cura); inoltre possono essere lavorate tramite processi a iniezione molto rapidi, hanno *shelf life* elevate e non richiedono particolari accorgimenti nello stoccaggio [10]. Tuttavia l'alta viscosità dei fusi polimerici funge da ostacolo all'impregnazione di fibre lunghe. Attualmente l'applicazione di matrici termoplastiche nei compositi è ostacolata dalla bassa temperatura di esercizio; vengono utilizzate soprattutto quando sono richiesti elevati volumi di produzione, o quando è richiesta una maggior tenacità o resistenza all'impatto [3]. Tuttavia si sta verificando un aumento dei settori di impiego, dovuto soprattutto al minor costo del polimero ed ai minori

tempi di formatura [11]. Le matrici termoplastiche più utilizzate sono a base di poliammidi (PA), polipropilene (PP), policarbonati (PC), polietilentereftalato (PET), polietereimmide (PEI), polietere etere chetone (PEEK) e polifenilensolfuro (PPS) [12].

Le matrici termoindurenti sono di gran lunga le più diffuse ed utilizzate. Esse attraverso un processo di polimerizzazione *in situ* (processo di cura), sono in grado di formare un network tridimensionale di reticolazioni, che le rende estremamente rigide e resistenti chimicamente. Il fenomeno è irreversibile e le rende insolubili e infusibili. Tuttavia, se il grado di reticolazione è basso, è possibile che il sistema si ammorbidisca ad alte temperature [9]. Le matrici termoindurenti, quindi, non sono né rilavorabili né riciclabili, ma sono adatte ad utilizzi a più alte temperature rispetto alle matrici termoplastiche. Generalmente, prima della reticolazione, le resine termoindurenti si presentano come un liquido a bassa viscosità costituito da molecole a basso peso molecolare; ciò facilita molto l'impregnazione degli agenti rinforzanti [9]. Gli svantaggi principali dell'utilizzo di resine termoindurenti sono i lunghi tempi necessari alla completa reticolazione del sistema, la bassa *shelf life* in condizione ambiente dei precursori e la bassa deformazione a rottura. Le matrici termoindurenti più comunemente utilizzate sono le resine poliestere, vinil estere, poliuretatiche, fenoliche, cianato estere ed epossidiche.

1.3.1. Resine epossidiche

Le resine epossidiche sono le matrici termoindurenti più utilizzate per la produzione di compositi polimerici. Sono molto versatili, offrono una vasta gamma di proprietà e permettono l'impiego di diverse tecniche di lavorazione. Possiedono caratteristiche meccaniche e durezza notevoli, un'elevata resistenza chimica, all'umidità e alla corrosione, un basso ritiro e quindi bassi valori di sollecitazioni residue, il tutto associato ad una buona stabilità termica [13].

Esistono diverse formulazioni commerciali di resine epossidiche; in generale la resina si ottiene per reticolazione di prepolimeri contenenti anelli epossidici promossa da un **indurente**, che funge da agente reticolante [9][14]. L'indurente può essere pre-miscelato al prepolimero, oppure può essere aggiunto appena prima dell'utilizzo (miscele bicomponenti) [15]. Nelle formulazioni possono, inoltre,

essere presenti **acceleranti**, che diminuiscono l'energia di attivazione del processo di reticolazione, **diluenti**, per modificare opportunamente la viscosità, **plastificanti**, per aumentare la tenacità del composito finale, ed altri additivi in funzione dell'utilizzo finale del materiale.

La densità e la struttura dei punti di reticolazione è un parametro fondamentale poiché determina la rigidità del sistema. In generale il modulo elastico, la temperatura di transizione vetrosa T_g , la stabilità termica e la resistenza chimica aumentano all'aumentare della densità dei punti di reticolazione, mentre la deformazione a rottura e la resistenza all'impatto diminuiscono [9]. Ne consegue la possibilità di modulare le proprietà della resina attraverso la modifica della struttura e della funzionalità dei prepolimeri e dell'indurente, ed ottimizzando il ciclo di cura (tempo e temperatura).

La quantità di gruppi epossidici presente in una determinata formulazione di resina epossidica può essere espressa attraverso la massa molare epossidica (EMM, *Epoxy Molar Mass*), che indica il peso equivalente di resina che contiene un anello epossidico, espresso in grammi. Alternativamente può essere espressa semplicemente come numero di gruppi epossidici per chilogrammo di resina.

1.3.1.1. Prepolimeri bifunzionali

La resina epossidica bifunzionale più comunemente utilizzata è a base di diglicidileteri del bisfenolo A, prodotti per reazione tra bisfenolo A ed epicloridrina e che contengono due anelli epossidici terminali [16]. La reazione è una policondensazione che porta alla liberazione HCl, e che si sviluppa come una sostituzione nucleofila in ambiente basico. Gli oligomeri che si formano possiedono tipicamente un numero di unità ripetitive n compreso tra 0 e 12, corrispondente ad un peso molecolare da 340 a 4000; la resina epossidica a base di bisfenolo A più semplice si ha quando $n = 0$ ed è chiamata DGEBA [10] (Figura 1.2).

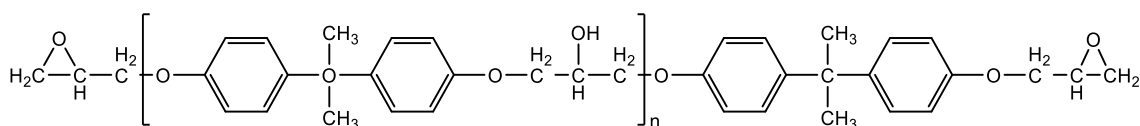


Figura 1.2: Prepolimeri epossidici a base di bisfenolo A ed epicloridrina

Ad un maggior peso molecolare di tali oligomeri corrisponde un minor numero di gruppi epossidici nella resina, e quindi, teoricamente, minori proprietà meccaniche

e una minor temperatura di transizione vetrosa T_g ; infatti il numero massimo di reticolazioni che si possono formare è direttamente proporzionale al numero di funzionalità epossidiche contenute nella resina [17]. In Tabella 1.1 sono indicate le proprietà di alcune formulazione commerciali di resine epossidiche.

Tabella 1.1 Tipiche proprietà di alcune resine epossidiche basate su bisfenolo A ed epiclorigrina

Nome resina Shell	Stato fisico	Viscosità a 25°C	Densità [g cm ⁻³]	Massa molare epossidica	Peso molecolare medio	Contenuto di gruppi epossidici [mmol kg ⁻¹]
828	Liquido	12-14 Pa s	1,16	182-194	380	5260-5420
834	Semi-solido	2,1-2,3* mPa s	1,18	225-280	470	3800-4250
1001	Solido	6,3-7,79* mPa s	1,19	450-500	900	2000-2220
1010	solido	200-300* mPa s	1,20	4000-6000	-	210-330

*Viscosità di una soluzione al 40% in MEK

1.3.1.2. Prepolimeri multifunzionali

Esistono in commercio numerose formulazioni di resine epossidiche multifunzionali (Figura 1.3), cioè i cui prepolimeri contengono un numero di anelli epossidici superiore a due. Grazie alla loro multifunzionalità, attraverso queste resine si possono ottenere compositi caratterizzati da una maggiore rigidità e da T_g molto elevate.

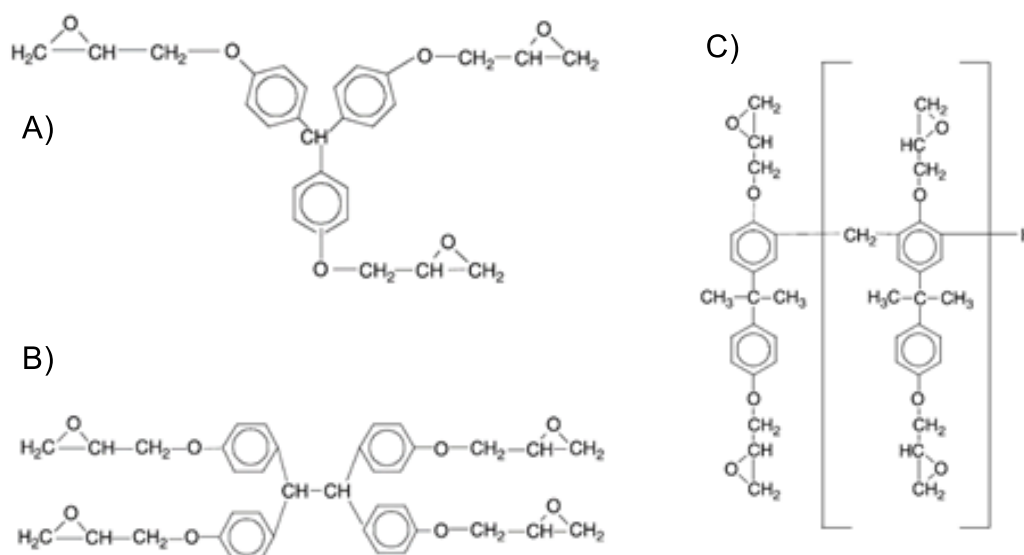


Figura 1.3: Esempi di prepolimeri multifunzionali di resine epossidiche commerciali; A) Tactix 742; B) Shell Epikote 1031; C) Epon SU8;

Una resina epossidica tetrafunzionale molto utilizzata è la TGMDA (tetraglycidyl methylene dianiline), mostrata in Figura 1.4. Come indicato nella Tabella 1.2, una volta curata, la resina TGMDA presenta un modulo elastico ed una T_g superiori rispetto alla resina DGEBA, seppur possiede un carico di rottura inferiore.

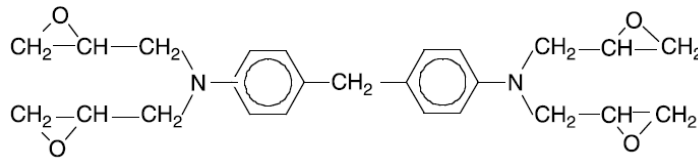


Figura 1.4: Resina epossidica TGMDA

Tabella 1.2: Confronto tra TGMDA e DGEBA

Proprietà	TGMDA	DGEBA
Modulo di Young	550-650 ksi	400-500 ksi
Sforzo a rottura	1-2%	5-7%
T_g	350-450 °F	250-350 °F

1.3.1.3. Sistemi reticolanti

La reticolazione delle resine epossidiche è promossa da agenti reticolanti, o indurenti, che reagiscono aprendo gli anelli epossidici presenti nei precursori della resina, ed entrano così a far parte della struttura tridimensionale della resina. La natura chimica dell'indurente, la sua struttura e la sua concentrazione influenzano fortemente le condizioni del ciclo di cura e le proprietà del composito finale. Tipici indurenti per resine epossidiche sono ammine, anidridi, fenoli, acidi carbossilici, alcoli [18] ed altri composti aventi idrogeni attivi [19]. Oltre agli indurenti i sistemi reticolanti possono contenere degli agenti acceleranti, che hanno lo scopo di abbassare l'energia di attivazione del processo di reticolazione, diminuendo, quindi, i tempi di cura necessari.

La classe di indurenti più utilizzata industrialmente sono le diammine. Esse possono essere di tipo alifatico o aromatico; variando la tipologia e la lunghezza della loro struttura è possibile intervenire sulle proprietà meccaniche del composito finale [20]. La reazione di reticolazione con diammine è una sostituzione nucleofila della diammina su un carbonio epossidico che avviene anche a temperatura ambiente, come mostrato in Figura 1.5 [10][20].

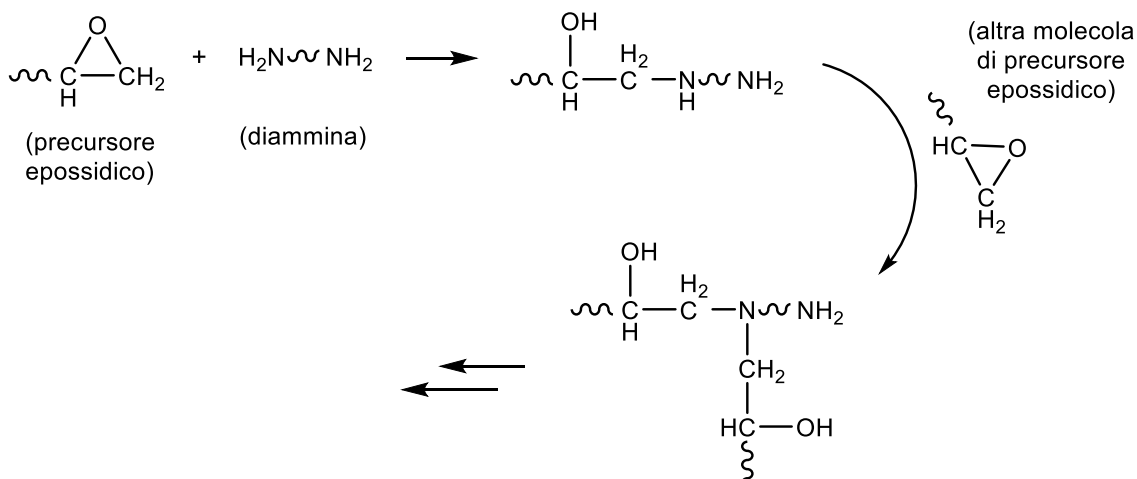


Figura 1.5: Rappresentazione schematica della reticolazione di prepolimeri epossidici con una diammina

Un altro indurente molto utilizzato è il sistema costituito da diciandiammide (DICY) (Figura 1.6 A) e composti aril dimetilureici [21] (Figura 1.6 B). Il DICY è un *latent curing agent* e per questo motivo viene molto utilizzato nella produzione di prepregs [10][22]. Infatti tale sistema indurente, prevenendo reticolazioni a basse temperature, garantisce un'elevata *shelf life* dei prepregs [23].

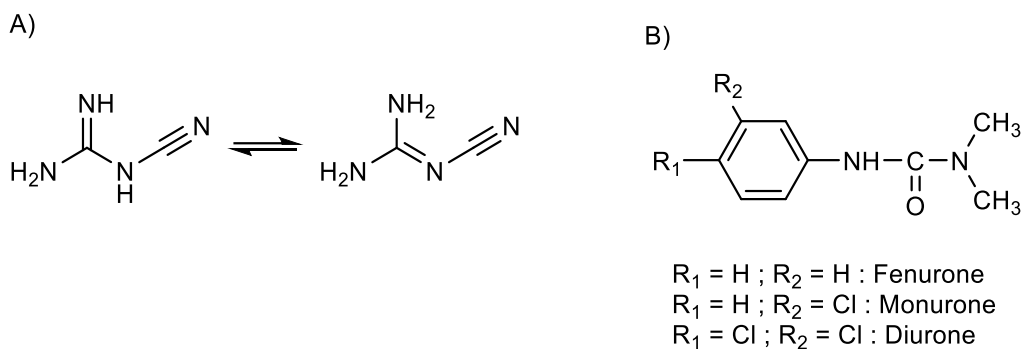


Figura 1.6: A) Tautomeri della diciandiammide DICY; B) Struttura di uroni utilizzati commercialmente

Nonostante diverse proposte riguardo al meccanismo di reticolazione di precursori epossidici con diciandiammide DICY, esso è complesso e non è stato stabilito precisamente e completamente [24][25][26]. Tuttavia è stato verificato che il rapporto stechiometrico è intorno a 7 gruppi epossidici reagiti per ogni unità di DICY [25][27]. In tale sistema l'urone agisce da accelerante, diminuendo i tempi e le temperature di cura [21][25]. Esso, in seguito al riscaldamento, si dissocia in un isocianato e dimetilammina. La dimetilammina, reagendo un gruppo epossidico,

si converte in un'ammina terziaria, in grado di catalizzare la reazione del DICY con un altro gruppo epossidico [10][28]. L'isocianato reagisce con un altro anello epossidico formando 1,3-ossazolidin-2-one; tale reazione rappresenta una reazione parallela rispetto alla reazione di reticolazione, e provoca una diminuzione della funzionalità epossidica dei prepolimeri, nonché la formazione di gruppi terminali che possono aumentare la flessibilità molecolare della resina e portare ad una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa T_g [21][25]. Il risultato netto dell'aggiunta di composti aril dimetilureici come acceleranti, rispetto alla sola diciandiamide (DICY), è la diminuzione dei tempi e delle temperature di cura, ma con un graduale abbassamento della T_g . Lo schema descritto è indicato in Figura 1.7.

È importante la considerazione che, essendo la reazione di reticolazione di una resina epossidica di natura esotermica, il calore generato può da un lato favorire la reticolazione stessa, ma nel caso di forti spessori e quindi bassa trasmissione del calore attraverso il materiale, può produrre pericolosi e localizzati innalzamenti di temperatura del pezzo in costruzione. Questo può portare a condizioni di superamento della temperatura di degradazione della resina con conseguente diminuzione delle proprietà del prodotto finale in regioni specifiche [11]. Questo problema può essere difficile da indentificare, soprattutto se il danno è limitato a piccole aree del manufatto, ma le conseguenze che ne derivano possono essere drammatiche. L'ottimizzazione dei tempi e delle temperature del processo di cura è la soluzione migliore per evitare questo fenomeno. Inoltre, affinché il processo di cura sia efficace, è necessario che il prepolimero epossidico e l'indurente siano miscelati in maniera omogenea; altrimenti, infatti, si può verificare una reticolazione della resina non omogenea, con la presenza di punti caldi in cui la velocità di reazione è maggiore, e la formazione di tensioni residue interne al materiale.

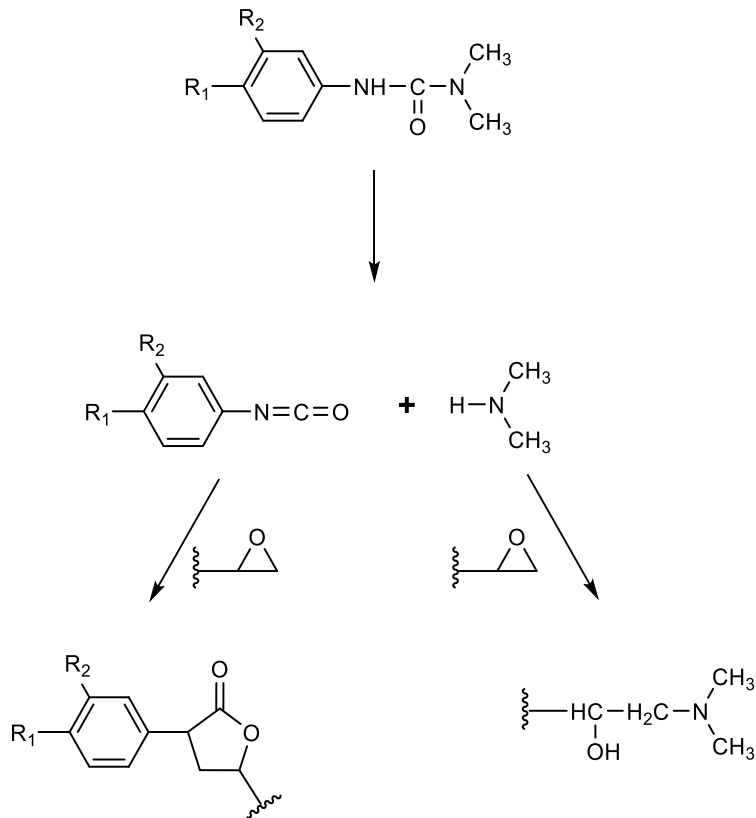


Figura 1.7: Meccanismo di reazione tra urone e precursori epossidici

1.3.2. Processo di reticolazione di una resina termoindurente

Il processo di reticolazione di una resina è molto complesso e comprende vari step. Durante il processo di cura, in cui avviene la reticolazione tra i precursori della resina termoindurente, si osserva un aumento della viscosità all'aumentare del numero di gruppi epossidici reagiti come rappresentato schematicamente in Figura 1.8.

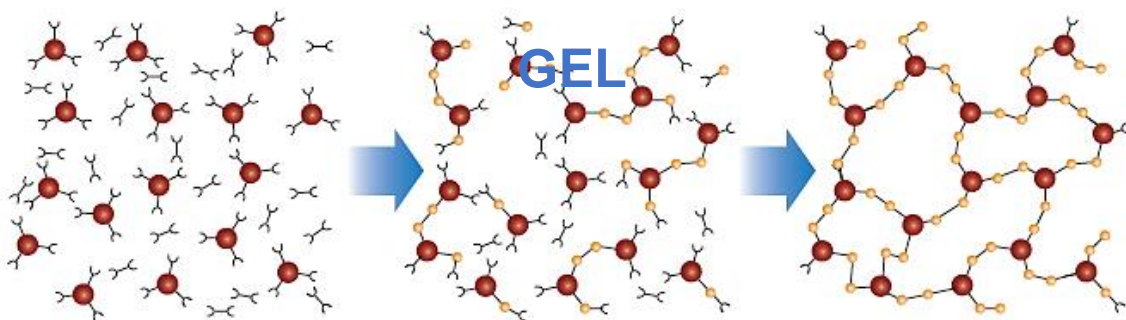


Figura 1.8: Rappresentazione del fenomeno della reticolazione di resine termoindurenti

Il **punto di gel** (*gel point*) rappresenta il grado di avanzamento della reazione (tipicamente 55-80%) al quale le catene macromolecolari non sono più in grado di scorrere reciprocamente, provocando un aumento istantaneo di viscosità

(massimo aumento di viscosità) [29]. La gelazione è la prima manifestazione della formazione di un reticolo tridimensionale, ed è un fenomeno irreversibile, che però non segna affatto la fine del processo di cura. La cinetica di reticolazione non viene alterata ed essa, se le condizioni lo permettono, continua fino a completezza [30]. Con l'avanzamento della reazione di reticolazione aumenta la temperatura di trazione vetrosa T_g della resina; se essa supera la temperatura a cui sta avvenendo il processo di cura, avviene la vetrificazione, cioè il congelamento della conformazione delle macromolecole. In tal caso la velocità di reticolazione risulta significativamente ridotta, a causa della maggiore resistenza alla diffusione nel sistema. La **vetrificazione** è un fenomeno reversibile: basta aumentare la temperatura del sistema oltre alla temperatura di transizione vetrosa della resina per trasformare nuovamente il materiale in fase gommosa, ed eliminare i vincoli diffusivi creatisi [31]. Ne consegue che, al fine di portare il sistema a reticolazione completa, è necessario che il ciclo di cura avvenga ad una temperatura sempre superiore alla temperatura di transizione vetrosa della resina [32]. Un ciclo di cura non ottimizzato, in cui si verifica la vetrificazione del sistema, determina tempi molto più lunghi per il completamento della reticolazione, oppure il non completamento della reticolazione (Figura 1.9).

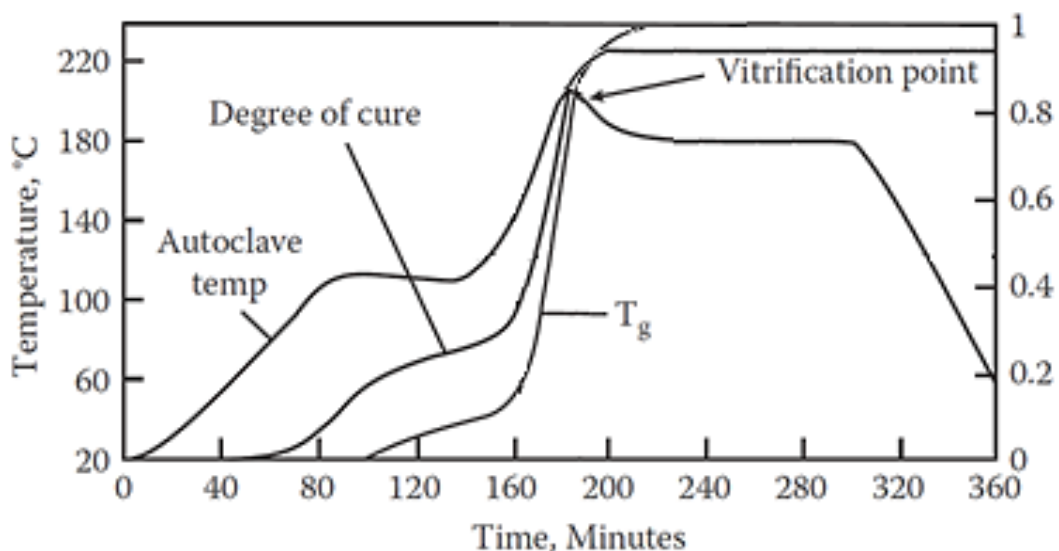


Figura 1.9: Ciclo di cura in autoclave in cui si verifica una prematura vetrificazione

1.3.3. Cinetica di reticolazione di una resina epossidica

Lo studio dell'avanzamento della reazione di reticolazione è fondamentale per definire le condizioni ideali in cui svolgere il processo di cura. Il metodo più semplice per studiare le cinetiche di reticolazione delle resine epossidiche è

attraverso calorimetria differenziale a scansione (DSC). In tal caso si assume che tutto il calore liberato dalla reazione sia direttamente rapportabile al grado di reticolazione della resina α , cioè che il calore liberato dipenda esclusivamente dall'apertura esotermica degli anelli epossidici della resina [33][34]. Da questa assunzione risulta un approccio semplificato, che non entra nel dettaglio della sequenza specifica delle reazioni che avvengono, ma le considera come un unico evento, da studiare nel suo insieme attraverso l'individuazione di indicatori dell'avanzamento del processo, come, appunto, il calore liberato [35].

Per determinare il grado di reticolazione istantaneo della resina α_t è possibile effettuare analisi DSC in condizioni di riscaldamento isoterma. Il grado di reticolazione istantaneo è rappresentato dal rapporto tra il calore di reazione sprigionato fino all'istante considerato ΔH_t ed il calore totale liberato a reticolazione completa ΔH_{tot} (Equazione 1.1):

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{tot}} \quad \text{Equazione 1.1}$$

La velocità di avanzamento della reazione di reticolazione $d\alpha/dt$ è funzione sia della conversione che della temperatura T , secondo quanto descritto dall'Equazione 1.2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad \text{Equazione 1.2}$$

Nell'Equazione 1.2 il termine $k(T)$ è la costante cinetica, che può essere descritta dall'equazione di Arrhenius (Equazione 1.3):

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Equazione 1.3}$$

In cui il termine A è un fattore pre-esponenziale, E_a è l'energia di attivazione della reazione di reticolazione, R rappresenta la costante dei gas, e T è la temperatura assoluta. Lavorando in modalità isoterma il fattore temperatura diventa costante e l'equazione si semplifica notevolmente [36].

1.4. Tipologie di rinforzo

Lo scopo principale degli agenti di rinforzo è quello di assorbire gli sforzi applicati al manufatto, evitando la formazione e la propagazione di cricche nella matrice [3]. Gli agenti rinforzanti si possono distinguere per forma, dimensione, orientazione,

distribuzione spaziale, composizione chimica, nonché per la capacità di interazione con la matrice.

L'efficacia del rinforzo aumenta all'aumentare del rapporto superficie/volume del rinforzante; ne consegue che le morfologie degli agenti di rinforzo maggiormente efficaci sono di tipo fibroso e lamellare. Inoltre la forma e le dimensioni dell'agente rinforzante influiscono notevolmente sull'isotropia o sull'anisotropia delle proprietà, in particolar modo meccaniche, del composito finale. Per questo motivo si fa spesso riferimento al rapporto d'aspetto (a , *aspect ratio*), rapporto tra lunghezza e diametro del rinforzante: all'aumentare del rapporto d'aspetto, aumenta l'anisotropia del sistema. Rinforzi particellari e lamellari possiedono un rapporto d'aspetto rispettivamente tendente e minore di 1, che rendono questo tipo di rinforzi tendenzialmente isotropi; rinforzi fibrosi hanno un elevato rapporto d'aspetto, che conferiscono una spiccata anisotropia al materiale composito.

1.4.1. Rinforzo fibroso

La morfologia del rinforzo più utilizzata nei materiali compositi a matrice polimerica è di tipo fibroso. Si rende, tuttavia, necessaria la distinzione tra fibre lunghe e fibre corte.

Le fibre corte hanno lunghezze tipicamente comprese tra i 2 mm e 20 μ m, impartiscono al composito minori proprietà meccaniche ma, generalmente, un minor grado di anisotropia. Richiedono, inoltre, lavorazioni meno complesse [9].

Generalmente le proprietà di un composito rinforzato con fibre lunghe sono anisotrope. Per esempio, la resistenza a trazione ed il modulo elastico di un polimero rinforzato con fibre unidirezionalmente orientate sono massimi longitudinalmente all'asse delle fibre e minimi trasversalmente ad esso, e in questa direzione la prestazione può addirittura essere minore rispetto a quella della sola matrice. Una simile anisotropia si osserva anche per le altre proprietà meccaniche, conducibilità termica, elettrica, coefficiente di espansione termica, ecc. [9][10]. Tuttavia, le fibre lunghe possono essere orientate nel composito anche in maniera multidirezionale, cioè disposte a strati orientati differentemente o tessute seguendo diverse trame (Figura 1.10). Progettando opportunamente l'orientazione delle fibre è possibile modulare le proprietà meccaniche ed il grado di anisotropia dell'intero sistema.

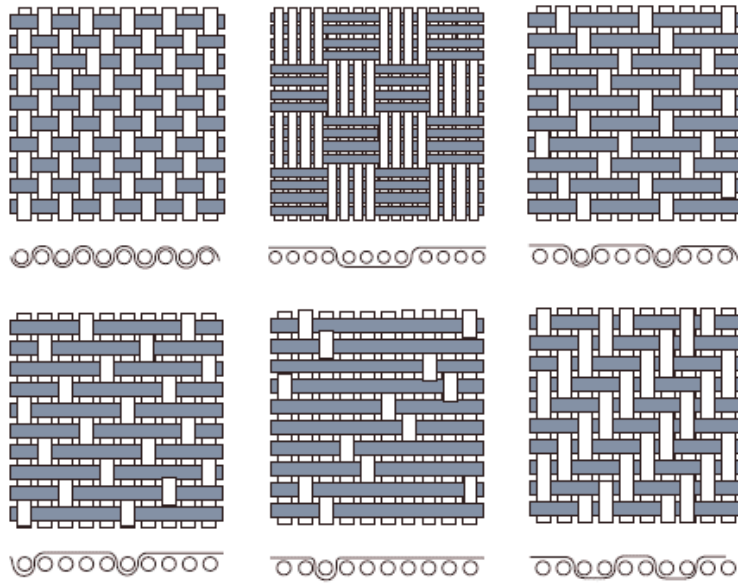


Figura 1.10: Esempi di tessuto in fibra lunga. Da destra: plain weave, basket weave, 4-harness satin (4HS), 5-harness satin (5HS), 8-harness satin (8HS), twills.

La natura chimica, la lunghezza, la sezione e l'orientazione delle fibre contribuiscono a determinare le proprietà del composito ed il suo costo [9]. In Figura 1.11 sono mostrate le curve sforzo/deformazione per alcune tipologie di rinforzi fibrosi.

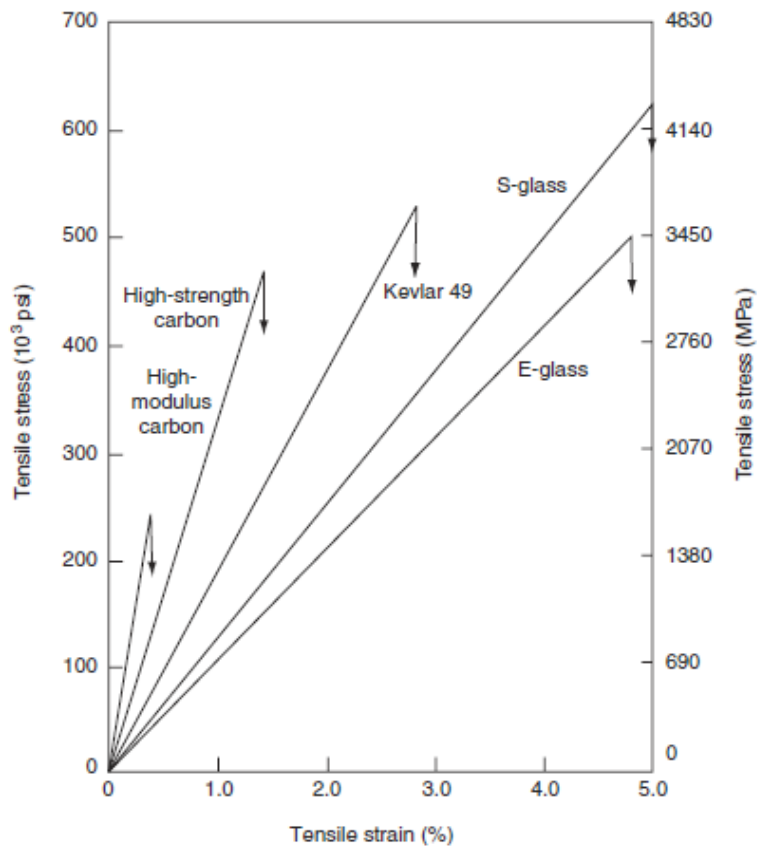


Figura 1.11: Curve sforzo/deformazione per alcune tipiche fibre di rinforzo

Le fibre di vetro rappresentano una tipologia di rinforzo fibroso molto utilizzata nella produzione di materiali compositi. Le prime ricerche industriali di successo sulle fibre di vetro risalgono agli anni trenta, mentre la produzione commerciale inizia intorno al 1940 per esigenze belliche. Da allora le fibre di vetro rappresentano uno degli agenti di rinforzo più diffusi nei compositi, soprattutto per l'elevata resistenza specifica rapportata al costo contenuto; altre caratteristiche di pregio sono: resistenza alla corrosione, eccellenti proprietà ottiche ed elettriche e buon isolamento termico e acustico. Di contro, possiedono una resistenza a fatica ed un modulo elastico modesti, che hanno ridotto le applicazioni nel campo aerospaziale, settore trainante riguardo l'evoluzione e lo sviluppo dei materiali compositi.

1.4.1.1. Fibre di carbonio

Le fibre di carbonio sono state introdotte come rinforzo nei materiali compositi verso la fine degli anni sessanta per soddisfare le esigenze dell'industria aerospaziale, che richiedeva fibre aventi proprietà analoghe ma modulo superiore alle fibre di vetro, potendo accettare un maggiore costo. Tuttavia, soltanto nel decennio seguente la resistenza e il modulo hanno raggiunto valori sufficientemente elevati per impieghi aerospaziali, dando vita così alla moderna generazione di compositi, caratterizzati da resistenza e soprattutto modulo tanto elevati in valore assoluto da divenire i primi materiali polimerici competitivi con i metalli nelle applicazioni strutturali [11].

In generale le fibre di carbonio presentano i seguenti vantaggi [10]:

- Elevato modulo (specialmente le fibre pitch);
- Buona resistenza (specialmente le fibre PAN);
- Bassa densità;
- Sono disponibili in diversi gradi e forma, con un grande varietà di proprietà;
- Buona stabilità termica in atmosfera inerte;
- Buona conducibilità termica lungo l'asse della fibra;
- Basso coefficiente di dilatazione termica;
- Elevata resistenza alla rottura;
- Buona inerzia chimica;
- Bassa resistività elettrica;

- Biocompatibilità;

Le fibre di carbonio sono composte da piani di grafite orientati longitudinalmente rispetto all'asse della fibra, e da residui di carbonio amorfo. Gli atomi di carbonio grafite sono disposti agli angoli di un'interconnessa struttura a esagoni regolari (Figura 1.12). La distanza tra diversi piani ($3,4 \text{ \AA}$) è maggiore rispetto alla distanza tra carboni adiacenti su uno stesso piano ($1,42 \text{ \AA}$) [10]; all'interno di uno stesso piano, infatti, vigono forti legami covalenti C-C, mentre tra piani diversi esistono solamente deboli interazioni di Van der Waals. Da ciò deriva la forte anisotropia delle proprietà fisiche e meccaniche delle fibre di carbonio [9].

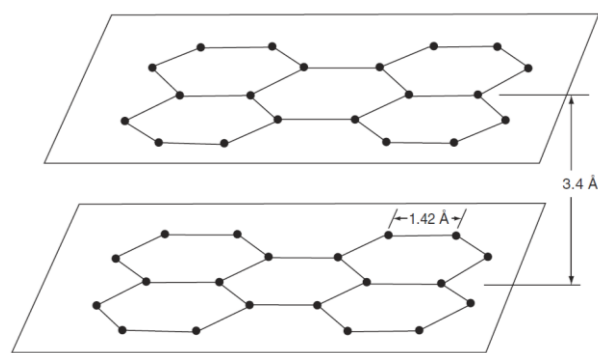


Figura 1.12: Disposizione degli atomi di carbonio nei cristalli di grafite

In direzione trasversale all'asse della fibra l'allineamento può seguire diverse geometrie (Figura 1.13), con conseguenti modificazioni delle proprietà.

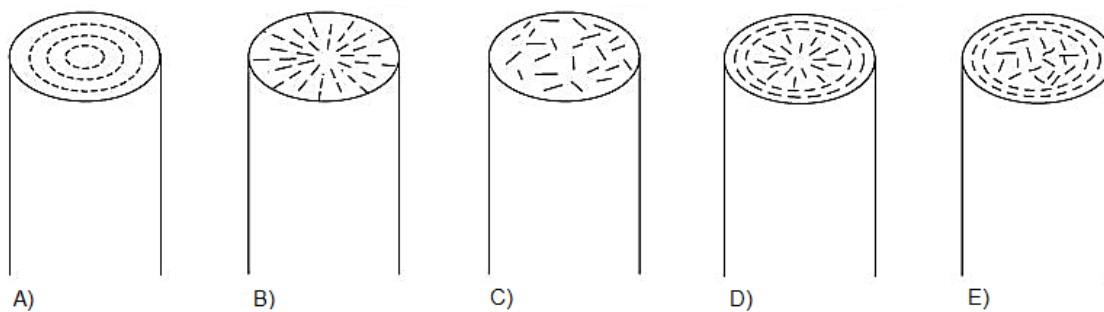


Figura 1.13: Possibili orientazioni trasversali dei piani di C grafite rispetto all'asse della fibra. A) circonferenziale; B) radiale; C) casuale; D) radiale-circonferenziale; E) casuale-circonferenziale [9].

Tutti i tipi commercialmente validi di fibre di carbonio sono ottenuti mediante pirolisi in atmosfera inerte di fibre di precursori polimerici. I principali precursori utilizzati sono in ordine cronologico: rayon, poliacrilonitrile (PAN) e catrame/pece (pitch)

[9]. Il processo di fabbricazione varia nei particolari a seconda del precursore, ma in generale si articola nelle seguenti fasi [11]:

- **Filatura (*spinning*)**: il precursore viene filato; il rayon non richiede filatura, in quanto è già in partenza in forma fibrosa.
- **Ossidazione o stabilizzazione**: mediante ossidazione a 220-300°C, il filamento termoplastico del precursore viene trasformato in un filamento infusibile, capace di essere riscaldato negli stadi successivi senza subire ritiri e alterazioni di forma;
- **Carbonizzazione**: riscaldato in atmosfera inerte fino a circa 1500°C, il filamento è liberato da prodotti volatili (CO, CH₄, NH₃, N₂); iniziano a formarsi i primi domini grafitici.
- **Grafitizzazione**: riscaldamento in atmosfera inerte a oltre 2000°C, fino a 2800-3000°C. Se il precursore è rayon o PAN alle fibre è applicata una forza di trazione (stiramento, *stretching*).

La resistenza e il modulo elastico delle fibre di carbonio ottenute dipendono innanzitutto dalla composizione chimica del precursore, e secondariamente dal riscaldamento finale e dal grado di orientamento assiale dei piani cristallini interni alla fibra ottenuta con l'allungamento [2] [10] [11]. La presenza di carbonio amorfo non grafitizzato abbassa il modulo elastico delle fibre [9][10]. In particolare le fibre *pitch* presentano tendenzialmente maggiori moduli elastici, sinonimo di maggior grafitizzazione dei precursori, mentre le fibre PAN presentano maggiori valori di resistenza a trazione e allungamento a rottura [3][9].

Per migliorare il grado di adesione fibra-matrice, tutte le fibre di carbonio in commercio sono sottoposte a trattamenti superficiali di ossidazione, e vengono aggiunti agenti compatibilizzanti.

I filamenti di carbonio hanno diametri pari a 7÷12 µm e quindi è molto difficile processarli per trasformarli in prodotti finiti in modo affidabile. Perciò sono riuniti in fasci di 1000÷160 000 filamenti individuali e avvolti su rocchetti o tessuti.

1.5. Tecniche di formatura materiali compositi

Esistono diverse tecnologie di formatura di materiali compositi, come il *resin transfer molding*, la poltrusione, il *filament winding*, la laminazione a partire da prepregs, ecc. La scelta del processo di formatura dipende da molti fattori, come

il tipo di materiali (agente rinforzante e matrice) designati, la complessità del pezzo e la velocità di produzione richiesta [3].

1.5.1. Resin transfer molding (RTM)

Con il termine RTM (*Resin Transfer Molding*) si intende una tecnologia di formatura di materiali compositi a matrice polimerica in cui si inietta la resina termoidurente non ancora reticolata all'interno di uno stampo in cui è stato precedentemente depositato il rinforzo secco (Figura 1.14) [37]. La cura avviene velocemente direttamente all'interno dello stampo riscaldato.

Il rinforzo è costituito dalla sovrapposizione di strati in fibra di vetro, aramidica o di carbonio, unidirezionale o tessuta [3]. Spesso, per facilitare il corretto posizionamento, il rinforzo viene preassemblato e quindi conformato secondo una geometria prossima a quella della cavità dello stampo, e quindi a quella del prodotto finito. Il risultato di questa operazione è la cosiddetta "preforma". Il posizionamento di una preforma è un'operazione piuttosto facile e veloce, poiché essa si adatta bene già da sé alla forma dello stampo [11]. Invece, la laminazione direttamente nello stampo è un'operazione lunga e laboriosa, in quanto si deve opportunamente ritagliare ed accomodare nello stampo ciascuno strato, curando la sua esatta orientazione e la sua esatta posizione, anche ricorrendo ad operazioni locali di aggiustaggio nei punti critici quali spigoli e bordi [11].

Il processo RTM è senza dubbio uno dei processi più efficienti ed attrattivi per la produzione di manufatti compositi ad alte prestazioni e a bassi costi di manifattura. La prerogativa fondamentale della tecnologia RTM è la notevole versatilità, sia nelle caratteristiche dei prodotti realizzabili (complessità, prestazioni e qualità), sia nei tempi di cura richiesti. La natura stessa del processo di iniezione rende questa tecnologia adatta alla realizzazione di pezzi di geometria complessa; tuttavia, attualmente, essa consente di produrre solo pezzi di limitate dimensioni [15].

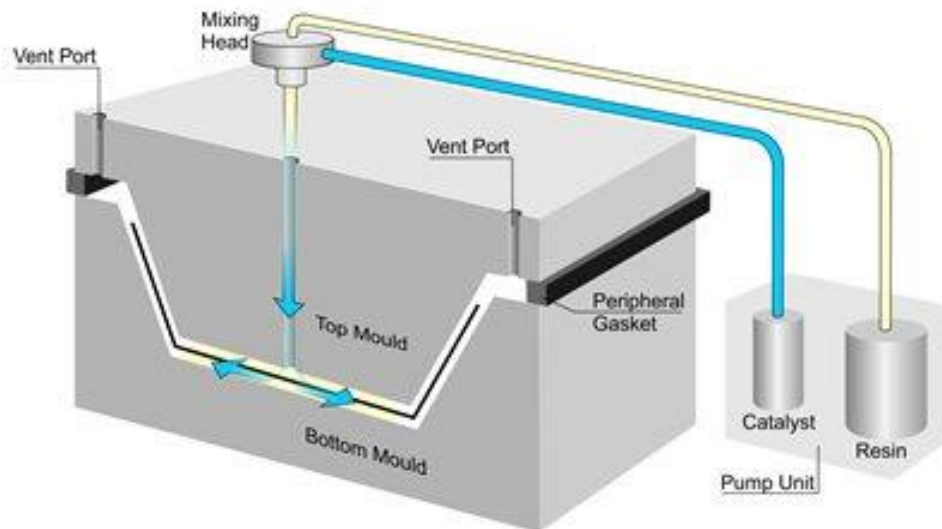


Figura 1.14: Rappresentazione della produzione di un manufatto attraverso RTM

1.5.2. Poltrusione

La poltrusione è una tecnologia molto comune che consente di ottenere in modo continuo profilati compositi a sezione costante. Il processo richiede un rinforzo fibroso, essenzialmente continuo, e una resina a bassa viscosità [10]. Le fibre lunghe vengono tirate attraverso un bagno contenente i precursori della resina e gli indurenti; il fascio di fibre impregnate viene fatto passare attraverso uno stampo riscaldato, in cui avviene il processo di cura. La forma finale viene fornita al componente durante il passaggio nella trafilatura sagomata dello stampo. La forza di trascinamento è applicata all'uscita dello stampo, quando il profilato è ormai solido e può essere afferrato da un dispositivo di traino a rulli che lo muove a velocità costante [38]. Il profilato può essere tagliato alle lunghezze desiderate utilizzando una sega circolare. Una rappresentazione di un tipico impianto di poltrusione è indicata in Figura 1.15.

Oltre alle fibre unidirezionali, che costituiscono la maggior parte del rinforzo, è possibile aggiungere, prima dell'ingresso nello stampo, alcuni strati di tessuto, con lo scopo di rinforzare il materiale anche in direzioni diversi rispetto all'asse delle fibre. Inoltre, con particolari apparecchiature, sono anche possibili la tessitura, l'avvolgimento e l'intreccio delle fibre lunghe direttamente sulla linea di produzione [11].

La poltrusione rappresenta una tecnologia di formatura di materiali compositi altamente automatizzata e contraddistinta da un'elevata produttività; tuttavia essa

consente solamente la produzione di manufatti a sezione costante, che ne limita i campi di applicazione.

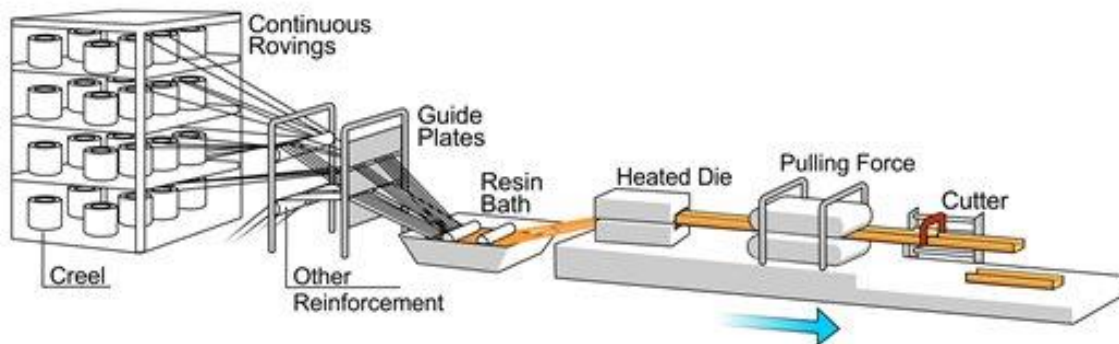


Figura 1.15: Rappresentazione di un impianto di poltrusione

1.5.3. Filament winding

Il filament winding, o avvolgimento di fili, è la tecnica di formatura tradizionale e preferita per la produzione di articoli di forma cilindrica, come tubature, canaline e serbatoi. Nasce originariamente per la produzione di carcasse di missili [3].

Il filament winding consiste nell'impregnazione e nell'arrotolamento di fibre lunghe lungo un mandrino rotante. Sono possibili diverse geometrie di avvolgimento, quali circonferenziale, elicoidale, polare [11] a seconda delle caratteristiche desiderate nel manufatto finale. Alla fase di avvolgimento può in alcuni casi seguire il consolidamento in autoclave, ma più comunemente la reticolazione della resina viene fatta avvenire a temperature e pressione ambiente.

Il filament winding è una tecnica molto semplice ed economica, ma caratterizzata da una bassa produttività, legata ai lunghi tempi di avvolgimento delle fibre. Inoltre la possibilità di ottenere sole geometrie cilindriche ne limita fortemente i campi di applicazione.

In Figura 1.16 è rappresentato un tradizionale impianto di filament winding.

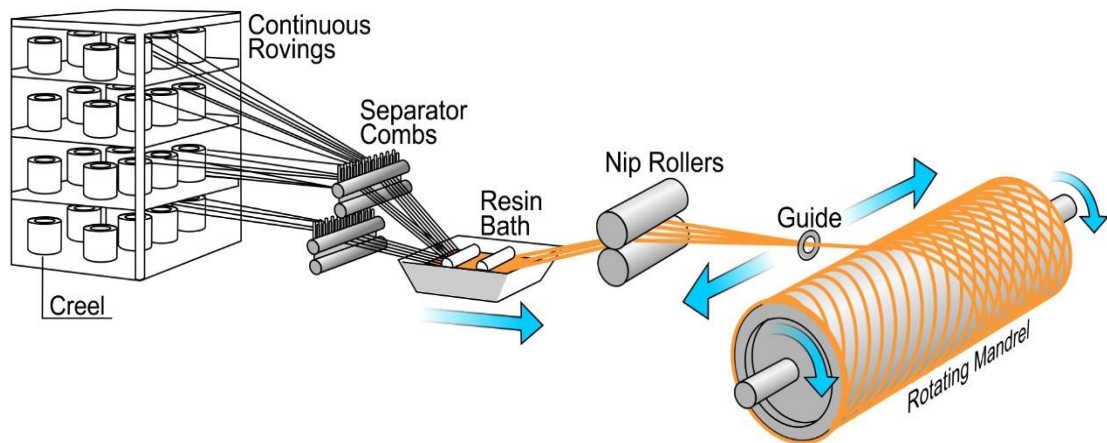


Figura 1.16: Rappresentazione di un impianto di filament winding

1.5.4. Ciclo di cura in autoclave

L'autoclave rappresenta la tecnologia più utilizzata per la produzione di manufatti compositi che richiedono elevate temperature di cura. Si presenta come un grande forno pressurizzato, composto da un corpo di forma cilindrica, disposto orizzontalmente e terminante da un lato o entrambi con una porta, per l'introduzione e l'estrazione dei pezzi (Figura 1.17). L'evoluzione dei materiali utilizzati per tale tecnologia ha portato il campo di utilizzo da 120°C e 3 atm fino a molte centinaia di gradi centigradi e decine di atmosfere [39].

Sono disponibili diversi sistemi per il riscaldamento dell'autoclave. I più comuni, usati per autoclavi di grandi dimensioni, adoperano olii diatermici che, riscaldati da una caldaia a gasolio, vengono fatti circolare nell'apposito circuito di scambio [40]. Le autoclavi di dimensioni minori sono invece, in genere, riscaldate tramite resistenze elettriche. Alcune autoclavi sono, inoltre, provviste di un circuito di raffreddamento ad acqua. In genere le capacità massime di riscaldamento sono di 1-4 °C/min [18], mentre la pressurizzazione è ottenuta utilizzando un fluido di servizio, in genere N₂ o CO₂.

La pressione esterna viene applicata allo scopo di espellere l'aria e i volatili disciolti nella resina, ridurre le dimensioni dei vuoti e uniformare la distribuzione delle fibre.



Figura 1.17: Una grande autoclave utilizzata per produrre le ali dei Boeing 787. Un'idea delle dimensioni dell'autoclave è data dall'altezza dell'uomo al suo interno.

Per l'ottenimento di un composito con caratteristiche ottimali è necessario che durante il ciclo di cura vengano soddisfatti i seguenti requisiti [40]:

- Grado di reticolazione completo o avanzato e uniforme in tutto il materiale, ottenuto nel minor tempo possibile;
- Eliminazione dei vuoti all'interno del materiale;
- Rimozione dei solventi;
- Consolidamento del pezzo sullo stampo;
- Rimozione dell'eventuale resina in eccesso.

La selezione dei cicli di cura dipende dal tipo di resina e di sistema indurente utilizzato, dalla complessità e dalla natura delle reazioni chimiche coinvolte, e da altri parametri relativi allo spessore del pezzo, considerando la necessità che la reticolazione avvenga uniformemente anche in zone a spessori diversi. Particolare rilevanza, nello studio dei cicli di cura, risultano avere le velocità di riscaldamento e raffreddamento, che, sebbene siano imposte dalla scelta del materiale, sono in ogni caso caratteristiche di selezione dell'autoclave.

Un ciclo di cura in autoclave ottimizzato consente di ottenere compositi con proprietà vicine a quelle massime potenzialmente raggiungibili. Attraverso le

autoclavi, inoltre è possibile curare pezzi di enormi dimensioni, come mostrato in Figura 1.17. Tuttavia, uno dei grandi limiti dell'utilizzo delle autoclavi è relativo alla loro inerzia termica, cioè agli elevati tempi richiesti per raggiungere la temperatura di cura, che allunga inevitabilmente il processo di cura [11]. Un ulteriore grosso svantaggio è rappresentato dall'insostenibilità economica di curare un numero limitato di pezzi alla volta, unito all'impossibilità di personalizzare il trattamento subito da manufatti differenti caricati nella stessa autoclave. Tali limiti promuovono la continua ricerca di metodi di cura alternativi all'autoclave, che riducano i tempi di cura e che permettano più flessibilità riguardo le condizioni dei cicli di cura [40].

1.6. Formatura di materiali compositi attraverso laminazione a partire da prepregs

La laminazione a partire da prepregs rappresenta una delle tecniche più flessibili per la produzione di materiali compositi polimerici [9]. I preimpregnati (*prepregs*) sono materiali semilavorati, lamine in cui fibre lunghe sono già impregnate dell'esatta quantità di precursori di resina richiesta, e che pertanto garantiscono ottimamente la costanza del rapporto tra la quantità di fibra e matrice, requisito indispensabile per garantire la qualità e la riproducibilità di un processo di produzione di compositi [16]. I prepregs sono disponibili con percentuali variabili di volume di matrice, con fibre sia orientate unidirezionalmente che tessute. Possono essere costituiti da fibre di carbonio, di vetro ed aramidiche [11]. Il materiale viene solitamente fornito in rotoli, con un film distaccante di polietilene che riveste entrambi i lati della lamina. Tipicamente i prepregs vengono prodotti utilizzando precursori di resine termoindurenti, ma ne esistono anche a base di matrici termoplastiche. In particolare, le resine utilizzate per produrre prepregs sono principalmente di tipo epossidico, che garantiscono la miglior qualità del prodotto finito.

Caratteristiche importanti per i prepregs termoindurenti sono [15]:

- Adesività del prepreg a temperatura ambiente (*tack*); è importante per favorire il processo di laminazione e ridurre i rischi di delaminazione. Dipende essenzialmente dalla matrice utilizzata [9];

- Abilità del prepreg ad assumere forme complesse senza deformarsi o formare rughe (*drapability*). Tale caratteristica è strettamente dipendente dalla fibra e dalla viscosità della matrice [9].

In attesa dell'utilizzo finale, i prepregs a matrice termoindurente vengono tipicamente conservati a -18°C , cioè ad una temperatura inferiore alla loro temperatura di transizione vetrosa T_g , in modo da avere vetrificazione dei precursori oligomerici delle macromolecole e bloccare un'ulteriore indesiderata reticolazione. Generalmente la *shelf life* di un prepreg mantenuto in tali condizioni va da sei mesi a un anno [3]. I prepregs a matrice termoplastica, invece, non necessitano di essere conservati in condizioni particolari.

1.6.1. Processi di produzione di prepregs a matrice termoindurente

Lo stato di una resina termoindurente durante il processo di reticolazione può essere descritto attraverso i seguenti step [9][10]:

- A-stage: i componenti della resina sono stati miscelati sebbene la reazione di reticolazione non sia ancora iniziata.
- B-stage: la reticolazione è avvenuta tipicamente per un 15-25%, e ciò ha comportato un aumento di viscosità del sistema, sebbene non sia stato ancora raggiunto lo stadio di gelificazione. È possibile bloccare l'avanzamento della reticolazione vetrificando il sistema, portandolo cioè ad una temperatura inferiore rispetto alla temperatura di transizione vetrosa T_g attualmente raggiunta.
- C-stage: la reticolazione è completa.

Le principali tecnologie di produzione di prepregs utilizzano processi di impregnazione delle fibre di tipo a caldo (*hot-melt*) o a solvente. Le due tecnologie si differenziano per la modalità con cui viene abbassata inizialmente la viscosità della resina, nonché per la modalità mediante cui, una volta terminata l'impregnazione delle fibre, la viscosità della resina viene aumentata, consolidando il preimpregnato.

Nei processi di **impregnazione a solvente** ai precursori delle resine, liquidi o solidi, viene addizionato un solvente (tipicamente acetone o metiletilchetone MEK), che diminuisce la viscosità del sistema, migliorando l'impregnazione e la

bagnabilità delle fibre (A-stage). Una volta che la resina è stata aggiunta alle fibre, il sistema viene inviato ad un forno dove avviene l'evaporazione del solvente (Figura 1.18 C) e un'eventuale reticolazione parziale della resina fino a raggiungere il B-stage. In questo modo l'aumento di viscosità della resina favorisce il mantenimento dell'impregnazione [41]. È necessario ottenere l'evaporazione totale del solvente, altrimenti, se questa avvenisse durante il successivo ciclo di cura, potrebbero svilupparsi nel materiale dei vuoti o delle bolle, con conseguente diminuzione delle proprietà meccaniche.

Nei processi di **impregnazione hot-melt** l'abbassamento di viscosità della resina, necessario per la corretta impregnazione delle fibre, viene ottenuto attraverso un rapido riscaldamento del sistema, senza aggiunta di solventi. Il consolidamento della resina sulla fibra viene ottenuto sia attraverso il ritorno ai normali valori di viscosità grazie all'abbassamento di temperatura una volta che la resina esce dal forno (Figura 1.18 B), sia eventualmente grazie ad una reticolazione parziale della resina (B-stage) [41] (Figura 1.18 A). Uno dei vantaggi dei processi hot-melt è la mancata liberazione di solventi volatili nell'ambiente.

Nonostante una reticolazione parziale possa essere desiderata per favorire il consolidamento del prepreg (B-stage), al fine di non danneggiare seriamente le apparecchiature di impregnazione, è fondamentale che la resina designata non presenti fenomeni di reticolazione troppo elevati all'interno del forno dell'impianto di impregnazione. Ciò rende le resine *fast curing* convenzionali, caratterizzate da elevate reattività, inadatte alla produzione di preimpregnati [42].

Il grado di reticolazione ottenuto durante la produzione dei prepregs ha effetti sulle loro caratteristiche fondamentali; in particolare, generalmente, all'aumentare del grado di reticolazione preliminare del B-stage:

- si verifica una diminuzione dell'adesività del prepregs;
- si verifica una diminuzione della *drapability*, cioè della deformabilità del prepreg e della sua capacità di assumere facilmente forme anche complesse.

In Figura 1.19 è rappresentato un generico impianto di impregnazione utilizzabile sia tramite tecnologia a solvente sia attraverso processi hot-melt. Caratteristiche degli impianti di produzione di prepregs sono la possibilità di intrecciare le fibre e

la larghezza massima del prepreg ottenibile. Variabili operative sono la temperatura del forno, la velocità di scorrimento delle fibre (in genere 0,5-2 m/min) ed il flusso di resina.

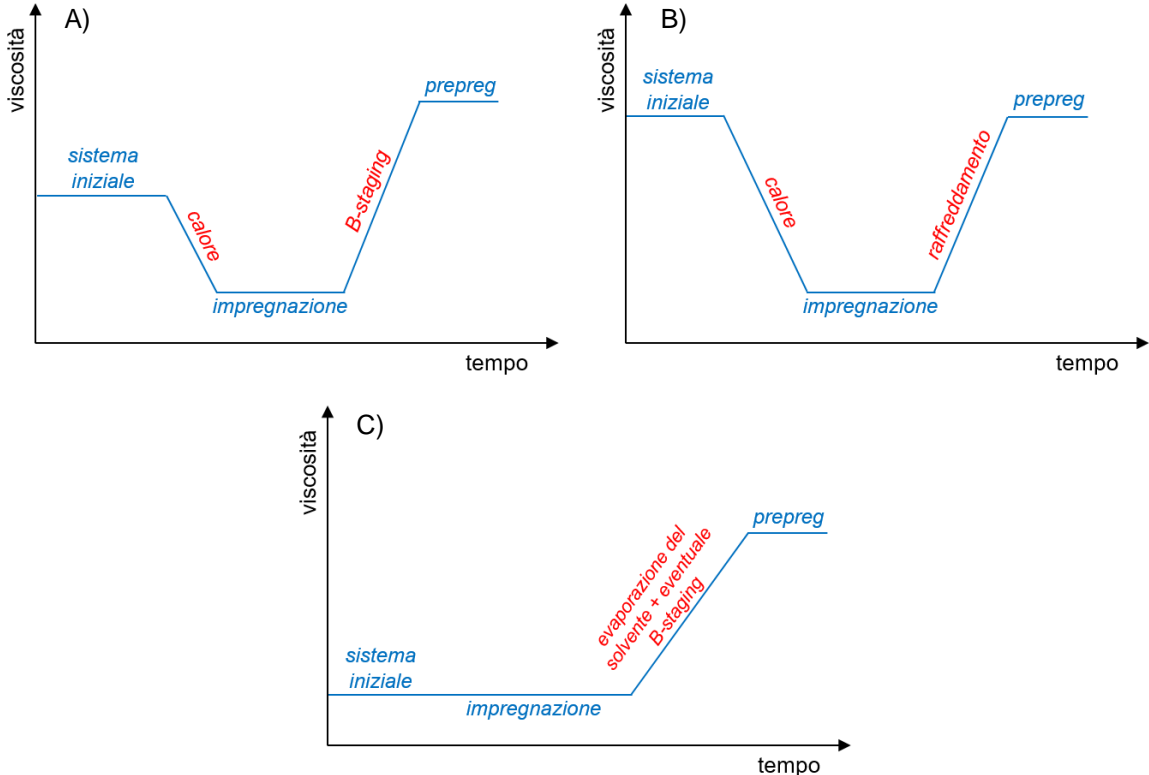


Figura 1.18: Diagramma viscosità vs tempo di diversi metodi di produzione di prepregs; A) hot-melt con B-stage; B) hot-melt senza B-stage; C) solvent impregnation senza B-stage.

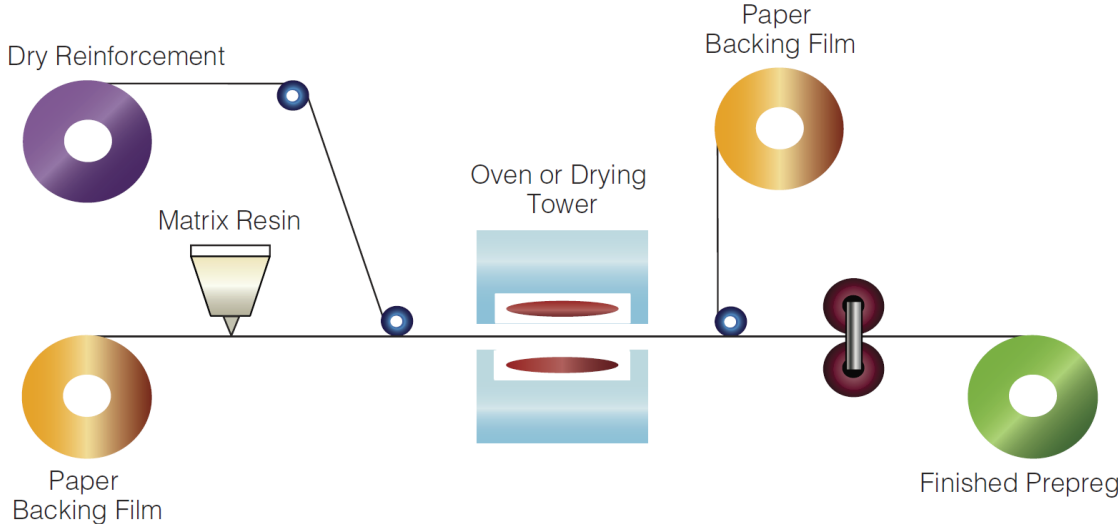


Figura 1.19: Rappresentazione schematica di un tipico impianto di impregnazione.

L'impregnazione delle fibre a partire da matrici termoindurenti, caratterizzate in genere da precursori a relativamente basso peso molecolare, è tendenzialmente più facile rispetto all'utilizzo di fusi termoplastici, molto più viscosi [18].

1.6.2. Importanza della sequenza di laminazione

La sequenza di laminazione descrive la tipologia e l'orientazione dei diversi strati di preimpregnati. In virtù della forte anisotropia dovuta all'utilizzo di fibre lunghe come agenti di rinforzo, è fondamentale una progettazione della sequenza di laminazione coerente con gli stress subiti in vita d'uso dal materiale.

Le diverse lamine possono avere diversi spessori ed essere costituiti da materiali diversi. In generale è auspicabile l'utilizzo di prepregs basati alla stessa tipologia di matrice, in modo da facilitare l'adesione tra le diverse lamine e ostacolare fenomeni di delaminazione [11].

Per descrivere l'orientazione delle diverse lamine di un laminato occorre fare riferimento ad un sistema di assi cartesiani (x, y, z). Ogni lamina è identificata con un numero che rappresenta l'angolo di orientazione delle fibre rispetto all'asse x (in caso di tessuti si fa riferimento alla direzione dell'ordito) [43]. In Figura 1.20 sono mostrati alcuni esempi di sequenze di laminazione.

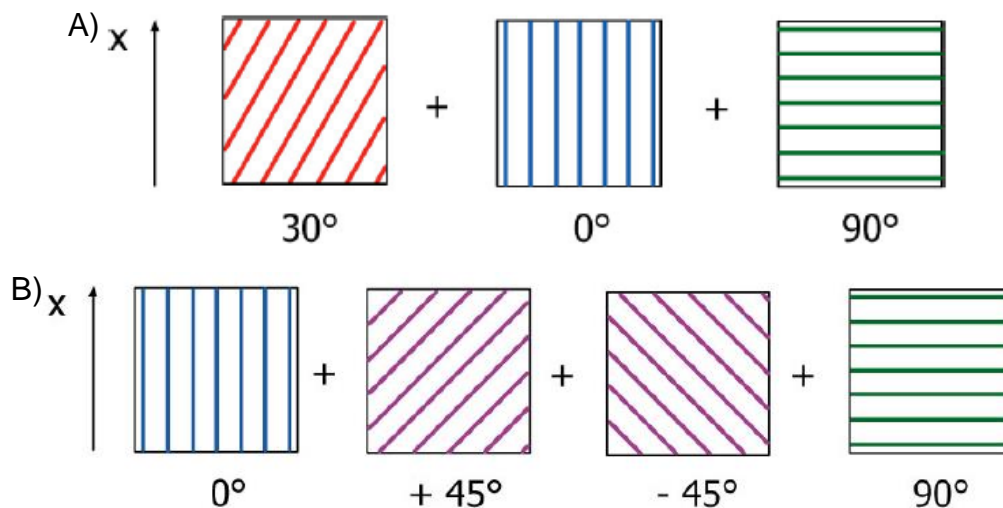


Figura 1.20: A) Sequenza di laminazione [30/0/90]; B) Sequenza di laminazione [0/+45/-45/90].

Allo scopo di limitare la distorsione dei componenti dovuta sia alla contrazione termica a seguito del ciclo di consolidamento che all'applicazione di carichi esterni è frequente il ricorso a sequenze di laminazione simmetriche rispetto al piano di mezzeria del laminato [43].

1.6.3. Formatura con sacco a vuoto

Questa tecnica di formatura prevede il taglio del prepreg nella forma desiderata, e la disposizione su uno stampo o modello; con un rullo si eliminano le bolle d'aria, prima di sovrapporre, secondo la sequenza di laminazione, altri strati di preimpregnato [44]. Il laminato così ottenuto viene interamente ricoperto dal sacco a vuoto, un film flessibile, tipicamente di nylon, fissato sullo stampo con un mastice sigillante, a cui verrà applicato il vuoto durante la cura in autoclave. In genere a contatto con il laminato vengono inseriti degli strati di materiale traspirante, necessari per permettere all'aria, ai solventi o alle sostanze volatili disciolte di essere rimosse prima del ciclo di indurimento [11]. Inoltre, è necessario utilizzare degli agenti distaccanti per riuscire ad estrarre il pezzo una volta completata la reticolazione. È poi possibile introdurre a contatto con le lamine preimpregnate degli strati di materiali assorbenti (*bleeder*), con la funzione di assorbire, secondo necessità, l'eventuale eccesso di resina dei prepregs. La combinazione del vuoto internamente al sacco e della pressione esterna, applicata durante il ciclo di cura in autoclave, infatti, fanno sì che la resina, se in eccesso, fluisca dal laminato allo strato assorbente, garantendo così il contenuto desiderato di resina nel composito finale indurito. Il vuoto interno ha inoltre lo scopo di facilitare l'estrazione dell'aria e dei volatili disciolti durante la prima fase del riscaldamento in autoclave, quando cioè la viscosità è ancora sufficientemente bassa da consentire la facile migrazione delle bolle e la loro espulsione [45]. La pressione esterna è, invece, richiesta per il consolidamento e la compattazione del laminato [46]. Uno schema degli strati necessari alla produzione di un laminato piano mediante l'utilizzo del sacco a vuoto è mostrato in Figura 1.21.

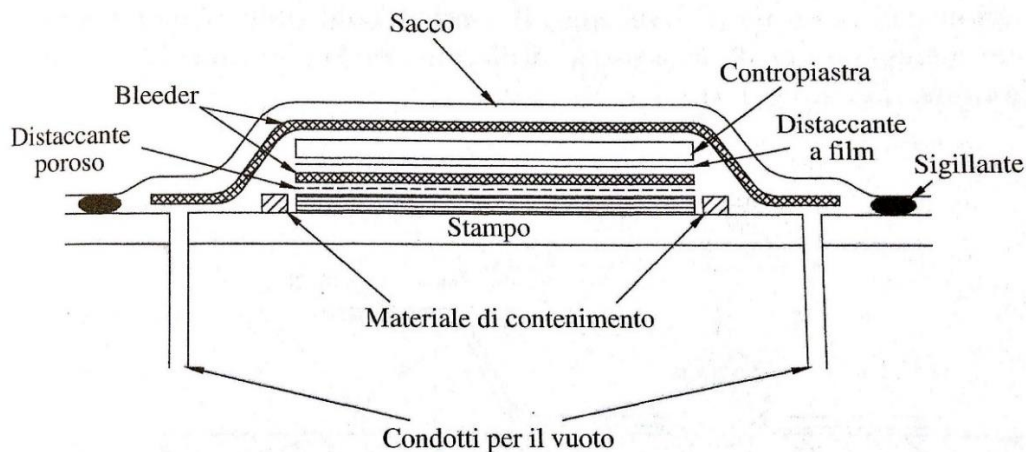


Figura 1.21: Formatura di un laminato piano con sacco a vuoto

1.6.4. Formatura attraverso avvolgimento (*wrapping*)

Il *wrapping* è una tecnica di realizzazione di tubi a spessore e diametri di piccole dimensioni dotati di grande precisione di fabbricazione. I prepregs, già tagliati opportunamente, vengono avvolti su un mandrino seguendo l'opportuna sequenza di laminazione. La macchina per il *wrapping*, di cui è mostrato un esempio in Figura 1.22, è in sostanza costituita da due piani dotati di movimento relativo tale che l'avvicinarsi di uno di essi all'altro produce l'avvolgimento del foglio di preimpregnato sul mandrino, su cui si è iniziato ad avvolgere il lembo del foglio [11]. Il susseguirsi dello stesso movimento da parte di uno dei due piani della macchina produce il completo avvolgimento dell'intero foglio di preimpregnato. Alla fine della laminazione il tutto è avvolto da un film di materiale termoretraibile, affinché durante il successivo processo di cura a caldo, si possa produrre sul materiale avvolto una pressione opportuna dovuta al restringimento del film. Tale pressione esercitata dal film termorestringente sul laminato svolge le seguenti funzioni [47]:

- Contribuire insieme alla pressione esercitata dall'autoclave al consolidamento del manufatto;
- Impedire che la resina coli durante la fase iniziale del processo di cura, quando, prima che inizi la reticolazione, all'aumentare della temperatura si presenta una diminuzione di viscosità, nel caso in cui sui prepregs non sia stata eseguita una blanda reticolazione preliminare (B-stage).
- Impedire la formazione di bolle dovute alla liberazione dell'aria e delle sostanze volatili eventualmente disciolte nella resina, che quindi rimangono disciolte.



Figura 1.22: Macchina per il wrapping

La progettazione della geometria e la realizzazione del mandrino influiscono notevolmente sulla qualità e sul costo del prodotto finito [11]. Infatti una cattiva progettazione o realizzazione può comportare come conseguenza il danneggiamento delle fibre, errori dimensionali, nonché eccessive tensioni residue. A seconda delle caratteristiche del prodotto da realizzare si costruiscono quindi mandrini più o meno complessi; la scelta del materiale più opportuno da utilizzare, e quindi delle operazioni e del lavoro necessari per costruirlo, è dettata da varie esigenze, quali forma, peso, grado di finitura, ecc. I materiali più comuni per la costruzione dei mandrini sono acciaio e alluminio [10]. L'estrazione del mandrino viene usualmente effettuata tirando il manufatto in composito assialmente contro un collare, detto estrattore; ovviamente prima della laminazione è necessario cospargere il mandrino con un opportuno agente distaccante.

1.6.5. Processo di cura in autoclave di un laminato

Il metodo utilizzato tradizionalmente per la cura di laminati è l'autoclave. Durante il processo di polimerizzazione sono particolarmente importanti i cambiamenti di viscosità della resina. Quando un laminato viene curato, inizialmente la viscosità della resina diminuisce a causa dell'aumento di temperatura, per poi aumentare rapidamente appena comincia la reticolazione [9][42]. Il punto migliore per applicare la pressione è quando la viscosità della resina è minima [3][42] (Figura 1.23); infatti in tal modo si è sicuri che l'aria e le molecole gassose contenute nella

resina abbiano avuto il tempo necessario ad essere eliminate. Se non si conoscono le variazioni di viscosità subite dalla resina, è consigliato effettuare uno stadio preliminare in cui si applica il vuoto al composito, al fine di degasare la resina prima della cura sotto pressione, che fungerebbe da ostacolo [48].

Generalmente durante un normale ciclo di cura in autoclave l'andamento crescente di temperatura non è continuo, ma avviene a step con diverse fermate a temperature prestabilite, per facilitare il flusso di resina verso l'esterno del pezzo ed evitare formazione di vuoti. Le fermate, inoltre, permettono di ottenere più facilmente una distribuzione di temperatura uniforme all'interno del laminato, in modo da ottenere lo stesso grado di reticolazione quasi simultaneamente in tutto il pezzo.

Un riscaldamento troppo lento fa in modo che la reticolazione abbia tempo di iniziare a temperature inferiori, cui corrispondono maggiori viscosità della resina. In tal caso è possibile che i gas rimangano intrappolati nella resina, e che aumenti il grado di vuoto del composito.

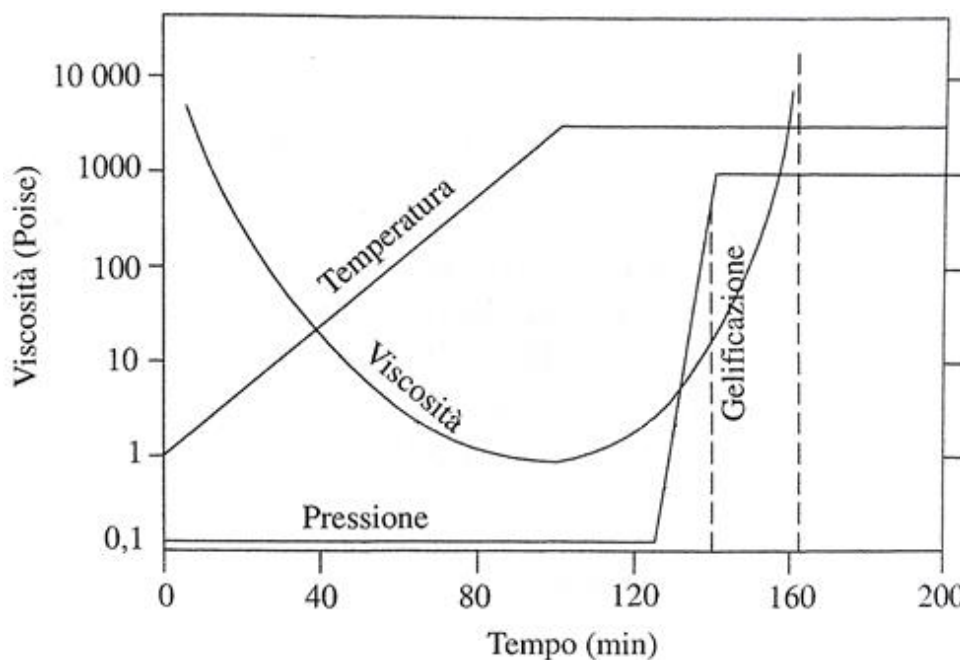


Figura 1.23: Esempio di un ciclo di cura in autoclave ottimizzato rispetto alla viscosità del sistema.

La presenza di umidità assorbita nei prepregs a matrice epossidica può fortemente influenzare la reticolazione e indebolire la struttura della matrice. Se l'umidità non

è eccessiva, può facilmente essere rimossa attraverso uno step di vuoto prima della cura [3].

1.7. Applicazioni

Le prime applicazioni storiche dei materiali compositi polimerici, risalenti agli anni 1960-70 sono state sviluppate in quei settori che più di altri erano interessati alla ricerca di prestazioni elevate, in particolare l'industria aeronautica, sia civile che militare, che viveva un periodo di particolare espansione.

L'Italia eccelle nella produzione di attrezzi e articoli sportivi ad alta tecnologia nei quali si fa largo uso di materiali compositi avanzati. La continua ricerca e l'innovazione tecnologica in questo settore hanno riconosciuto a tali materiali un ruolo di primaria importanza, non solo da un punto di vista tecnologico, poiché essi non sono sostituibili dai materiali tradizionali, ma anche da un punto di vista commerciale, essendo oggetto di una crescente domanda. Le applicazioni dei compositi polimerici, un tempo riservate ai settori ad alta tecnologia quali quelli aerospaziale, aeronautico e militare, che notoriamente fruivano di elevate disponibilità finanziarie, si sono largamente diffuse in altri ambiti, e sembra che tale diffusione sia destinata a coinvolgere anche settori che producono beni di consumo. Tra gli ambiti in cui non si può prescindere dall'impiego di materiali compositi anche dal punto di vista commerciale si può annoverare il ciclismo, lo sci, l'automobilismo, il tennis, la pesca sportiva, il wind-surf, il canottaggio, il tiro con l'arco e altri sport in cui sia necessario poter disporre di attrezzi leggeri "nervosi" e resistenti.

2. Scopo della tesi

Una delle tecniche di formatura di materiali compositi più utilizzata è la laminazione a partire da prepregs seguita da un ciclo di cura in autoclave [9], in cui avviene la reticolazione dei precursori polimerici.

L'autoclave rappresenta una metodologia di cura abbastanza flessibile nonostante essa sia caratterizzata da elevati tempi di processo a causa della notevole inerzia termica, che comporta lente velocità di riscaldamento e raffreddamento [18]. Una delle possibilità per velocizzare il processo di cura in autoclave, ed aumentare quindi la produttività, consiste nell'utilizzare resine polimeriche a rapido tempo di cura (*fast curing*). Tipicamente le resine commerciali *fast curing* presentano un'elevata reattività, che le rende ideali per processi ad infusione come il *Resin Transfer Molding* (RTM) e generalmente altrettanto inadatte alla produzione di preimpregnati [42]. In tal caso, infatti, è richiesta una bassa reattività della resina, in modo da:

- evitare eccessivi fenomeni di reticolazione durante la fase di impregnazione, con potenziale danneggiamento dell'impianto di impregnazione e diminuzione delle caratteristiche di *tack* e *drape* del prepreg [15];
- garantire un'adeguata *shelf life* del prepreg.

A causa delle problematiche sopracitate, non esistono sul mercato resine *fast curing* appositamente formulate per la realizzazione di prepregs.

Lo sviluppo e produzione di preimpregnati basati su resine *fast curing* può aprire la via all'utilizzo di processi di cura alternativi per i materiali compositi prodotti a partire da prepregs, come per esempio l'uso di riscaldamento per induzione o di sistemi a microonde o a radiazione infrarossa. Questi ultimi sistemi sono estremamente interessanti anche in termini di flessibilità produttiva, in quanto, a differenza dell'autoclave, in questi casi la reticolazione della resina può avvenire sul singolo pezzo, permettendo quindi una modulazione del ciclo di cura sulla base di esigenze specifiche.

In collaborazione con Reglass Srl, azienda leader nella progettazione e realizzazione di componenti cilindrici in materiale composito a matrice polimerica

rinforzata con fibre di carbonio, gli obiettivi principali di questo lavoro di tesi sono la ricerca e l'industrializzazione di un processo di produzione di prepregs costituiti da una resina epossidica *fast curing*, ma allo stesso tempo caratterizzati da buone proprietà di adesività e flessibilità, nonché da elevate T_g .

Il presente lavoro si pone come la naturale prosecuzione di un precedente elaborato di tesi [49], in sono state caratterizzate diverse formulazioni di resina epossidica basate su prodotti commerciali, al fine di diminuire i tempi di reticolazione rispetto alla principale formulazione attualmente utilizzata da Reglass Srl (Resina R), pur mantenendo una T_g confrontabile con il riferimento standard commercializzato. Lo studio è stato indirizzato verso la modifica del sistema indurente/accelerante, utilizzando gli stessi precursori epossidici forniti dall'azienda. In particolare il sistema indurente più promettente è risultato essere l'Indurente A2, così denominato per motivi di segretezza industriale, studiato in percentuali variabili tra l'1% e il 10% in massa rispetto al quantitativo di precursori epossidici.

I principali punti salienti di questo lavoro di tesi sono quindi:

- valutare la quantità ottimale di Indurente A2 da utilizzare, in maniera tale da diminuire i tempi di reticolazione, mantenendo, allo stesso tempo, una T_g post cura simile a quella della Resina R di riferimento;
- verificare la possibilità di industrializzare un processo di produzione di prepregs mediante tecnologia di impregnazione a solvente, utilizzando la formulazione scelta al punto precedente;
- caratterizzare termicamente, cineticamente e meccanicamente il nuovo prepreg prodotto, confrontandolo con il Prepreg R di riferimento, soprattutto per verificare se i vantaggi in termini di tempo di cura della nuova formulazione siano mantenuti anche quando questa entra a far parte di un sistema più complesso come un preimpregnato. Non è, infatti, scontato il medesimo comportamento osservato per la resina pura, poiché il processo stesso di impregnazione può comportare modifiche indesiderate su formulazioni particolarmente reattive come quelle utilizzate per le resine *fast curing*.
- Ottimizzare i processi di cura industriali di Reglass Srl in funzione del nuovo prepreg prodotto.

Gli studi sono stati eseguiti soprattutto mediante analisi calorimetriche DSC, che rappresenta la tecnica più indicata per questi scopi [33][34][35]. In particolare sono state svolte le seguenti tipologie di indagine:

- **Prove dinamiche** con velocità di riscaldamento di 5,10 e 20 °C/min seguite da un'ulteriore rampa di riscaldamento a 20°C/min; esse hanno rappresentato uno screening preliminare, utile soprattutto a determinare la T_g presente prima della reticolazione, il calore sviluppato durante la reticolazione e la T_g al termine della reticolazione.
- **Prove isoterme** alle temperature dei cicli di cura dell'azienda (100°C e 130°C), utili soprattutto per confrontare le velocità di reticolazione e per determinare i tempi necessari alla completa reticolazione.
- **Simulazioni dei cicli di cura industriale dell'azienda**, per valutare l'effettiva T_g al termine della cura industriale.

3. Risultati e discussione

3.1. Processo di selezione della nuova formulazione *fast curing*

Reglass Srl utilizza attualmente il processo in autoclave come metodologia di cura per i propri compositi laminati in fibra di carbonio a matrice epossidica. Lo svantaggio principale dell'autoclave come metodo di cura è legato alla sua elevata inerzia termica, intesa come lunghi tempi di riscaldamento e raffreddamento, che prolungano i processi di cura industriali [18]. Al fine di aumentare la produttività dell'azienda, in un precedente lavoro di tesi [49] è stata proposta la ricerca di una resina *fast curing* che fosse industrialmente utilizzabile per la produzione di prepregs, costituenti essenziali dei prodotti dell'azienda. Lo studio è cominciato con la caratterizzazione del formulato attualmente utilizzato da Reglass Srl, e proseguito attraverso la caratterizzazione ed il confronto di nuovi formulati, costituiti da diversi sistemi indurenti.

3.1.1. Studio del comportamento del formulato industriale Resina R

In un precedente lavoro di tesi [49] è stato caratterizzato termicamente e cineticamente il principale formulato industriale di resina utilizzato da Reglass Srl (Resina R). Tale studio ha rappresentato il riferimento fondamentale con cui confrontare tutte le modifiche alla formulazione, finalizzate alla diminuzione del tempo di cura. La Resina R è costituita da una miscela di prepolimeri epossidici a base di diglicidil etero del bisfenolo A a diversa lunghezza di catena, da un sistema indurente costituito da un indurente e da un accelerante, e da una determinata quantità di metiletil chetone (MEK), utilizzato come solvente al fine di abbassare la viscosità del formulato e facilitare il processo di impregnazione delle fibre.

La caratterizzazione termica della Resina R è stata eseguita mediante analisi DSC, effettuando inizialmente prove a diverse velocità di riscaldamento, a 5, 10 e 20 °C/min (denominate in seguito dinamiche R5, R10 e R20 rispettivamente), seguite da un riscaldamento in seconda scansione a 20°C/min per verificare la T_g post reticolazione e la presenza di un'eventuale reticolazione residua, osservabile come segnale esotermico presente a temperature maggiori della T_g ottenuta [31]. La temperatura massima impostata in tali prove è stata 260°C, temperatura alla quale una preventiva analisi TGA ha dimostrato che non avvenissero fenomeni degradativi.

I risultati di queste prove sono riportati in Figura 3.1 e in Tabella 3.1.

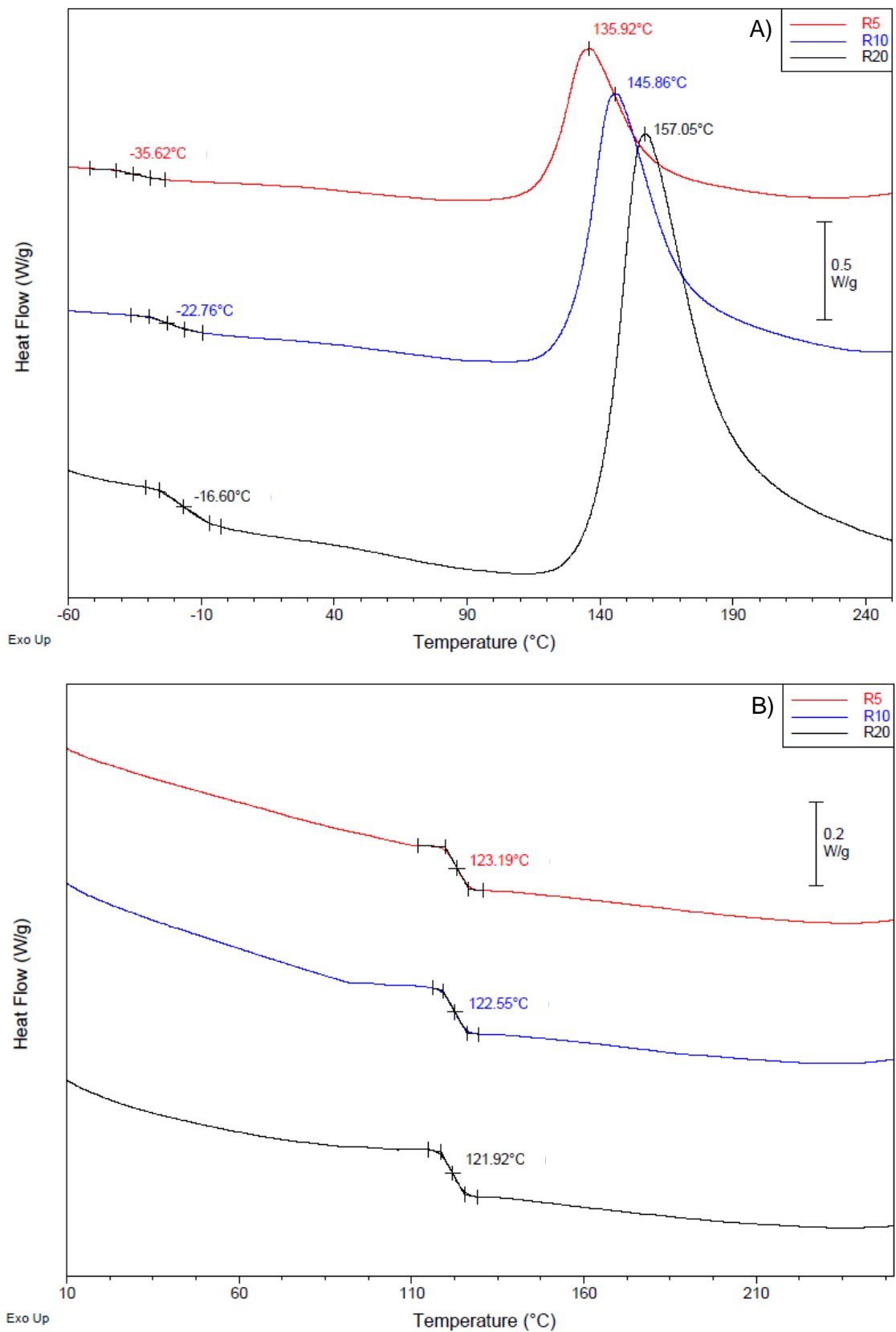


Figura 3.1: Termogrammi DSC relativi al formulato di riferimento Resina R con rampa di riscaldamento R5 (rosso), R10 (blu) e R20 (nero) in prima scansione (A), e in seconda scansione con rampa di riscaldamento a 20°C/min (B)

Analizzando i termogrammi DSC in Figura 3.1 (A) si osserva una T_g dei precursori oligomerici al di sotto della temperatura di 0°C . In particolare si può osservare come essa diminuisca al diminuire della velocità di riscaldamento; infatti al diminuire della rampa di riscaldamento aumenta il tempo per il quale il campione viene mantenuto ad una certa temperatura, e quindi la transizione vetrosa viene registrata a temperature relativamente inferiori. Dai termogrammi si evidenzia, inoltre, un evento esotermico dovuto alla reazione di reticolazione, caratterizzato da un picco singolo e ben definito, il cui massimo varia leggermente in funzione della velocità di riscaldamento, come riportato in Tabella 3.1. È importante osservare la mancanza di fenomeni esotermici di reticolazione a basse temperature: ciò è, infatti, fondamentale se si desidera utilizzare tale formulazione per la produzione di prepregs, nel cui processo di produzione la resina può raggiungere temperature anche di 80°C . L'entalpia di reticolazione, come indicato in Tabella 3.1, tende a diminuire all'aumentare della velocità di riscaldamento e addirittura, nel caso della rampa R20 ($20^\circ\text{C}/\text{min}$), la reticolazione non sembra arrivare a completezza entro la temperatura massima applicata (260°C), in quanto il segnale del flusso di calore non torna mai a raggiungere nuovamente la linea di base. Questo comportamento è dovuto al fatto che velocità di riscaldamento minori consentono tempi di reazione più lunghi.

In Figura 3.1 (B) sono mostrati i termogrammi DSC relativi alla seconda scansione di riscaldamento, effettuata per tutti i campioni alla velocità di $20^\circ\text{C}/\text{min}$, ed utilizzata per registrare le temperature di transizione vetrosa dei campioni di resina al termine della reticolazione. Le T_g post cura dei diversi campioni sono molto simili tra loro, ad indicare che il materiale riesce a raggiungere analoghi livelli di reticolazione a prescindere dalle condizioni di riscaldamento applicate inizialmente. Durante tutti i riscaldamenti in seconda scansione, inoltre, si nota l'assenza di picchi esotermici di reticolazione residua, indicazione che la reticolazione raggiunta in prima scansione dalla Resina R non può essere migliorata senza modificare le condizioni di reazione.

Tabella 3.1: Principali risultati ottenuti in seguito alle analisi DSC dinamiche R5, R10 e R20 della Resina R

Formulazione	Trattamento	T _g in prima scansione (°C)	ΔH (J/g)	T del massimo punto di reticolazione (°C)	T _g post cura (°C)
Resina R	Dinamica R5	-35	286	136	123
	Dinamica R10	-22	280	146	122
	Dinamica R20	-16	259	157	122

La resina R è stata inoltre sottoposta in DSC a programmi che simulano i principali processi di cura in autoclave utilizzati da Reglass Srl, svolti a 100°C e 130 °C, al fine di ottenere un'indicazione della reale T_g che la resina possiede dopo i processi di cura industriali. Nella simulazione di tali processi di cura industriale i campioni vengono sottoposti a un lento riscaldamento, che simula quello compiuto dall'autoclave, per poi essere mantenuti in temperatura per il tempo previsto. È necessario ricordare che l'efficienza dello scambio termico e della trasmissione del calore all'interno della fornace DSC per un campione di pochi milligrammi di materiale è estremamente più elevata rispetto alle condizioni reali presenti in autoclave; queste prove sono dunque da considerarsi solo indicative del comportamento che può raggiungere il materiale quando processato in condizioni reali. In queste prove, una volta terminata la simulazione della cura industriale, il campione viene raffreddato all'interno della fornace DSC e in seguito riscaldato alla velocità di 20°C/min da 0°C a 260°C per poter determinare la T_g raggiunta e verificare l'eventuale presenza di una reticolazione residua.

Come indicato in Tabella 3.2, le simulazioni dei cicli di cura industriali a 100°C e 130°C per la Resina R hanno portato a T_g post cura rispettivamente di 116°C e 114°C. Le analisi hanno dimostrato che nel processo a 130°C la reticolazione si completa già al termine del lento stadio di riscaldamento iniziale. Al contrario, il processo a 100°C necessita dello step isoterma per proseguire la reticolazione; inoltre, in tal caso è stata identificata un'entalpia di reticolazione residua di circa 5 J/g, come mostrato in Figura 3.2.

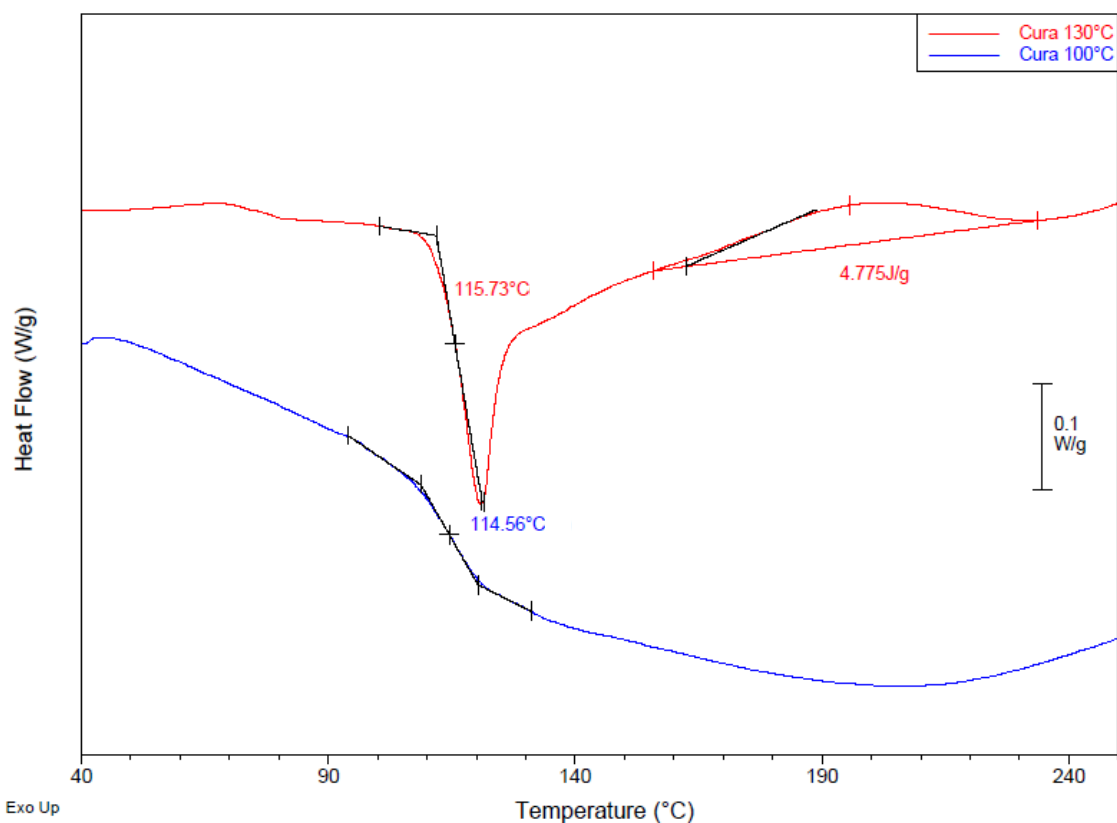


Figura 3.2: Termogrammi DSC relativi all'ultimo step di riscaldamento a 20°C/min delle cure a 100°C e 130°C per la Resina R

Tabella 3.2: Principali risultati ottenuti in seguito alle simulazioni dei cicli di cura a 100 e 130°C della Resina R

Formulato	Trattamento	T _g post cura (°C)	Reticolazione residua (J/g)
Resina R	Cura 100°C	116	5
	Cura 130°C	114	-

Nonostante le simulazioni dei processi di cura industriali, come detto in precedenza, prevedano già uno stadio isoterma, siccome la reticolazione comincia ad avvenire già durante il lento stadio di riscaldamento, è stato ritenuto opportuno procedere a prove isoterme in cui tale stadio è rimosso. Attraverso tali prove isoterme, svolte a temperature analoghe a quelle dei processi di cura industriali (100°C e 130°C), è stato possibile stabilire i tempi necessari a completare la reticolazione, nonché valutare la velocità di reticolazione della resina [34]. Le analisi sono state effettuate inserendo i pan contenenti i campioni nella fornace già preriscaldata alla temperatura prevista, in modo da evitare la reticolazione della resina qualora il campione fosse stato scaldato dentro la cella. Dopo essere stati mantenuti a temperatura costante per i tempi necessari alla reticolazione, i

campioni vengono raffreddati velocemente e sottoposti ad una scansione successiva per valutare l'eventuale presenza di una reticolazione residua. I risultati di tali prove isoterme per la formulazione industriale Resina R sono riassunti in Tabella 3.3 e raffigurati in Figura 3.3. In particolare è possibile osservare che, aumentando la temperatura dello stadio isoterma, il tempo relativo al punto di massimo del picco esotermico diminuisce drasticamente (da ca. 23 minuti a ca. 3 minuti), ad indicare un più rapido raggiungimento della velocità di massima reticolazione. Allo stesso modo il ritorno del segnale esotermico verso la linea di base appare più rapido per l'isoterma a 130°C rispetto a quella a 100°C, indicazione del fatto che la reticolazione a 130°C è decisamente più rapida. Nel caso del processo isoterma a 100°C, inoltre, si evidenzia un leggero fenomeno di reticolazione residua (22 J/g), a significare l'incompletezza della reticolazione avvenuta durante lo step isoterma.

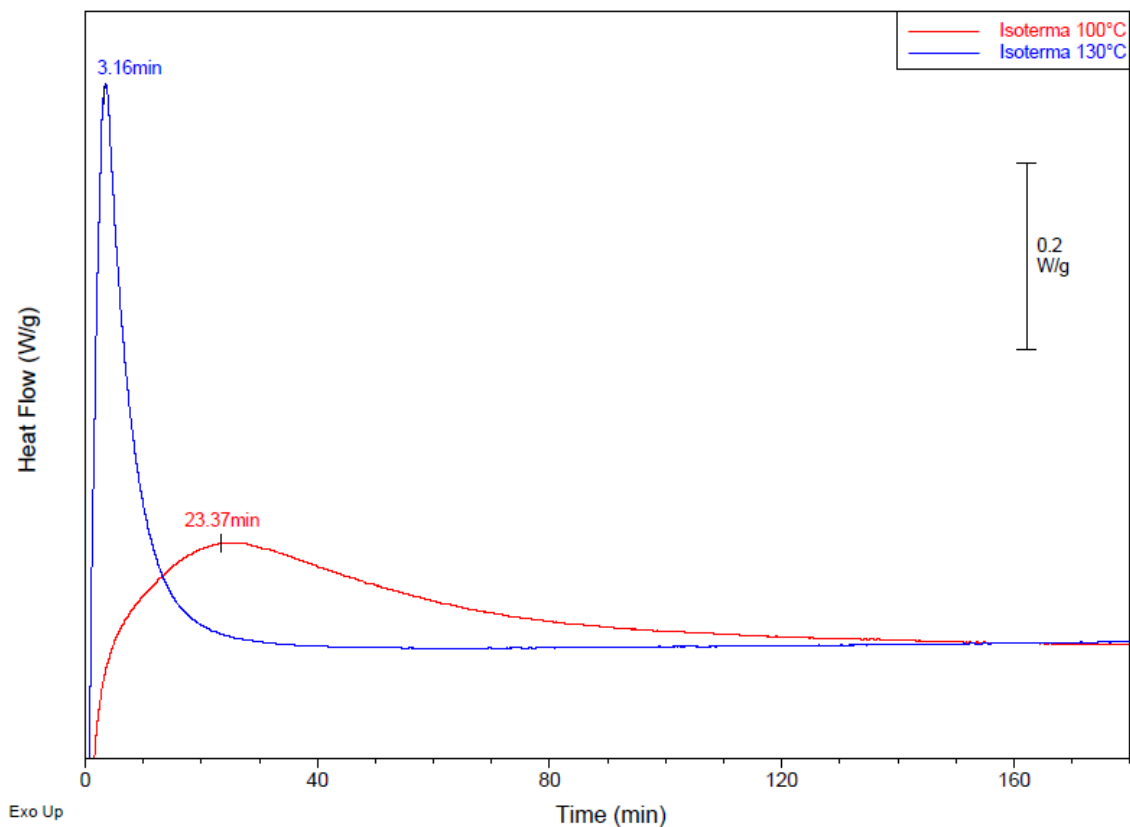


Figura 3.3: Termogrammi DSC relativi alle prove in isoterma a 100°C e 130°C per la Resina R

Tabella 3.3: Principali risultati ottenuti in seguito alle analisi DSC isoterme a 100 e 130°C per la Resina R

Formulato	Trattamento	t picco (min)
Resina R	Isoterma 100°C	23
	Isoterma 130°C	3

3.1.2. Studio del comportamento di formulati contenenti l'Indurente A2 e selezione del formulato ottimale

Nel precedente lavoro di tesi [49], a partire dai medesimi precursori epossidici del formulato industriale Resina R, sono state prodotte e caratterizzate diverse formulazioni, modificando il sistema indurente al fine di accorciare i tempi di cura necessari, pur mantenendo una T_g confrontabile. Uno dei sistemi indurenti più promettenti è risultato essere l'Indurente denominato per motivi di segretezza A2, studiato in percentuali comprese tra l'1% e il 10% in massa, come riportato in Tabella 3.4.

Tabella 3.4: Formulazioni contenenti l'Indurente A2

Formulato	Precursori epossidici e solvente (% wt/wt)	Indurente A2 (% wt/wt)
A2 1%	99	1
A2 2%	98	2
A2 2,5%	97,5	2,5
A2 3%	97	3
A2 3,5%	96,5	3,5
A2 4%	96	4
A2 4,5%	95,5	4,5
A2 5%	95	5
A2 5,5%	94,5	5,5
A2 6%	94	6
A2 7%	93	7
A2 10%	90	10

Al fine di confrontare preliminarmente i diversi formulati contenenti l'Indurente A2 e di individuare quello ottimale, sono state svolte analisi DSC dinamiche con velocità di riscaldamento di 5°C/min (R5). Si è deciso di utilizzare una rampa di riscaldamento lenta (5°C/min) poiché in tal modo si fornisce al campione un

maggior tempo di reazione, dando la possibilità ad un maggior numero di gruppi epossidici di reagire [33].

Le analisi DSC dinamiche R5 hanno prodotto i risultati riportati in Tabella 3.5 e mostrati in Figura 3.4.

Tabella 3.5: T_g ed entalpie di reticolazione delle diverse formulazioni con l'Indurente A2 e della Resina R di riferimento ottenute mediante analisi DSC dinamica R5

Formulato	Trattamento	ΔH (J/g)	T_g post cura ($^{\circ}C$)
A2 1%	Dinamica R5	74,3	78
A2 2%	Dinamica R5	172,2	123
A2 2,5%	Dinamica R5	207,2	128
A2 3%	Dinamica R5	227,5	129
A2 3,5%	Dinamica R5	250,7	126
A2 4%	Dinamica R5	260,4	124
A2 4,5%	Dinamica R5	262,5	122
A2 5%	Dinamica R5	267	119
A2 5,5%	Dinamica R5	277,2	117
A2 6%	Dinamica R5	276,8	114
A2 7%	Dinamica R5	277	109
A2 10%	Dinamica R5	278	99
Resina R	Dinamica R5	286	123

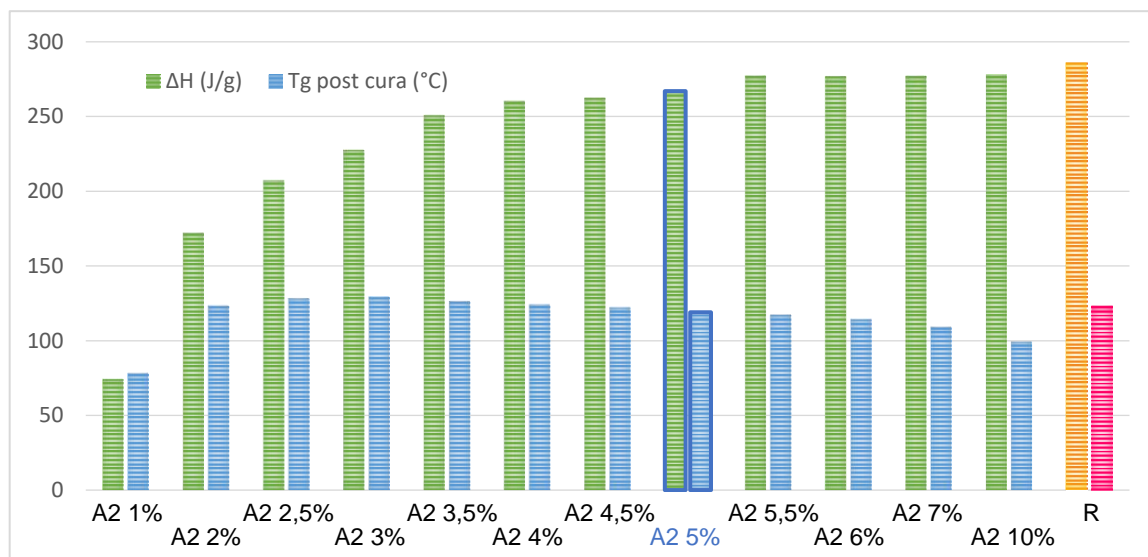


Figura 3.4: T_g ed entalpie di reticolazione delle diverse formulazioni con l'Indurente A2 e della Resina R di riferimento ottenute mediante analisi DSC dinamica R5

Dai termogrammi DSC condotti per velocità di riscaldamento R5 (5°C/min) si osserva che l'entalpia di reticolazione cresce all'aumentare della percentuale di Indurente A2 presente. Tuttavia all'aumentare della quantità di indurente si riscontra anche un fenomeno di plastificazione, che si manifesta come una diminuzione della T_g post cura. L'entalpia di reticolazione fornisce un'indicazione molto importante riguardo al grado di avanzamento della reazione; in genere per garantire le migliori proprietà meccaniche e una loro stabilità nel tempo è necessario che la resina sia completamente reticolata. Tra le formulazioni basate sull'Indurente A2 analizzate, le formulazioni contenenti il 3, 4, 5 e 6% di Indurente A2 hanno mostrato il miglior compromesso tra completezza della reticolazione (intesa come entalpia di reticolazione) e T_g , e pertanto sono state analizzate più scrupolosamente simulando i processi di cura industriale a 100°C e 130°C, al fine di avere un'indicazione sulle T_g ottenibili industrialmente, e sottoponendole ad analisi isoterme, per valutare i tempi e le differenze tra le velocità di reticolazione applicate.

È importante osservare che, così come per il formulato industriale Resina R, anche per le formulazioni a base di Indurente A2 sono assenti fenomeni esotermici a basse temperature; come precedentemente specificato, infatti, ciò è fondamentale se si desidera utilizzare tali formulazioni per la produzione di prepregs [42], nel cui processo di preparazione la resina viene scaldata, fino a raggiungere temperature anche intorno agli 80°C, seppure per tempi molto brevi.

I risultati ottenuti attraverso le simulazioni dei programmi di cura industriali sono riportati in Tabella 3.6; In questo caso, a causa di fenomeni di rilassamento entalpico, la determinazione della T_g è stata più difficoltosa.

Tabella 3.6: T_g risultanti al termine delle simulazioni dei cicli di cura a 100°C e 130°C delle formulazioni con l'Indurente A2 selezionate e della Resina R di riferimento

Formulato	Trattamento	T_g post cura (°C)
A2 3%	Cura 100°C	117
	Cura 130°C	122
A2 4%	Cura 100°C	117
	Cura 130°C	115
A2 5%	Cura 100°C	117
	Cura 130°C	111
A2 6%	Cura 100°C	113
	Cura 130°C	112
Resina R	Cura 100°C	116
	Cura 130°C	114

Come precedentemente notato nelle analisi dinamiche, anche le simulazioni dei cicli di cura industriali hanno evidenziato una diminuzione della T_g post cura all'aumentare della quantità di Indurente A2 presente, sintomo di un effetto plastificante provocato dall'eccessiva quantità di indurente.

Infine le analisi condotte in modalità isoterma a 100°C e 130°C hanno dimostrato che la reticolazione delle formulazioni contenenti l'Indurente A2 è sensibilmente più veloce rispetto alla formulazione di riferimento attualmente utilizzata industrialmente (Resina R) (Figura 3.5). Ciò è comprovato dal fatto che, come illustrato in Tabella 3.7, i tempi relativi ai punti di massimo dei picchi esotermici diminuiscono all'aumentare dell'Indurente A2 aggiunto, ad indicare un più rapido raggiungimento della massima velocità di reticolazione. Inoltre, come osservabile dai termogrammi mostrati in Figura 3.5, sia per le analisi isoterme a 100°C sia per le analisi isoterme a 130°C, i tempi necessari a completare la reticolazione si accorciano all'aumentare della quantità di Indurente A2. Tale diminuzione dei tempi necessari alla completa reticolazione è più accentuata nelle isoterme a 100°C rispetto a quelle a 130°C.

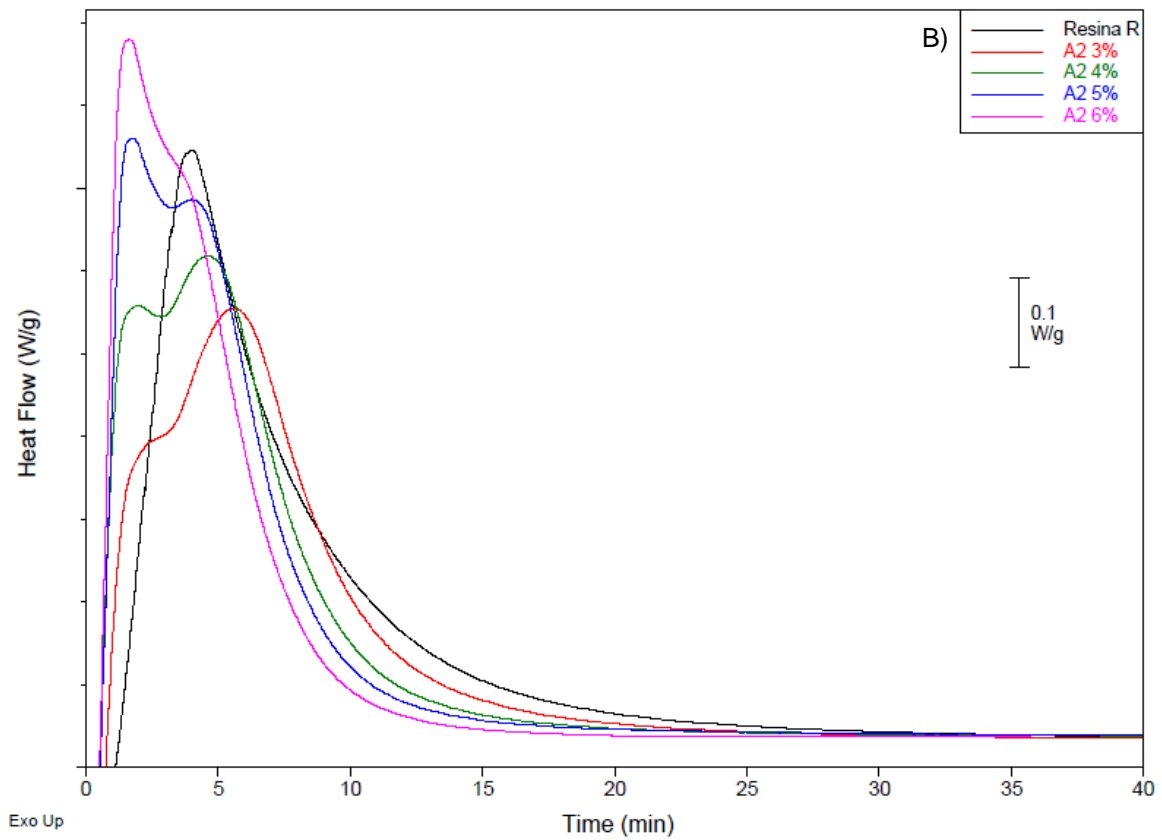
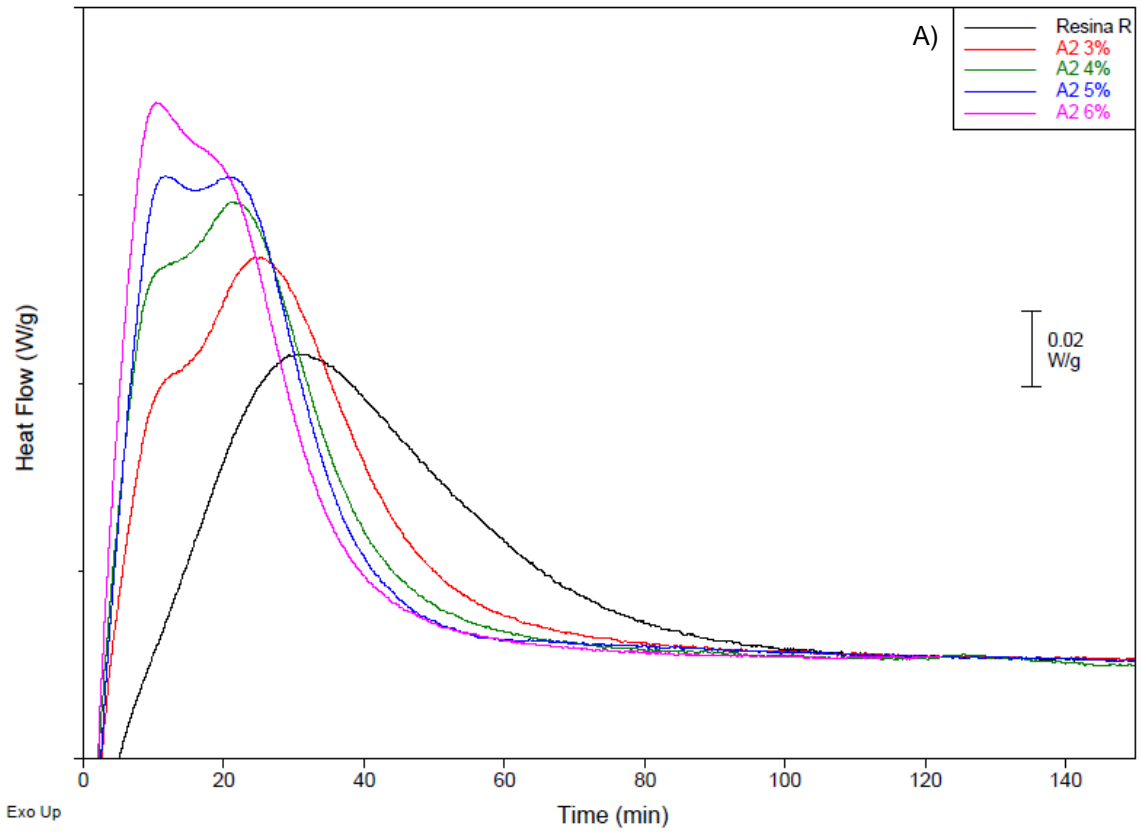


Figura 3.5: Termogrammi DSC relativi alle analisi isoterme a 100°C (A) 130°C (B) per le formulazioni selezionate con Indurente A2 e per la Resina R di riferimento

Tabella 3.7: Tempi relativi ai punti di massimo dei picchi esotermici relativi alle analisi isoterme a 100 e 130°C delle formulazioni con l'Indurente A2 selezionate e della Resina R di riferimento

Formulato	Trattamento	t picco (min)
A2 3%	Isoterma 100°C	13
	Isoterma 130°C	3
A2 4%	Isoterma 100°C	13
	Isoterma 130°C	3
A2 5%	Isoterma 100°C	12
	Isoterma 130°C	2
A2 6%	Isoterma 100°C	10
	Isoterma 130°C	2
Resina R	Isoterma 100°C	23
	Isoterma 130°C	3

In seguito a tutte le analisi effettuate, di comune accordo con Reglass Srl, si è deciso di selezionare il formulato contenente il 5% di Indurente A2, in quanto esso presenta il miglior compromesso tra diminuzione del tempo necessario alla completa reticolazione e T_g post cura ottenuta in seguito alla simulazione dei processi industriali. Il Formulato A2 5% verrà, quindi, preso in considerazione per la produzione industriale di prepregs unidirezionali (UD) attraverso l'impianto di impregnazione a solvente utilizzato comunemente da Reglass Srl.

3.2. Industrializzazione processo di impregnazione a solvente

3.2.1. Studio della reticolazione del Formulato A2 5% e della Resina R durante il processo di impregnazione

Il Formulato A2 5% selezionato ha dimostrato di possedere ottimi presupposti per la sostituzione del formulato industriale Resina R nella produzione di prepregs mediante processo di impregnazione a solvente. Come desiderato, infatti, esso necessita di un tempo di cura minore, pur mantenendo una T_g post cura apprezzabile; inoltre esso è semplice da utilizzare, poiché ha una viscosità simile alla formulazione attualmente utilizzata (Resina R), è ottenibile in maniera semplice a partire da due soli componenti e non presenta particolari problemi di tossicità, che ne complicano la lavorazione. Tuttavia affinché tale nuova formulazione sia utilizzabile industrialmente è fondamentale che non si presentino

ingenti fenomeni di reticolazione all'interno del forno utilizzato per l'evaporazione del solvente nell'impianto di impregnazione: un evento simile, infatti, potrebbe danneggiare seriamente l'impianto. Ad ogni modo, in alcuni casi, un leggero grado di reticolazione (B-stage) può essere desiderato, per favorire il consolidamento del preimpregnato e migliorarne la lavorabilità [9].

In questo lavoro di tesi, al fine di scongiurare la presenza di fenomeni di reticolazione del formulato selezionato e abilitarne, così, l'ingresso nell'impianto di impregnazione, sono state svolte delle analisi DSC isoterme alle temperature di 50, 70 e 80°C per 15, 30 e 60 minuti ciascuna, seguite da un riscaldamento a 20°C/min. Tali temperature e tempi simulano, con ampio margine di errore, le condizioni alle quali la resina può trovarsi quando scorre all'interno del forno dell'impianto di impregnazione. Sono state prese in considerazione le T_g del formulato al termine dello stadio isoterma, nonché i calori di reticolazione residua, avvenuta nello stadio di riscaldamento a 20°C/min successivo. I risultati di tali prove sono riportati in Tabella 3.8.

Tabella 3.8: Risultati ottenuti in seguito alle analisi isoterme svolte a 50, 70 e 80°C per 15, 30 e 60 minuti ciascuna sul Formulato A2 5% selezionato

Formulato	T isoterma (°C)	Durata isoterma (min)	T_g dopo lo stadio isoterma (°C)	Reticolazione residua (J/g)
A2 5%	50	15	-24	269,5
		30	-18	251,5
		60	-22	261,8
	70	15	-16	241,3
		30	-6	221,3
		60	0	212
	80	15	3	223,6
		30	3	208,9
		60	31	143,8

Dalle analisi effettuate si può affermare che il formulato selezionato non reticola affatto se posto alla temperatura di 50°C per tempi fino a 60 min; infatti la T_g dopo lo stadio isoterma e l'entalpia di reticolazione residua rimangono pressoché inalterate, rispettivamente a circa -20°C e circa 260 J/g. Al contrario lievi fenomeni di reticolazione si riscontrano quando esso è sottoposto alle temperature di 70°C

e 80°C. La reticolazione avvenuta durante tali stadi isotermi causa, infatti, un graduale innalzamento della T_g ed una corrispondente diminuzione dell'entalpia di reticolazione residua. Ovviamente il massimo fenomeno di reticolazione si osserva quando il campione è sottoposto alla temperatura di 80°C per 60 min; in tal caso la T_g dopo lo stadio isoterma raggiunge i 31°C, mentre l'entalpia di reticolazione residua diminuisce fino a 143,8 J/g.

Tuttavia, nonostante si osservi una certa reticolazione del formulato quando posto a 70 e 80°C, essa è assolutamente accettabile ai fini del processo di impregnazione, dove la resina resta a tali temperature solamente per qualche minuto.

Al fine di comprendere il grado di affidabilità di questa prova condotta sul Formulato A2 5%, si è deciso di riprodurre le medesime prove anche sulla Resina R di riferimento, già attualmente utilizzata nell'impregnazione; i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.9.

Tabella 3.9: Risultati ottenuti in seguito alle analisi isoterme svolte a 50,70 e 80°C per 15, 30 e 60 minuti ciascuna sulla Resina R di riferimento

Formulato	T isoterma (°C)	Durata isoterma (min)	T_g dopo lo stadio isoterma (°C)	Reticolazione residua (J/g)
Resina R	50	15	-23	253
		30	-22	252,3
		60	-19	249
	70	15	-17	247,4
		30	-8	240,7
		60	-5	233,8
	80	15	-10	233,1
		30	-2	234,6
		60	2	221,9

Anche nel caso della Resina R non avviene alcuna reticolazione alla temperatura di 50°C per tempi fino a 60 minuti. Al contrario si riscontrano lievi fenomeni di reticolazione a 70°C e 80°C; la reazione di reticolazione della Resina R in tali condizioni appare, tuttavia, più lenta rispetto al Formulato A2 5%. Infatti la massima T_g raggiunta dalla Resina R dopo lo stadio isoterma a 80°C per 60 minuti è pari solamente a 2°C, rispetto ai 31°C raggiunti dal Formulato A2 5%.

Il confronto effettuato tra il Formulato A2 5% e la Resina R di riferimento ha dimostrato come il primo possieda una maggiore velocità di reticolazione alle temperature potenzialmente presenti all'interno del forno dell'impianto di produzione dei prepregs. Tuttavia, come discusso in precedenza, la potenziale reticolazione del Formulato A2 5% è assolutamente trascurabile ai fini del processo di impregnazione, in cui il passaggio della resina nel forno dura solamente qualche minuto.

In conclusione il Formulato A2 5% è stato giudicato compatibile con il processo di produzione di prepregs di Reglass Srl, ed è stato ritenuto opportuno procedere con l'impregnazione.

3.2.2. Studio delle caratteristiche e dei parametri di reticolazione del prepreg costituito dalla Resina R

Prima di analizzare il prepreg prodotto utilizzando il nuovo Formulato A2 5% (Prepreg A2 5%), si è deciso di caratterizzare termicamente e cineticamente, mediante le stesse modalità seguite in precedenza per le resine pure, il prepreg costituito dalla Resina R (Prepreg R); esso rappresenta, infatti, il riferimento fondamentale con cui confrontare il comportamento del nuovo prepreg prodotto. Inoltre, in questo modo è stato possibile ricavare importanti informazioni riguardo alle differenze di comportamento tra resina pura e prepreg, già al momento in atto nella produzione industriale di Reglass Srl.

Il Prepreg R è stato, quindi, analizzato in DSC attraverso le consuete prove dinamiche R5, R10 e R20, le simulazioni dei cicli di cura industriali e le prove isoterme a 100°C e 130°C. Sono state, inoltre, eseguite delle analisi TGA, al fine di determinare con accuratezza la frazione di matrice epossidica contenuta nel Prepreg R.

Il programma utilizzato per effettuare le analisi termogravimetriche (TGA) prevede un iniziale step di riscaldamento in atmosfera di azoto alla velocità di 20°C/min fino a 500°C, seguito da uno step isoterma di 15 minuti. In tale fase iniziale, che non intacca le fibre di carbonio, si ottiene la pirolisi della matrice epossidica, con inevitabile produzione di residui carboniosi pirolitici amorfi [10]. Per eliminare tali residui, e valutare correttamente l'esatta percentuale di resina, è stato previsto il passaggio dell'atmosfera da inerte (azoto) ad ossidante (aria). A causa

dell'elevata esotermia delle reazioni di ossidazione, che potrebbe portare a superare la temperatura di 500°C, a cui è possibile che in aria anche le fibre di carbonio comincino la propria degradazione, prima del passaggio in condizioni ossidanti si è preferito procedere ad un raffreddamento fino a 300°C. In questo modo la degradazione del residuo carbonioso della matrice epossidica è potuta avvenire durante il successivo step di riscaldamento lento (10°C/min) fino alla temperatura di 500°C, e nello stadio isoterma finale della durata di 30 minuti. Dal termogramma TGA, mostrato in Figura 3.6, è stata identificata una perdita di peso del 34% rispetto alla massa iniziale del campione; la frazione di resina nel Prepreg R è, quindi, risultata essere del 34% in massa, vicino al valore nominale del 35% dichiarato dall'azienda. Inoltre, come possibile notare dal termogramma riportato in Figura 3.6, una volta raggiunta, in aria, la temperatura di 500°C comincia anche la degradazione della fibra di carbonio, producendo un decremento costante della massa del campione.

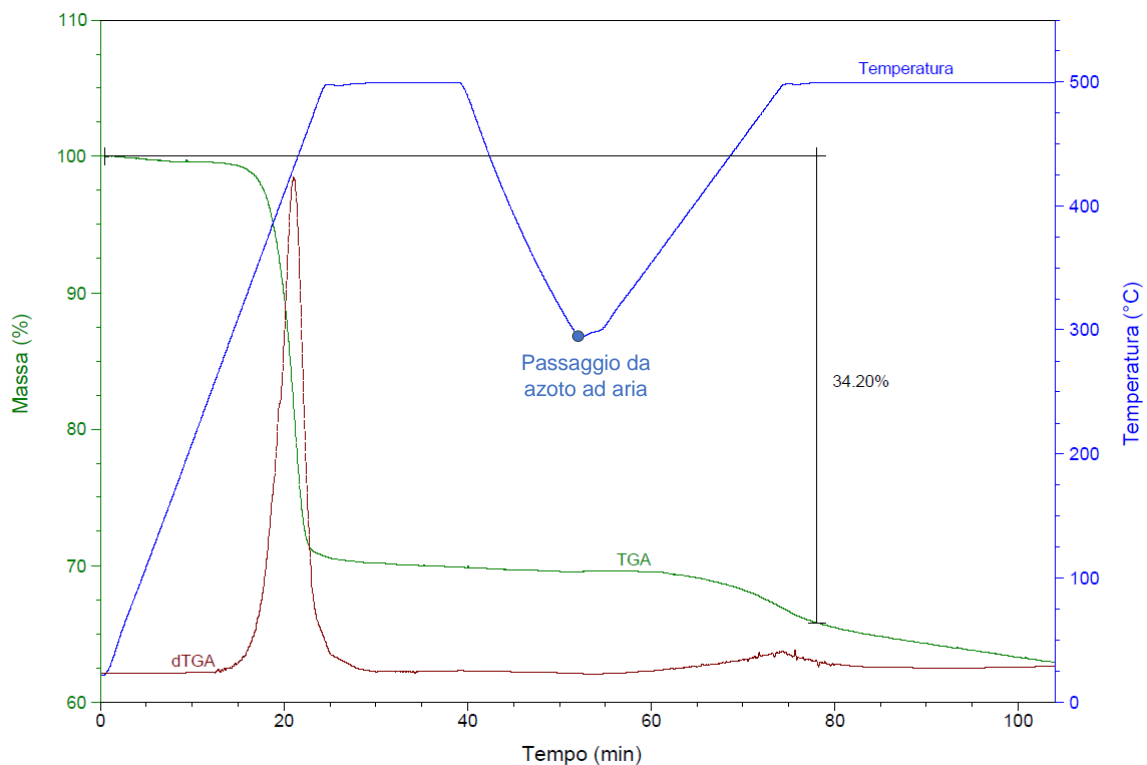


Figura 3.6: Termogramma TGA del Prepreg R

I risultati ottenuti per il Prepreg R attraverso le prove DSC dinamiche R5, R10 e R20 (velocità di riscaldamento 5, 10 e 20°C/min) sono riportati in Tabella 3.10, in cui sono confrontati con gli analoghi dati ottenuti per la Resina R pura.

Tabella 3.10: Principali risultati ottenuti in seguito alle analisi dinamiche R5, R10 e R20 del Prepreg R e della Resina R pura

	Trattamento	T _g in prima scansione (°C)	ΔH (J/g)	T del massimo punto di reticolazione (°C)	T _g post cura (°C)
Prepreg R	Dinamica R5	-7	282*	140	115
	Dinamica R10	-5	276*	152	116
	Dinamica R20	-2	259*	163	116
Resina R	Dinamica R5	-35	286	136	123
	Dinamica R10	-22	280	146	122
	Dinamica R20	-16	260	157	122

*Valore normalizzato rispetto all'esatta frazione di resina contenuta nel prepreg

Innanzitutto è possibile osservare come, da questo punto di vista, le T_g in prima scansione del prepreg siano più elevate rispetto a quelle della resina pura; ciò è un'evidenza della lieve reticolazione e dell'evaporazione del solvente avvenute durante il passaggio nel forno dell'impianto di impregnazione. Considerando le T_g post reticolazione ottenute dal Prepreg R, esse appaiono tendenzialmente minori rispetto alla Resina R pura; al contrario la temperatura del massimo del picco esotermico di reticolazione del prepreg non si discosta rispetto a quella della resina pura. Siccome le entalpie di reticolazione sono grandezze specifiche per unità di massa, e la resina rappresenta solo una frazione della massa di un prepreg, è stato necessario normalizzare i valori misurati rispetto alla effettiva frazione di resina presente (34%); in tal caso esiste una conformità con i dati ottenuti per la resina pura.

Per ottenere un riscontro sulla T_g risultante al termine dei processi di cura industriali, campioni di Prepreg R sono stati sottoposti alle simulazioni dei cicli di cura industriali. Come riportato in Figura 3.7 A, riguardo ai processi di cura a 130°C la reticolazione termina quasi completamente già all'interno dello stadio di lento riscaldamento; lo stesso non può dirsi per il processo di cura a 100°C, in cui la reticolazione del Prepreg R, così come osservato in precedenza per la Resina R pura, per arrivare a completezza, necessita dello step isoterma. Inoltre è possibile notare come la Resina R pura, dopo il processo di cura industriale a 100°C, mostri un certo fenomeno di reticolazione residua, assente, al contrario, nel Prepreg R. Per entrambi i cicli di cura industriale la reticolazione del Prepreg R appare

leggermente più lenta rispetto alla Resina R pura, essendo i relativi punti di massimo dei picchi esotermici a tempi leggermente maggiori rispetto alla resina pura.

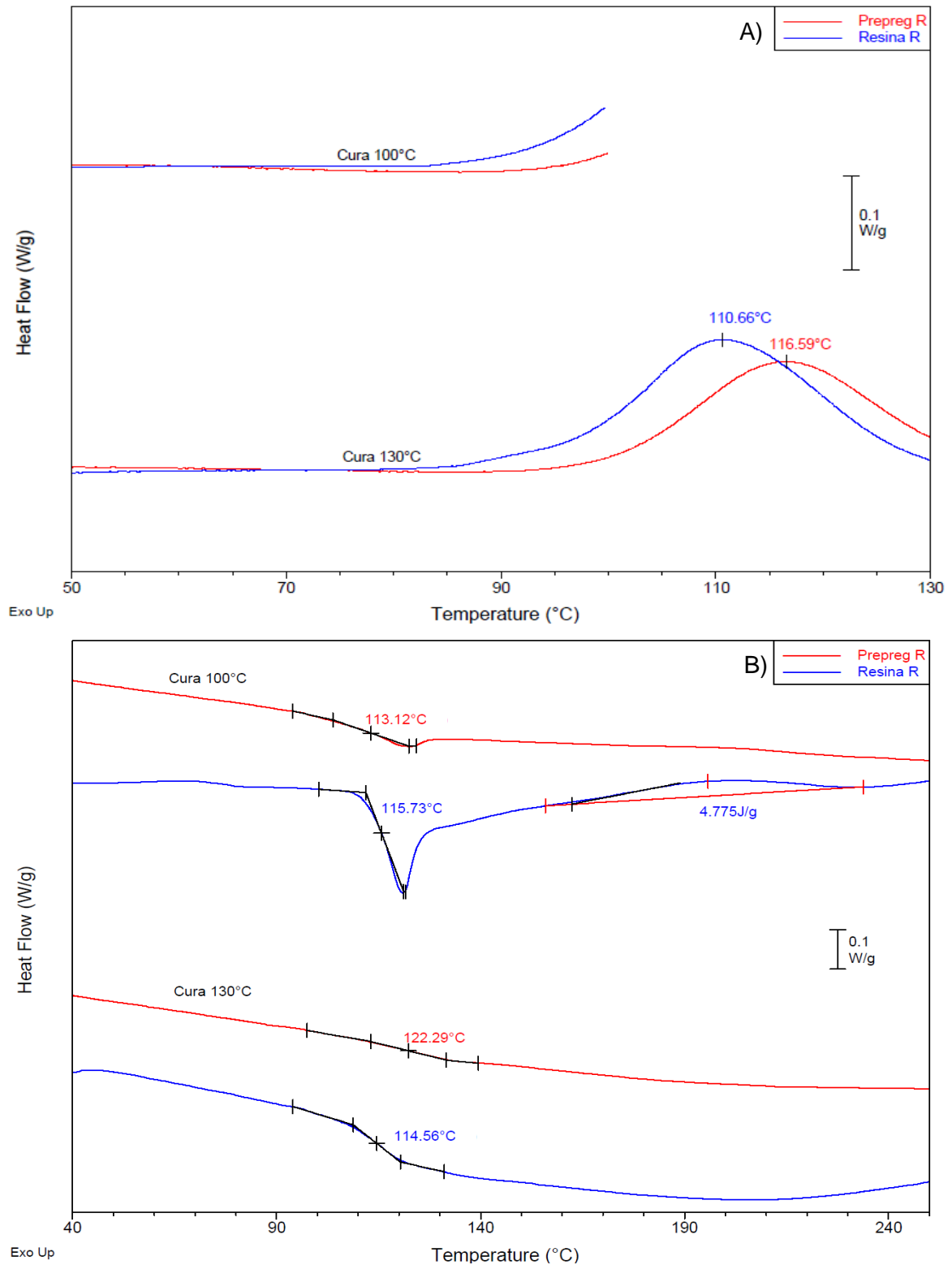


Figura 3.7: Termogrammi DSC relativi agli iniziali step di riscaldamento lento delle simulazioni dei processi di cura a 100°C e 130°C (A) e relativi ai finali step di riscaldamento a 20°C (B), per il Prepreg R (valori normalizzati rispetto all'effettiva frazione di resina) e per la Resina R pura

Le T_g risultanti al termine delle simulazioni dei cicli di cura industriali, ricavate attraverso una rampa di riscaldamento a $20^\circ\text{C}/\text{min}$, sono riportate in Tabella 3.11 e identificate in Figura 3.7 B. Come è possibile notare, per il processo di cura a 130°C si evidenzia una T_g del prepreg superiore del 7% rispetto a quella della resina pura, mentre lo stesso non accade per il processo di cura a 100°C , in cui invece le T_g sono confrontabili.

Tabella 3.11: T_g ed entalpie di reticolazione residua determinate al termine delle simulazioni dei processi di cura a 100°C e 130°C per il Prepreg R e per la Resina R pura.

	Trattamento	T_g post cura ($^\circ\text{C}$)	Reticolazione residua (J/g)
Prepreg R	Cura 100°C	113	-
	Cura 130°C	122	-
Resina R	Cura 100°C	116	5
	Cura 130°C	114	-

Riguardo alle prove isoterme a 100°C e 130°C (Figura 3.8 e Tabella 3.12), si può riscontrare nuovamente come la reticolazione del Prepreg R sia più lenta rispetto alla Resina R pura. Infatti, così come per le simulazioni dei cicli di cura industriali, i punti di massimo dei picchi esotermici del prepreg, che indicano la massima velocità di reticolazione, appaiono ritardati.

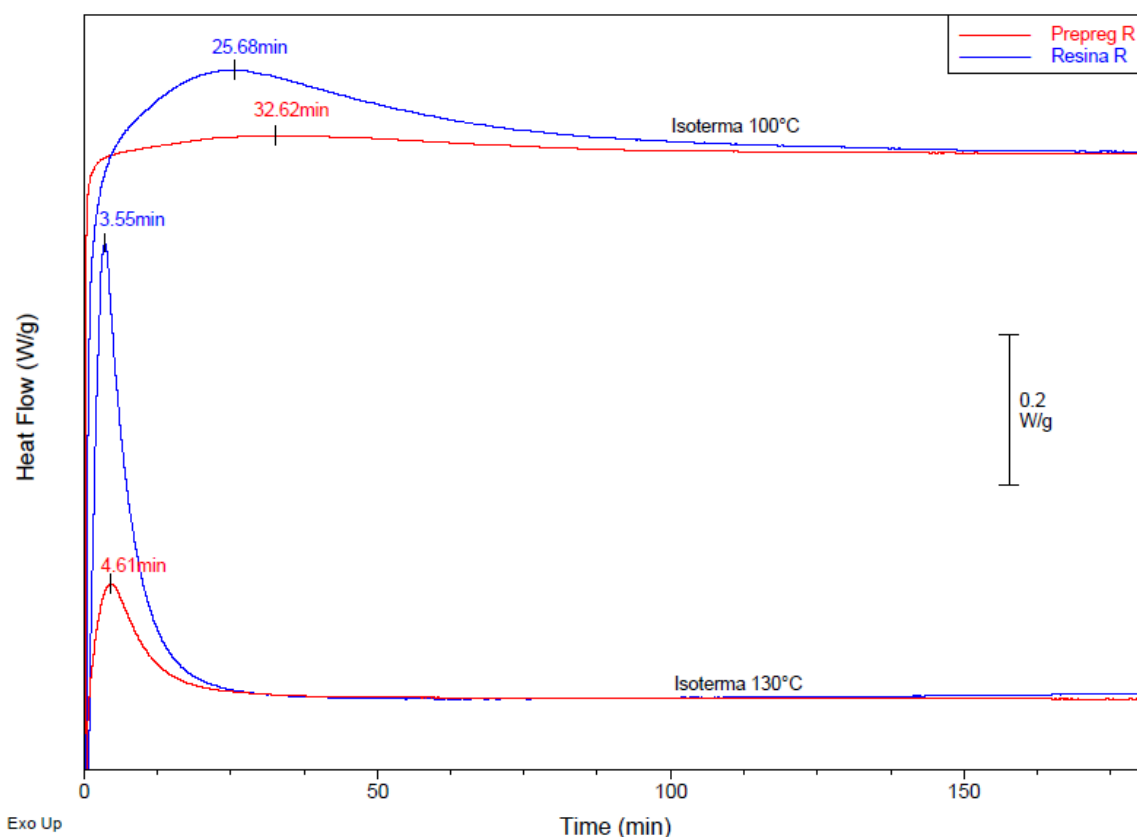


Figura 3.8: Termogrammi DSC relativi agli stadi isotermi a 100°C e 130°C per il Prepreg R e per la Resina R pura

Tabella 3.12: Principali risultati derivanti dalle analisi DSC isoterme a 100 e 130°C del Prepreg R e della Resina R

	Trattamento	t picco (min)
Prepreg R	Isoterma 100°C	33
	Isoterma 130°C	5
Resina R	Isoterma 100°C	26
	Isoterma 130°C	4

3.2.3. Verifica delle caratteristiche e dei parametri di reticolazione del prepreg costituito dal Formulato A2 5%

Il prepreg costituito dal Formulato A2 5% (Prepreg A2 5%) è stato caratterizzato inizialmente attraverso un'analisi termogravimetrica TGA, al fine di determinare, anche in questo caso, l'esatto contenuto di resina epossidica. Come riportato in Figura 3.9, è stata rilevata una perdita di peso del 34%, corrispondente alla frazione della matrice. La percentuale di Formulato A2 5% contenuta nel prepreg

è quindi in linea con il valore nominale dichiarato dall'azienda (35%). Inoltre è possibile osservare che una volta raggiunta, in aria, la temperatura di 500°C comincia anche la degradazione della fibra di carbonio, che induce a un decremento costante della massa del campione.

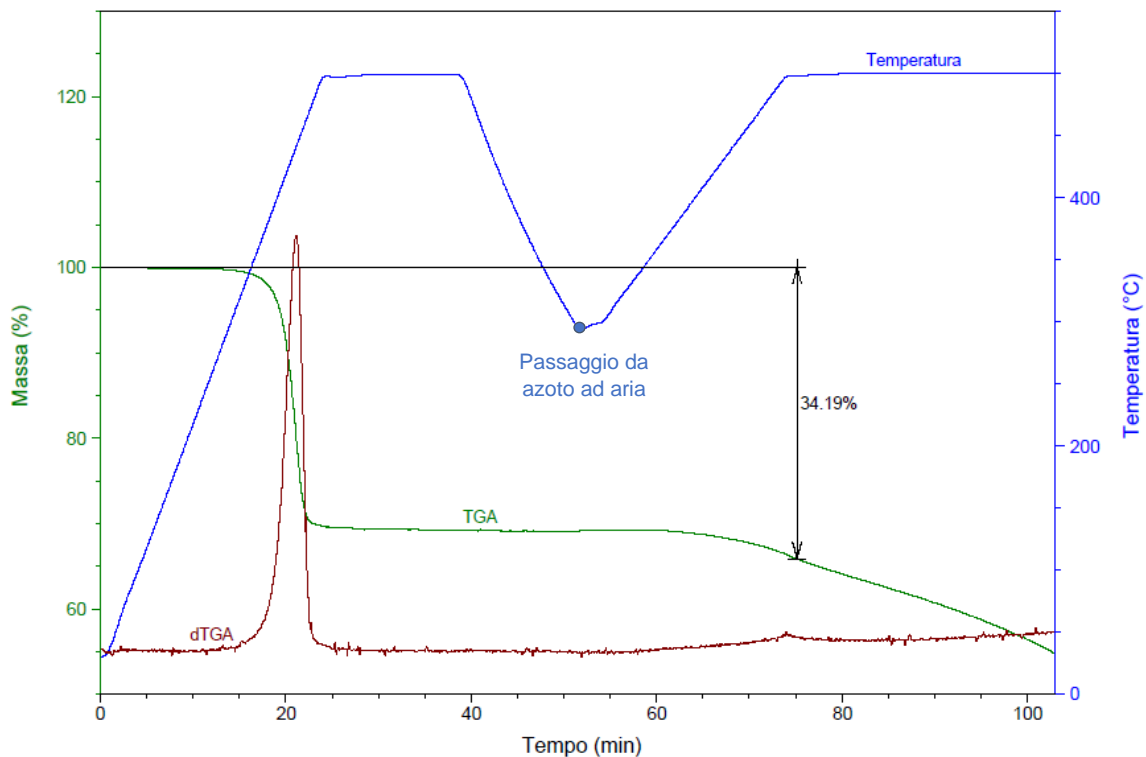


Figura 3.9: Termogramma TGA del Prepreg A2 5%

Il Prepreg A2 5% è stato successivamente analizzato in DSC attraverso le consuete prove dinamiche R5, R10 e R20, le simulazioni dei cicli di cura industriali, e le prove isoterme a 100°C e 130°C.

I risultati ottenuti per il Prepreg A2 5% in seguito alle analisi DSC dinamiche R5, R10 e R20 sono riportati in Tabella 3.13, in cui sono messi a confronto con gli analoghi dati relativi alla Resina A2 5% pura.

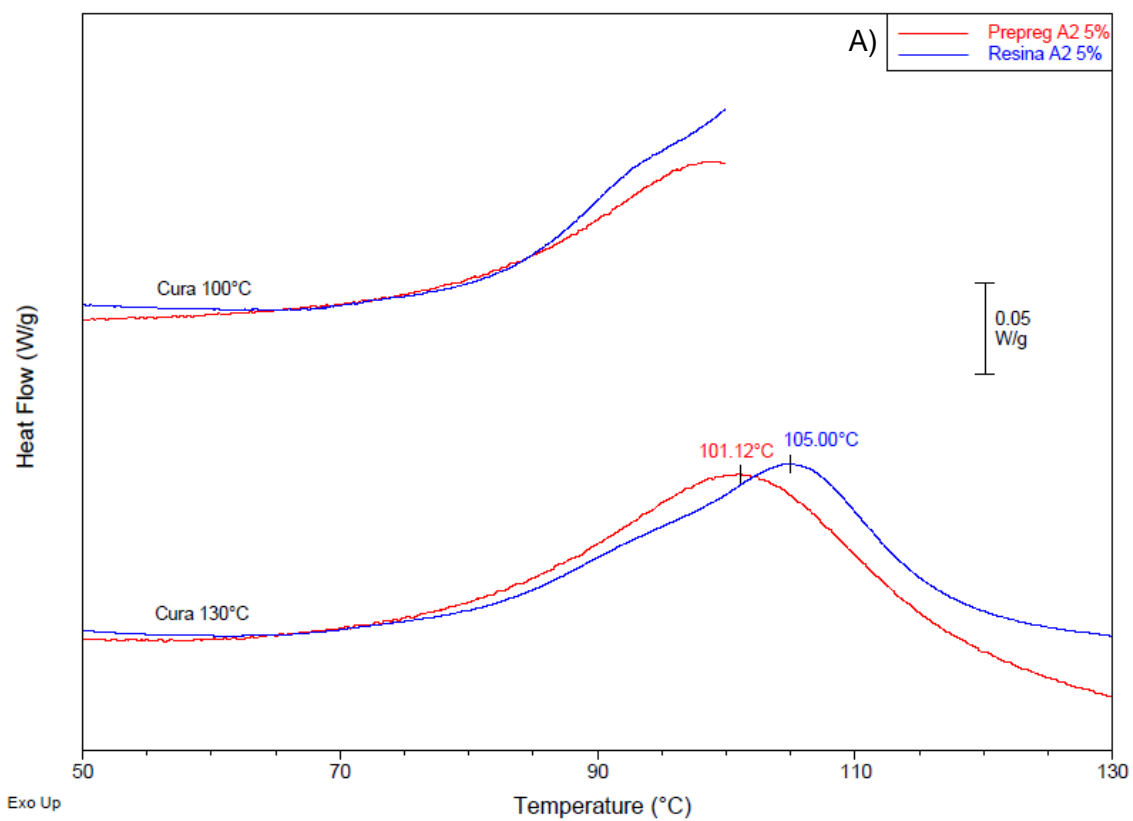
Tabella 3.13: Principali risultati ottenuti in seguito alle analisi dinamiche R5, R10 e R20 del Prepreg A2 5%, e dal Formulato A2 5% puro

	Trattamento	T _g in prima scansione (°C)	ΔH (J/g)	T del massimo punto di reticolazione (°C)	T _g post cura (°C)
Prepreg A2 5 %	Dinamica R5	6	256*	136	115
	Dinamica R10	11	230*	149	114
	Dinamica R20	12	206*	164	113
Formulato A2 5%	Dinamica R5	-33	266	141	117
	Dinamica R10	-25	258	154	115
	Dinamica R20	-21	248	167	112

*Valore normalizzato rispetto all'esatta frazione di resina contenuta nel prepreg

È possibile notare come, anche in questo caso, le T_g in prima scansione del prepreg siano più elevate rispetto alle rispettive T_g della resina pura; ciò è infatti un'evidenza della lieve reticolazione e dell'evaporazione del solvente avvenute durante il passaggio nel forno dell'impianto di impregnazione. Ad ogni modo la T_g del prepreg rimane inferiore alla temperatura ambiente, cosicché la resina in esso contenuta si trova ancora in stato gommoso a temperatura ambiente; ciò è necessario affinché i successivi stadi di lavorazione e di laminazione, che richiedono caratteristiche di flessibilità e di adesività (*drape* e *tack*) [15], possano avvenire a temperatura ambiente. Le temperature dei punti di massimo dei picchi esotermici di reticolazione dei prepregs risultano lievemente inferiori rispetto a quelle della resina pura; il Prepreg A2 5% è, quindi, in grado di raggiungere la propria massima velocità di reticolazione a temperature più basse rispetto al Formulato A2 5% puro, indice di una più rapida reticolazione. Siccome le entalpie di reticolazione sono grandezze specifiche per unità di massa, e la resina rappresenta solo una frazione della massa di un prepreg, anche in questo caso esse sono state normalizzate rispetto alla effettiva frazione di resina presente nel prepreg come calcolato da TGA (34%). In tal caso, le entalpie di reticolazione normalizzate del Prepreg A2 5% risultano solamente di poco inferiori a quelle del Formulato A2 5% puro. Ad ogni modo le T_g post cura risultanti per il prepreg sono le medesime della resina pura e non si riscontrano fenomeni di reticolazione residua; ciò indica che, riguardo le prove dinamiche, a parità di condizioni di cura, il Prepreg A2 5% è in grado di raggiungere lo stesso livello di reticolazione raggiunto dalla resina pura.

I campioni di Prepreg A2 5% sono stati analizzati in DSC anche seguendo le simulazioni dei cicli di cura industriali aziendali a 100°C e 130°C, in modo da ottenere un'indicazione della T_g risultante dopo i processi di reticolazione industriali. Come evidenziato in Figura 3.10, sia per il Prepreg A2 5% sia per la Resina A2 5%, riguardo ai processi di cura a 130°C la reticolazione termina già durante lo stadio di lento riscaldamento (il picco esotermico si è chiuso); lo stesso non può dirsi per il processo di cura a 100°C, in cui la reticolazione continua durante lo step isoterma, ed in cui si può riscontrare un lieve fenomeno di reticolazione residua.



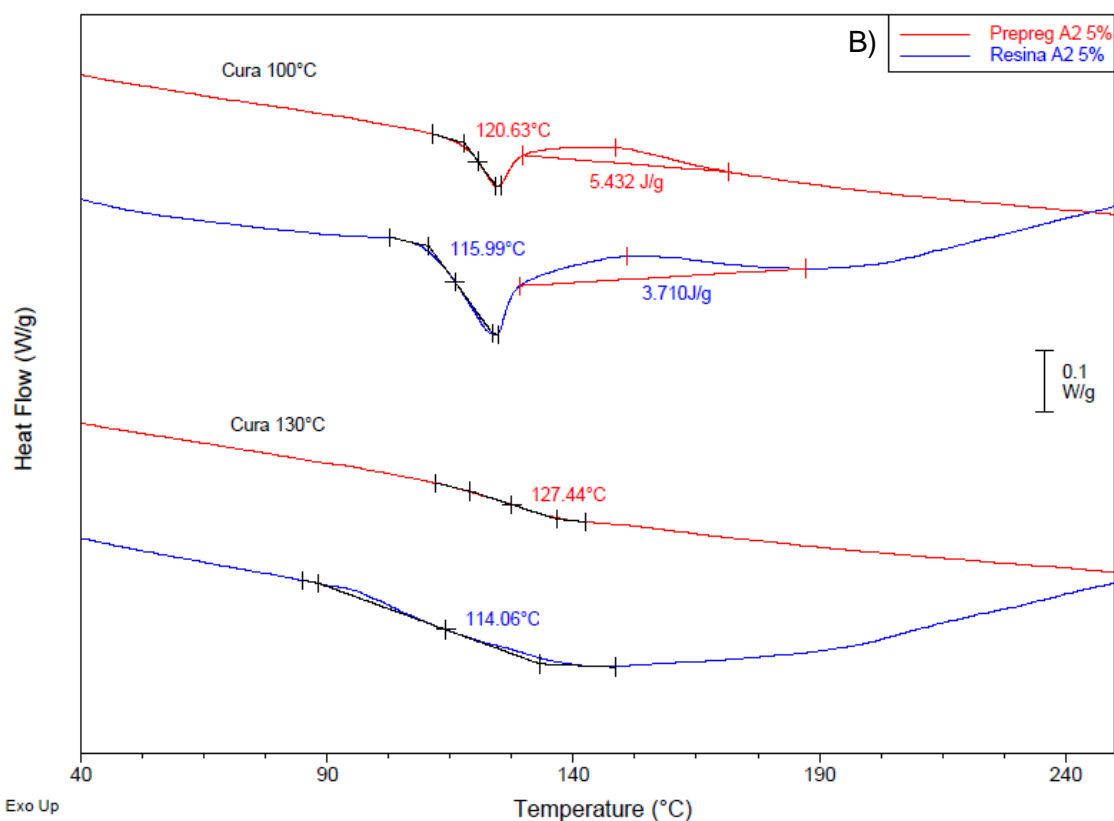


Figura 3.10: Termogrammi DSC relativi agli iniziali step di riscaldamento lento delle simulazioni dei processi di cura a 100°C e 130°C (A) e relativi ai finali step di riscaldamento a 20°C (B), per il Prepreg A2 5% (valori normalizzati rispetto all'effettiva frazione di resina) e per il Formulato A2 5% puro

Le T_g risultanti al termine delle simulazioni dei cicli di cura industriali, ricavate attraverso una rampa di riscaldamento a 20°C/min, sono riportate in Tabella 3.14. Come è possibile notare, per la cura a 100°C il Prepreg A2 5% ottiene una T_g post cura industriale superiore del 4,3% rispetto alla Resina A2 5% pura; riguardo al processo di cura a 130°C, l'aumento della T_g sale all'11,4%.

Tabella 3.14: Principali risultati ottenuti in seguito alle simulazioni dei processi di cura a 100°C e 130°C per il Prepreg A2 5% e per il Formulato A2 5% puro

	Trattamento	T_g post cura (°C)	Reticolazione residua (J/g)
Prepreg A2 5%	Cura 100°C	121	5*
	Cura 130°C	127	-
Formulato A2 5%	Cura 100°C	116	4
	Cura 130°C	114	-

*Valore normalizzato rispetto all'esatta frazione di resina contenuta nel prepreg

Al fine di verificare se i vantaggi in termini di tempo di cura del Formulato A2 5% siano mantenuti anche quando questo entra a far parte di un sistema più complesso come un preimpregnato, sono state eseguite delle prove isoterme a 100°C e 130°C. Al contrario di quanto avviene per il Prepreg R e la rispettiva resina pura, così come suggerito dalle prove dinamiche e dalle simulazioni dei cicli di cura industriali, anche dalle prove isoterme (Figura 3.11) si riscontra una reticolazione del Prepreg A2 5% leggermente più rapida rispetto al Formulato A2 5% puro. Ciò è confermato dal fatto che, come indicato in Tabella 3.15, il Prepreg A2 5% presenta tempi minori per il raggiungimento del punto di massimo del picco esotermico.

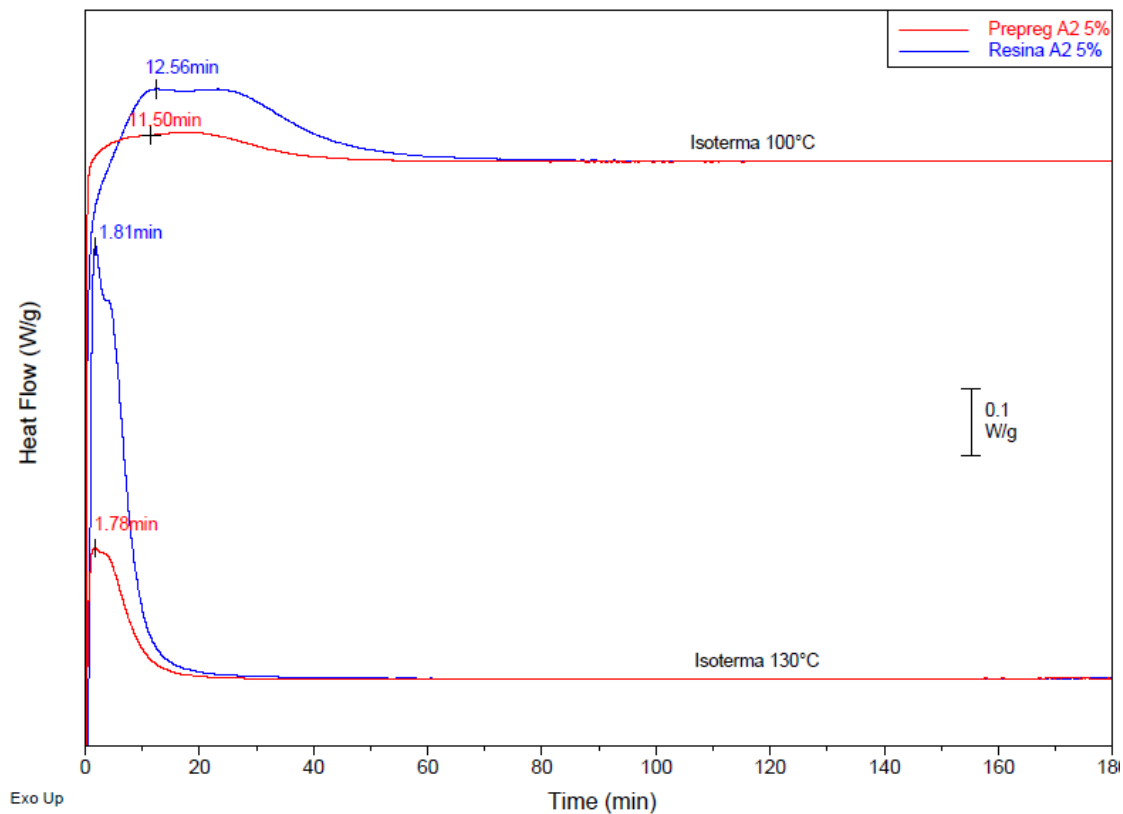


Figura 3.11: Termogrammi DSC relativi agli stadi isotermi a 100°C e 130°C per il Prepreg A2 5% e per il Formulato A2 5% puro

Tabella 3.15: Principali risultati ottenuti in seguito alle analisi DSC isoterme a 100 e 130°C del Prepreg A2 5% e del Formulato A2 5% puro

	Trattamento	t picco (min)
Prepreg A2 5%	Isoterma 100°C	11,5
	Isoterma 130°C	1,8
Formulato A2 5%	Isoterma 100°C	12,6
	Isoterma 130°C	1,8

3.2.4. Confronto delle caratteristiche e dei parametri di reticolazione tra il nuovo Prepreg A2 5% ed il Prepreg R di riferimento

Dopo aver studiato e caratterizzato le singole formulazioni, ed averle confrontate con i rispettivi preimpregnati, la ricerca è proseguita attraverso il confronto diretto della cinetica e delle caratteristiche di reticolazione tra il Prepreg A2 5%, prodotto a partire dal Formulato A2 5% precedentemente selezionato, ed il Prepreg R, attualmente utilizzato da Reglass Srl per la produzione industriale. L'obiettivo è quello di stabilire e quantificare definitivamente i vantaggi dell'utilizzo del nuovo Formulato A2 5%. Per raggiungere tale scopo non è sufficiente comparare le resine pure, ma è necessario un confronto tra i sistemi preimpregnati, in quanto il comportamento, come dimostrato in precedenza, cambia quando la resina viene inserita in un sistema complesso come un prepreg.

Le analisi termogravimetriche TGA hanno dimostrato che entrambi i prepregs possiedono un contenuto di matrice epossidica del 34%.

Riguardo alle simulazioni dei cicli di cura industriali effettuate in DSC, si ottiene subito un'evidenza preliminare della maggior velocità di reticolazione del Prepreg A2 5%; per entrambi i processi, infatti, come mostrato in Figura 3.12 A, la reticolazione del Prepreg A2 5% comincia a temperature inferiori. Inoltre il Prepreg A2 5% presenta delle T_g post cure industriali maggiori (Figura 3.12 B e Tabella 3.16) In particolare, al termine della simulazione del ciclo di cura industriale a 100°C, il Prepreg A2 5% assume una T_g (121°C) superiore del 7% rispetto a quella ottenuta dal Prepreg R (113°C); considerando il ciclo di cura industriale a 130°C l'aumento di T_g risulta essere del 4% (Prepreg A2 5%: 127°C; Prepreg R: 122°C).

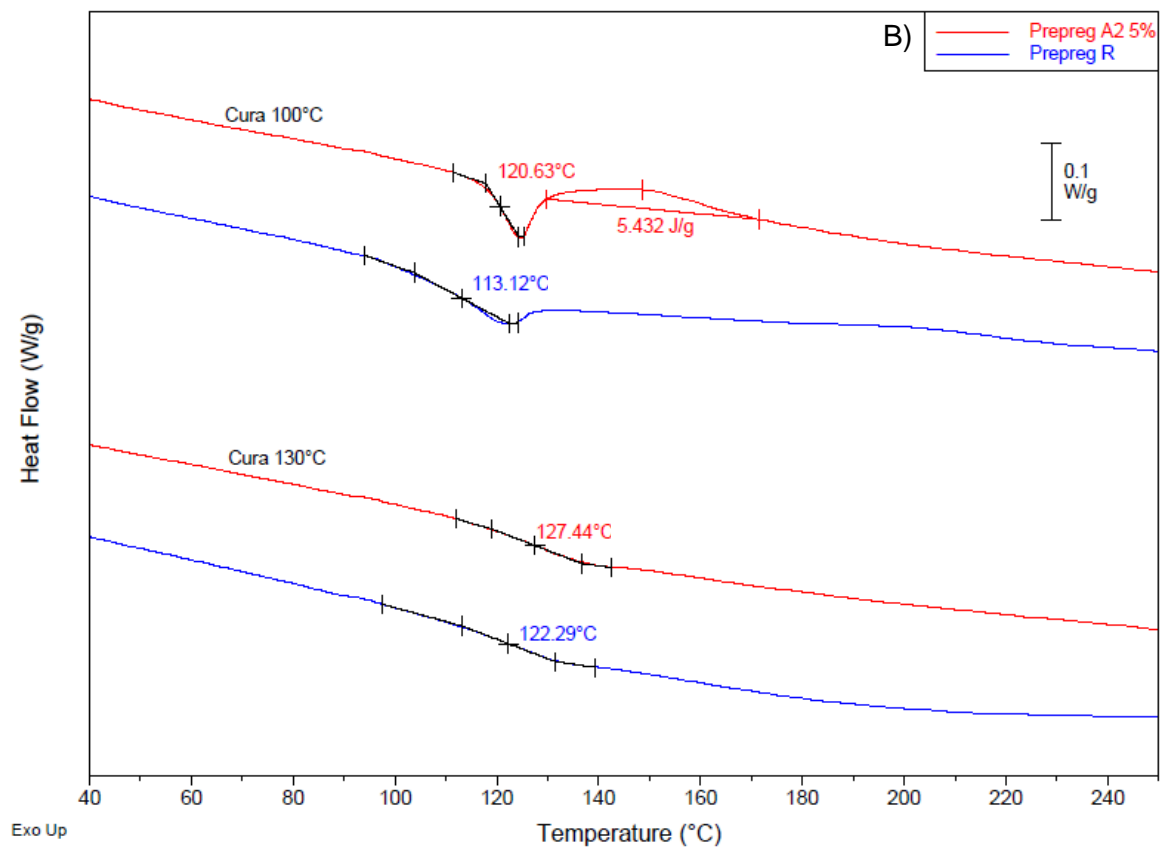
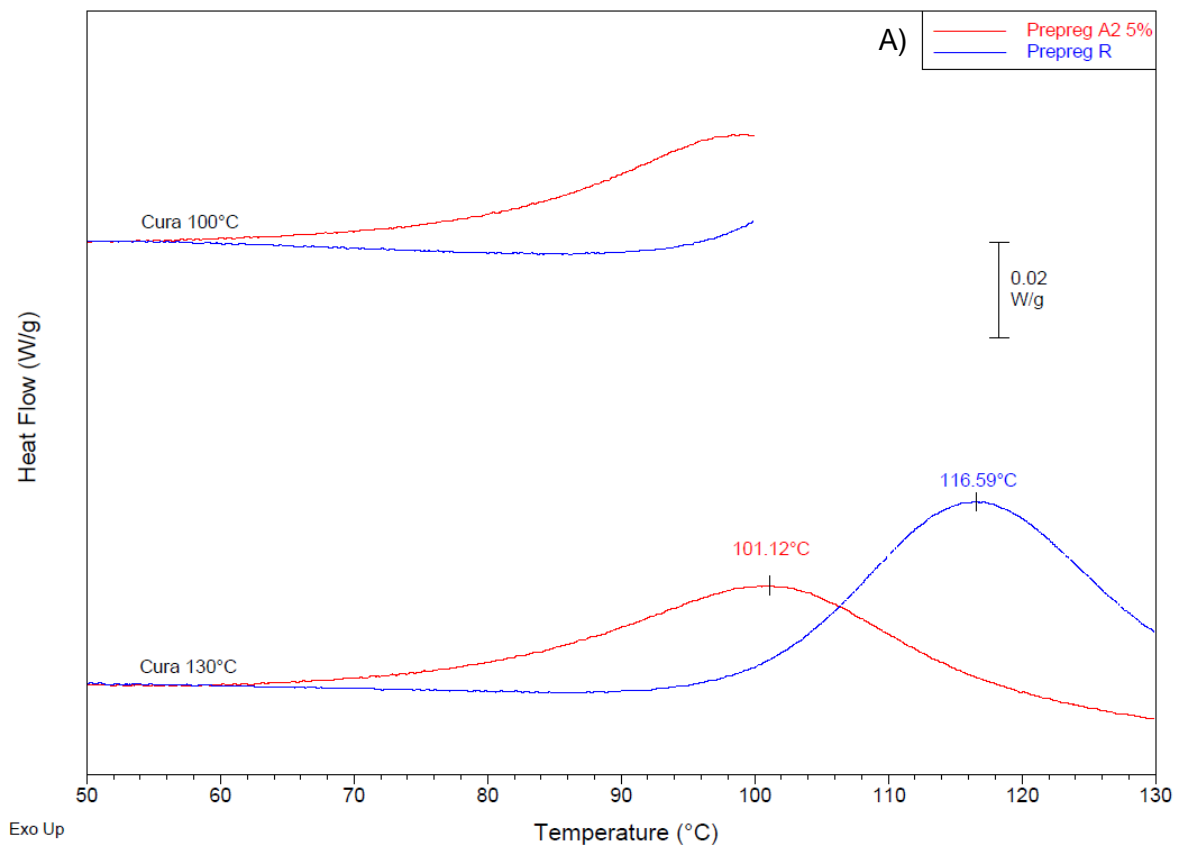


Figura 3.12: Termogrammi DSC relativi agli iniziali step di riscaldamento lento delle simulazioni dei processi di cura a 100°C e 130°C (A) e relativi ai finali step di riscaldamento a 20°C (B), per il Prepreg A2 5% e per il Prepreg R

Tabella 3.16: Principali risultati ottenuti in seguito alle simulazioni dei processi di cura a 100°C e 130°C per il Prepreg A2 5% e per il Prepreg R

	Trattamento	T _g post cura (°C)	Reticolazione residua (J/g)
Prepreg A2 5%	Cura 100°C	121	5*
	Cura 130°C	127	-
Prepreg R	Cura 100°C	113	-
	Cura 130°C	122	-

*Valore normalizzato rispetto all'esatta frazione di resina contenuta nel prepreg

Confrontando le analisi isoterme a 100°C e 130°C (Figura 3.13), si evince una maggiore velocità di reticolazione del Prepreg A2 5% rispetto al Prepreg R. In particolare nella prova a 100°C il Prepreg A2 5% raggiunge la massima velocità di reticolazione nel 35% del tempo impiegato da Prepreg R, con una diminuzione del 65% del tempo necessario, mentre nella prova a 130°C tale diminuzione si attesta al 61%. Ad ogni modo, il dato più significativo al fine di determinare l'effettivo vantaggio, in termini di durata del ciclo di cura, garantito dal Formulato A2 5%, è il tempo necessario ad ottenere una completa reticolazione. Da questo punto di vista, come indicato in Tabella 3.17, in merito alle prove isoterme a 100°C il Prepreg A2 5% impiega 95 minuti per concludere la propria reticolazione, pari al 84% in meno rispetto a quanto richiesto dal Prepreg R. Le analisi isoterme a 130°C indicano una completa reticolazione del Prepreg A2 5% dopo 53 minuti, pari al 44% in meno del tempo necessario al Prepreg R.

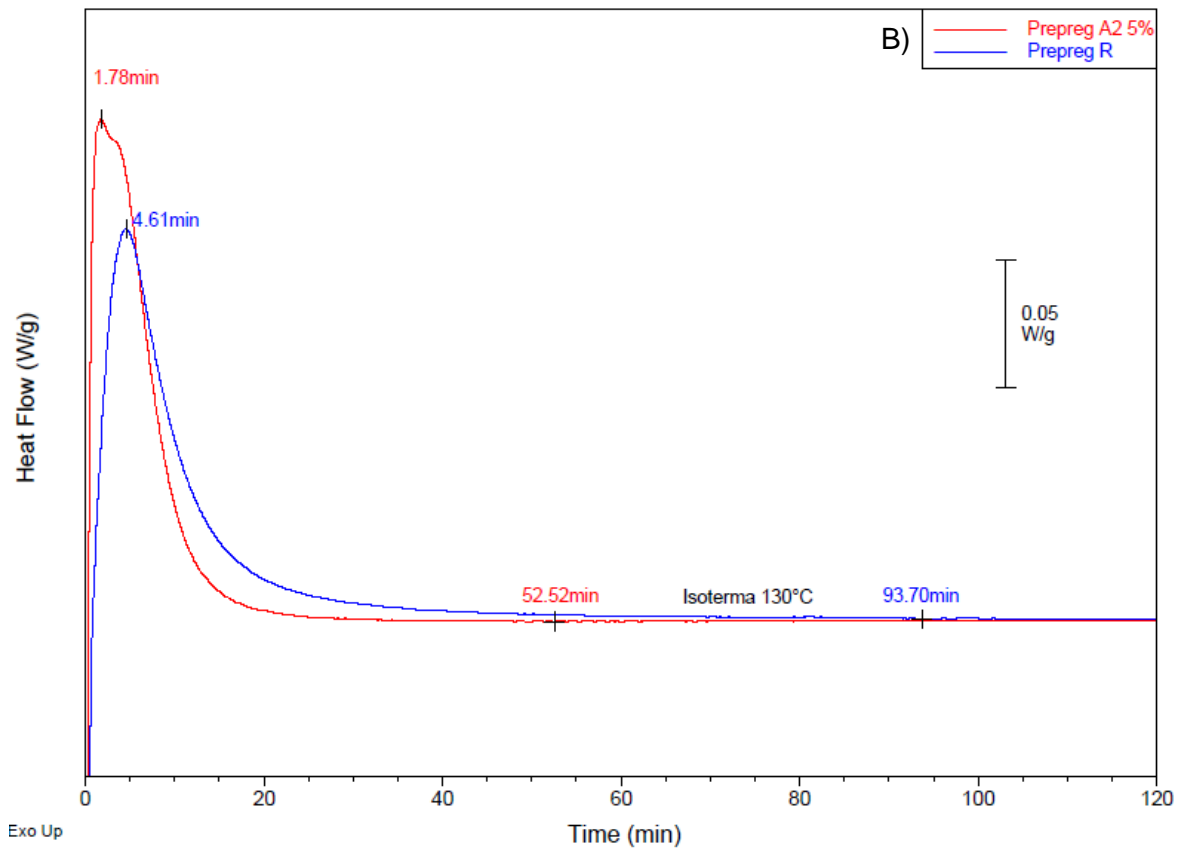
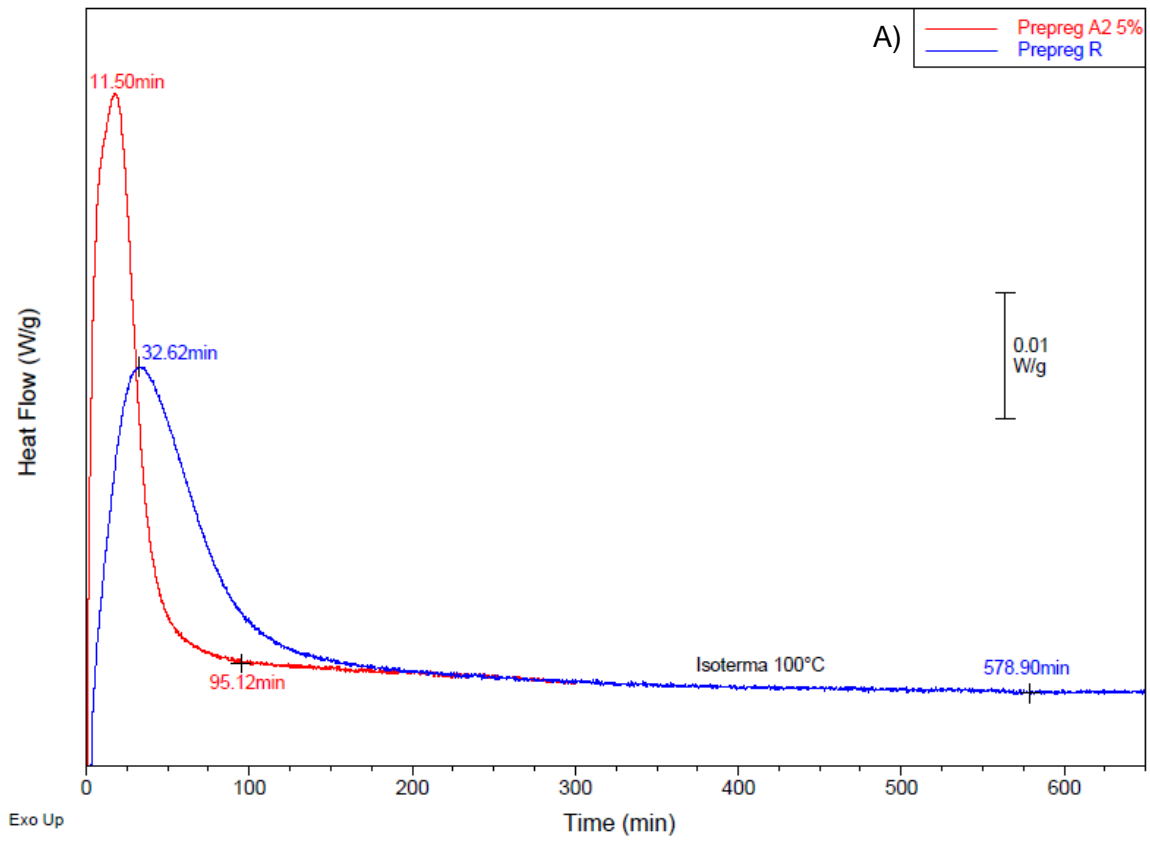


Figura 3.13: Termogrammi DSC relativi agli stadi isotermi a 100°C (A) e 130°C (B) per il Prepreg A2 5% e per il Prepreg R

Tabella 3.17: Principali risultati ottenuti in seguito alle analisi DSC isoterme a 100 e 130°C del Prepreg A2 5% e del Prepreg R

	Trattamento	t picco (min)	t necessario alla completa reticolazione (min)
Prepreg A2 5%	Isoterma 100°C	11,5	95
	Isoterma 130°C	1,8	53
Prepreg R	Isoterma 100°C	32,6	579
	Isoterma 130°C	4,6	94

3.2.5. Confronto tra le proprietà meccaniche di provini tubolari cilindrici prodotti per laminazione a partire dal Prepreg A2 5% e dal Prepreg R di riferimento

Nonostante si sia dimostrato che il Prepreg A2 5% presenti delle T_g post cura industriali superiori rispetto al Prepreg R, e che completi la propria reticolazione in tempi sensibilmente inferiori, per avere una panoramica completa sul confronto tra i due prepregs, è stato ritenuto necessario prendere in considerazione anche le proprietà meccaniche di un oggetto prodotto a partire da questi precursori. In particolare, secondo una metodica specifica messa a punto da Reglass Srl, sono stati prodotti provini tubolari cilindrici ottenuti per avvolgimento (*wrapping*) utilizzando il nuovo Prepreg A2 5% ed il Prepreg R di riferimento (Figura 3.14) e tali cilindri sono stati quindi curati secondo una metodologia interna standardizzata. Sono state quindi eseguite delle prove di sforzo/deformazione in modalità di compressione sul tubo, fino a causarne il cedimento (Figura 3.15).



Figura 3.14: Provino tubolare cilindrico utilizzato per le prove di rottura a compressione

Per ciascuna tipologia di prepreg la prova è stata replicata su 4 provini e per ogni provino è stato calcolato il carico a rottura e la deformazione a rottura. I risultati ottenuti, riportati in Tabella 3.18, rappresentano la media di questi valori. Riguardo ai provini costituiti dal Prepreg A2 5% è stata riscontrata una forza di rottura a compressione media di 3390 N ed una deformazione percentuale a rottura media del 10%. I provini di riferimento, costituiti dal Prepreg R, sono, invece, caratterizzati da una forza di rottura a compressione media di 2530 N e da una deformazione percentuale a rottura media dell'8%. Benché la deviazione standard sia abbastanza elevata, si osserva comunque un ottimo comportamento del prepreg basato sulla resina A2 5%. È quindi possibile osservare che anche dal punto di vista delle proprietà meccaniche analizzate, il Prepreg A2 5% presenta dei miglioramenti rispetto al Prepreg R.

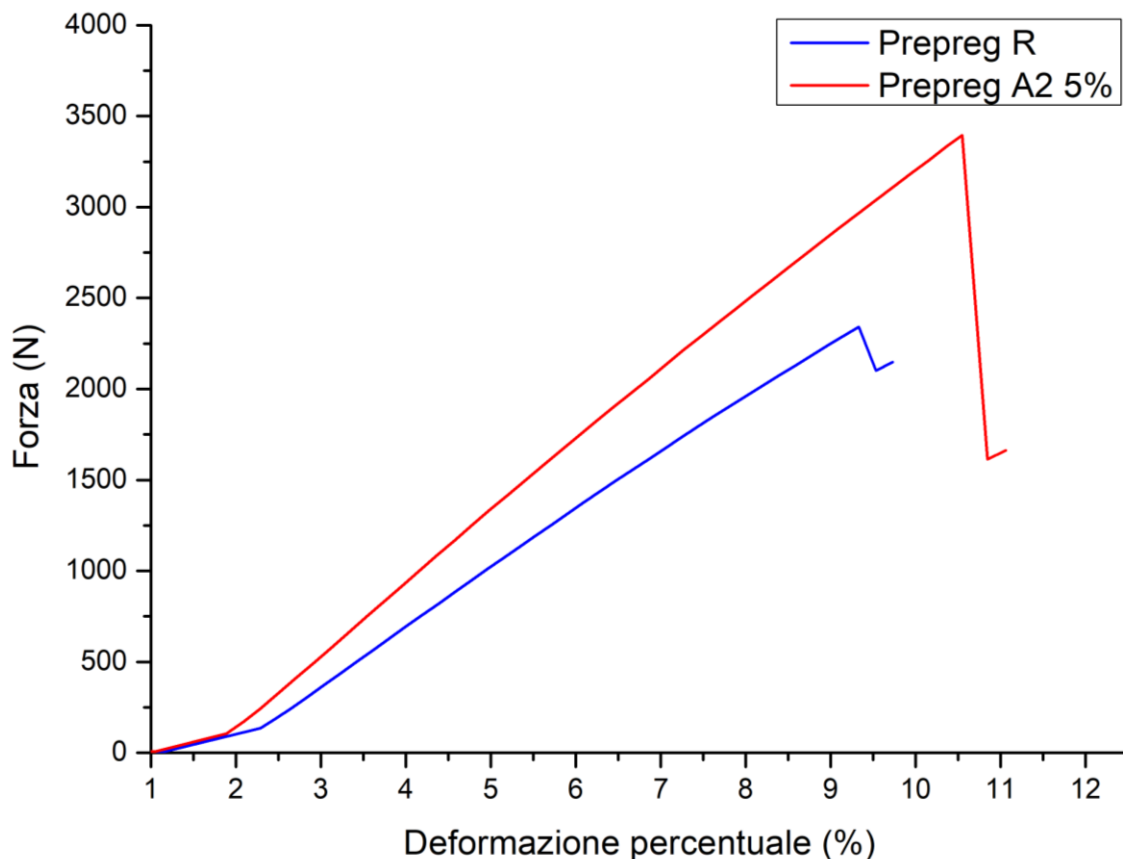


Figura 3.15: Curve forza/deformazione rappresentative del comportamento in compressione di provini tubolari ottenuti a partire dai Prepreg A2 5% e dal Prepreg R. Ai fini di comparazione si riporta in figura il comportamento di quei provini che hanno andamento più simile possibile ai valori medi calcolati per i due diversi materiali.

Tabella 3.18: Risultati ottenuti in seguito alle prove a compressione del Prepreg A2 5% e del Prepreg R

	Forza a rottura (N)	Deformazione a rottura (%)
Prepreg A2 5%	3390 ± 325	10 ± 1
Prepreg R	2530 ± 449	8 ± 1

3.2.6. Ottimizzazione dei processi di cura industriali per il Prepreg A2 5% in funzione dei risultati ottenuti

Il Prepreg A2 5% ha dimostrato di completare la propria reticolazione dopo 95 minuti, se posto alla temperatura di 100°C, e dopo 53 minuti se mantenuto a 130°C. Come descritto in precedenza, i cicli di cura industriali prevedono un lento stadio di riscaldamento seguito da uno stadio isoterma a 100°C o 130°C, della durata rispettivamente di 330 minuti e 180 minuti. Le differenze tra le durate degli stadi isotermi dei cicli di cura industriali ed i tempi necessari alla completa reticolazione del Prepreg A2 5%, hanno portato allo studio ed alla proposta di nuovi programmi di cura industriali ottimizzati per la cura del Prepreg A2 5%. In particolare si è ipotizzato di accorciare del 70% lo stadio isoterma del processo di cura a 100°C (da 330 a 100 minuti), producendo un risparmio netto di 3 ore e 50 minuti, e di diminuire del 67% lo stadio isoterma del processo di cura a 130°C (da 180 a 60 minuti), con un risparmio di 2 ore. Tali riduzioni di durata degli step isotermi dei cicli di cura industriali consentono diminuzioni di circa il 55% e del 40% del tempo totale previsto rispettivamente dai cicli di cura industriali a 100°C e 130°C.

Al fine di valutare le principali conseguenze dell'utilizzo dei nuovi processi di cura industriali, sono state eseguite delle simulazioni in DSC, i cui risultati sono riportati in Figura 3.16 e Tabella 3.19.

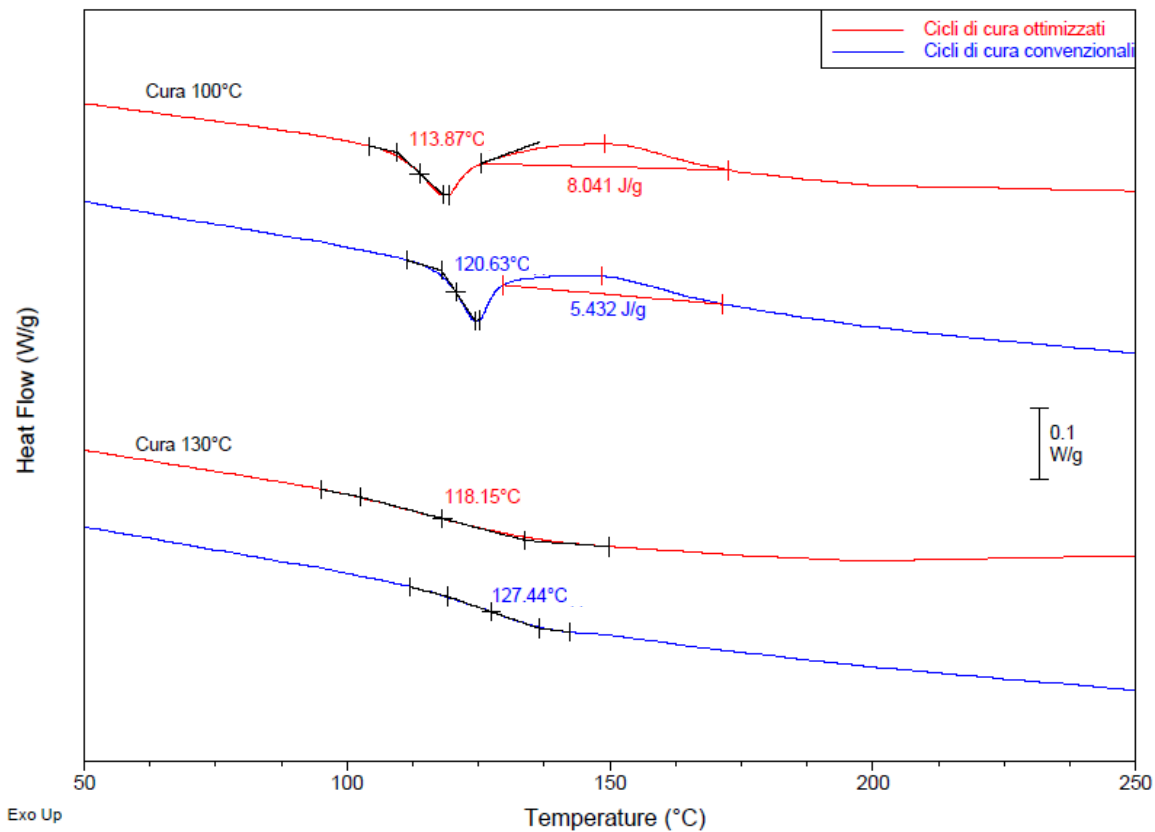


Figura 3.16: Termogrammi DSC relativi all'ultimo step di riscaldamento a 20°C/min dei cicli di cura, ottimizzati e tradizionali, a 100°C e 130°C per il Prepreg A2 5%

Riguardo al nuovo processo di cura a 100°C si osserva un abbassamento della T_g post cura del Prepreg A2 5% da 121°C a 114°C ed un contestuale lieve aumento dell'entalpia di reticolazione residua (da 5 J/g a 8 J/g). La T_g risultante rimane, tuttavia, superiore rispetto a quella ottenuta dal Prepreg R di riferimento (113°C) in seguito al tradizionale processo di cura alla medesima temperatura. Un simile abbassamento della T_g post cura si osserva anche in seguito al nuovo processo di reticolazione a 130°C. In particolare si ottiene una T_g di 118°C, valore sensibilmente inferiore rispetto ai 127°C ottenuti grazie al programma di cura convenzionale a 130°C; tale valore di T_g resta, tuttavia, confrontabile con quanto ottenuto mediante il ciclo tradizionale per il Prepreg R (122°C).

Tabella 3.19: Principali risultati ottenuti dai nuovi programmi di cura industriali ottimizzati e dai processi di cura convenzionali a 100°C e 130°C per il Prepreg A2 5%. Come riferimento vengono anche indicati gli analoghi risultati ottenuti in seguito alle cure convenzionali del Prepreg R.

	Trattamento	T _g post cura (°C)	Reticolazione residua (J/g)
Prepreg A2 5%	Cura 100°C ottimizzata	115	8*
	Cura 130°C ottimizzata	118	-
	Cura 100°C convenzionale	121	5*
	Cura 130°C convenzionale	127	-
Prepreg R	Cura 100°C convenzionale	113	-
	Cura 130°C convenzionale	122	-

*Valore normalizzato rispetto all'esatta frazione di resina contenuta nel prepreg

Si rende necessario ricordare nuovamente che l'efficienza dello scambio termico e della trasmissione del calore all'interno della fornace DSC per un campione di pochi milligrammi di materiale è estremamente più elevata rispetto alle condizioni reali in autoclave [33]; le prove effettuate sono dunque da considerarsi solo indicative del comportamento che può raggiungere il materiale quando processato in condizioni reali.

Nonostante le ottimizzazioni, in termini di tempo, dei cicli di cura per il Prepreg A2 5% abbiano portato ad una diminuzione delle T_g post cura rispetto a quanto emerso dai programmi di cura tradizionali, esse risultano comunque comparabili alle T_g ottenibili dal Prepreg R di riferimento, rispettando, quindi, il presupposto fissato all'inizio del progetto di ricerca. In tal modo è stato possibile diminuire del 55% e del 40% il tempo totale previsto dai cicli di cura industriali a 100°C e 130°C, con un risparmio netto rispettivamente di 3 ore e 50 minuti e di 2 ore.

4. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi è parte di un progetto di ricerca industriale volto alla preparazione ed ottimizzazione di una nuova formulazione di resina per materiali compositi che, pur mantenendo una elevata T_g , necessiti di tempi di cura inferiori rispetto alla formulazione utilizzata industrialmente da Reglass Srl, per la produzione di prepregs. Il sistema indurente più promettente, identificato in un precedente lavoro di Tesi [49], è risultato essere l'Indurente A2, studiato in composizioni variabili.

In questo studio sono quindi state prese in considerazione e caratterizzate diverse nuove formulazioni basate sull'Indurente A2 e, in seguito ad analisi calorimetriche DSC dinamiche, isoterme ed a simulazioni dei principali cicli di cura industriali, quella contenente il 5% di Indurente A2 (Formulato A2 5%) è risultata la più promettente, in quanto ha presentato il miglior compromesso tra aumento della velocità di reticolazione e T_g post cura ottenuta in seguito alla simulazione dei processi industriali.

Il Formulato A2 5% ha superato i test di simulazione del processo di impregnazione, che è in grado di sopportare senza subire fenomeni di reticolazione incontrollati all'interno del forno per l'evaporazione del solvente dell'impianto di impregnazione. Infatti, nonostante un leggero grado di avanzamento della reazione di reticolazione, il Formulato A2 5% è stato utilizzato direttamente per l'impregnazione industriale in Reglass Srl di fibre di carbonio unidirezionali.

Le prestazioni del prepreg così ottenuto (Prepreg A2 5%) sono state confrontate in primo luogo con la resina pura corrispondente, e in secondo luogo con le prestazioni di un analogo prepreg prodotto con la resina R (Prepreg R). Si è quindi osservato che il Prepreg A2 5%, prodotto utilizzando il Formulato A2 5% selezionato, possiede delle T_g post cura tendenzialmente superiori rispetto al Prepreg R sia quando curato a 100°C che a 130°C. In particolare al termine della simulazione del ciclo di cura industriale a 100°C il Prepreg A2 5% assume una T_g di 121°C, superiore rispetto a quella ottenuta dal Prepreg R (113°C), mentre dopo il ciclo di cura industriale a 130°C presenta una T_g di 127°C, valore superiore rispetto a quanto rilevato per il Prepreg R (122°C). Parallelamente, si è potuto

constatare che la reticolazione del Prepreg A2 5% è sensibilmente più rapida rispetto al Prepreg R ad entrambe le temperature. Infatti, in merito alle prove isoterme a 130°C il Prepreg A2 5% impiega il 44% di tempo in meno rispetto a quanto richiesto dal Prepreg R, mentre tale dato arriva ben al 84% in riferimento alle prove isoterme a 100°C.

Prove meccaniche a compressione di provini tubolari cilindrici prodotti per avvolgimento (*wrapping*) a partire dal Prepreg A2 5% e dal Prepreg R, hanno dimostrato che il Prepreg A2 5% presenta un carico a rottura ed una deformazione a rottura superiori rispettivamente di circa il 34% e di circa il 25% rispetto al Prepreg R.

I risultati cinetici ottenuti sperimentalmente a livello di laboratorio, permettono di ottimizzare i programmi di cura industriali in funzione delle caratteristiche del Prepreg A2 5%. In particolare, lo stadio isoterma del processo di cura a 100°C può essere ridotto del 70%, producendo un risparmio netto di 3 ore e 50 minuti (55% del tempo totale), mentre lo stadio isoterma a 130°C può essere ridotto del 67%, con un risparmio di 2 ore (40% del tempo totale). Con queste variazioni dei cicli di cura, le simulazioni effettuate in DSC portano a T_g post cura in linea con l'attuale prepreg basato sulla resina R, ma con tempi di cura nettamente inferiori.

Valutando metodologie di cura alternative all'autoclave e caratterizzate da maggiori velocità di riscaldamento, i vantaggi garantiti oggi dall'utilizzo del Prepreg A2 5%, in termini di tempo di cura nonché di mantenimento di una elevata T_g , assumeranno caratteri assai più rilevanti.

Nel prossimo futuro, inoltre, si effettueranno verifiche sulla possibilità di eliminare completamente il solvente dal processo di produzione di prepregs di Reglass Srl, adattando l'impianto esistente, normalmente operante attraverso tecnologia *solvent impregnation*, all'impregnazione *hot-melt*.

5. Parte sperimentale

5.1. Reagenti e materiali

Tutti i materiali e reagenti utilizzati nelle formulazioni sono stati gentilmente forniti da Reglass Srl e, per ragioni di segretezza, non sono riportati i loro nomi commerciali.

La miscela di prepolimeri epossidici, costituente base di tutti i formulati, è stata conservata a temperatura ambiente.

L'indurente utilizzato nella formulazione della Resina R è stato conservato in frigorifero ad una temperatura di 4-6 °C. L'accelerante utilizzato nella formulazione della Resina R è stato conservato a temperatura ambiente.

L'Indurente A2 è stato conservato a temperatura ambiente.

5.2. Strumenti e metodi

5.2.1. Analisi calorimetriche DSC

Le analisi calorimetriche sono state condotte con un calorimetro differenziale a scansione (DSC) modulato TA Instruments Q2000 collegato a un sistema di raffreddamento RCS. Lo strumento è calibrato periodicamente con standard di Indio. Tutte le misure sono state effettuate utilizzando crogioli di alluminio con chiusura ermetica contenenti circa 2,50-5,00 mg di campione in caso di resine e circa 10-12 mg di campione per i prepregs.

Sono state eseguite analisi in condizioni dinamiche, isoterme e sono stati simulati i principali processi di cura utilizzati industrialmente (a 100°C e 130°C).

Le **analisi dinamiche** consistono in un primo ciclo di riscaldamento, eseguito a velocità differenti 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min a partire da -70°C fino alla temperatura massima di 260°C, seguito da un raffreddamento veloce (*quench cooling*) da 260°C a 0°C. Infine viene eseguito un riscaldamento con velocità di 20°C/min fino a 260°C.

La **simulazione del processo di cura a 100°C** prevede un lento riscaldamento alla velocità di 0,67°C/min da 40°C fino a 100°C, seguito da uno stadio isoterma di 330 minuti. Successivamente avviene un raffreddamento controllato a 0,83°C/min fino a 25°C. Per determinare la T_g post cura e l'eventuale entalpia di

reticolazione residua, viene effettuato un riscaldamento alla velocità di 20°C/min fino a 260°C.

La **simulazione del processo di cura a 130°C** consiste in un riscaldamento del campione da 40°C a 130°C alla velocità di 0,75°C/min, seguito da uno stadio isoterma di 180 minuti. Vengono poi eseguiti un raffreddamento veloce fino a 0°C ed un riscaldamento fino a 260°C alla velocità di 20°C/min.

Le **analisi isoterme** sono state effettuate inserendo i pan contenenti i campioni nella fornace già preriscaldata alla temperatura desiderata. Al termine dello stadio isoterma, per determinare la presenza di un'eventuale entalpia di reticolazione residua, il campione è stato raffreddato velocemente a 0°C e riscaldato ad una velocità di 20°C/min fino a 260°C.

5.2.2. Analisi termogravimetriche TGA

Le analisi termogravimetriche (TGA) dei prepregs sono state eseguite con uno strumento TA Instruments SDT-Q600. I prepregs analizzati sono stati precedentemente curati in DSC. Le misure sono state effettuate all'interno di crogioli di allumina, utilizzando una quantità di campione di circa 10-12 mg.

Il programma prevede un iniziale stadio di riscaldamento in azoto, alla velocità di 20°C/min fino alla temperatura di 500°C, seguito da uno step isoterma di 15 minuti. Successivamente avviene un raffreddamento controllato (20°C/min) fino a 300°C, ed il passaggio da atmosfera inerte (azoto) ad atmosfera ossidante (aria). In seguito ad uno stadio isoterma della durata di 5 minuti avviene un riscaldamento a 10°C/min fino a 500°C. Tale temperatura è mantenuta infine per 30 minuti.

5.2.3. Prove di compressione

Le prove di compressione sono state svolte con un dinamometro Lloyd LR10kPlus. Il programma utilizzato prevede una velocità di compressione di 10 mm/min utilizzando una cella di carico da 10 kN. Per ogni tipologia di campione sono state realizzate 4 prove.

5.3. Preparazione formulati

5.3.1. Preparazione formulato industriale Resina R

La formulazione industriale Resina R è stata preparata pesando gli opportuni componenti in un vial da 20 ml dotato di tappo a vite, per una massa netta di circa

5g. Tale formulazione è costituita da tre componenti: precursori epossidici, già diluiti con la giusta quantità di solvente (MEK), Indurente A ed Accelerante U, secondo proporzioni consolidate nel tempo da Reglass Srl. Il formulato è stato mescolato manualmente mediante l'uso di bacchette di vetro per circa 10 minuti, in modo da creare una miscela omogenea. Prima di essere posto in frigorifero a una temperatura di circa 4-6°C nel vial è stato insufflato azoto. La formulazione così conservata è stata ritenuta valida per circa 7 giorni, trascorsi i quali è stata ripreparata secondo esigenza, attraverso la stessa metodologia.

5.3.2. Preparazione formulati a base dell'Indurente A2

Le formulazioni contenenti l'Indurente A2 sono state preparate pesando gli opportuni componenti in vials da 20ml dotati di tappo a vite, per una massa netta di circa 5g. Tali formulazioni sono semplicemente bicomponenti, costituite da precursori epossidici, già diluiti con la giusta quantità di solvente (MEK), e dall'Indurente A2, secondo le proporzioni indicate in Tabella 5.1. Ogni formulato è stato mescolato manualmente mediante l'uso di bacchette di vetro per circa 10 minuti, in modo da creare una miscela omogenea. Prima di essere posti in frigorifero a una temperatura di circa 4-6°C in tutti i vials è stato insufflato azoto. Le formulazioni così conservate sono state ritenute valide per circa 7 giorni, trascorsi i quali sono state ripreparate secondo esigenza, attraverso la stessa metodologia.

Tabella 5.1: Formulazioni contenenti l'Indurente A2

Formulato	Precursori epossidici e solvente (% wt/wt)	Indurente A2 (% wt/wt)
A2 1%	99	1
A2 2%	98	2
A2 2,5%	97,5	2,5
A2 3%	97	3
A2 3,5%	96,5	3,5
A2 4%	96	4
A2 4,5%	95,5	4,5
A2 5%	95	5
A2 5,5%	94,5	5,5
A2 6%	94	6
A2 7%	93	7
A2 10%	90	10

5.4. Produzione industriale dei prepregs unidirezionali utilizzando il Formulato A2 5%

I prepregs composti dal Formulato A2 5% sono stati prodotti in Reglass Srl utilizzando l'impianto di impregnazione presente in azienda. In primo luogo sono stati preparati 10 kg di Formulato A2 5%, attraverso una semplice miscelazione dei componenti avvenuta in un fusto da 20L mescolando per 5 minuti con un agitatore meccanico impostato a 200 rpm. In Figura 1.19 è rappresentato lo schema di un impianto di impregnazione simile a quello utilizzato da Reglass Srl: il Formulato A2 5% è stato introdotto nell'impianto grazie ad una pompa, ed è stato spalmato omogeneamente, tramite una racla, su un foglio di polietilene largo 60 cm. Un sistema di rulli e calandre (130°C) trascina continuamente il foglio verso la fine dell'impianto; la velocità di scorrimento utilizzata è di 2,6 m/min. Fasci di fibre unidirezionali (UD) vengono compressi sulla resina, dopodiché il sistema entra nel forno, dove avviene l'evaporazione del solvente (MEK) contenuto nel Formulato A2 5%; il forno è lungo 4 m ed è stato impostato alla temperatura di 120°C. La percentuale teorica di resina contenuta nel prepreg così prodotto è del 35% wt/wt.

5.5. Produzione dei provini tubolari composti dal Prepreg A2 5% e dal Prepreg R

Reglass Srl, utilizzando il Prepreg R ed il Prepreg A2 5%, ha provveduto, attraverso formatura per avvolgimento (wrapping), alla produzione di due manufatti tubolari a sezione costante, dal diametro esterno di 35 mm e lunghi circa 60 cm. Da ciascun manufatto tubolare sono stati ricavati 5 provini di 10 cm di lunghezza.

6. Bibliografia

- [1] I.M. Daniel and O. Ishai, *Engineering Mechanics of Composite Materials*, 2nd ed. Oxford University Press, 2006.
- [2] S. Laske and A. Witschnigg, *New developments in polymer composites research*. 2013.
- [3] L.C. Dorworth, G.L. Gardiner, and G.M. Mellema, *Essentials of Advanced Composite Fabrication & Repair*, 1st ed. Aviation Supplies & Academics, 2009.
- [4] A. Mortensen and J. Llorca, *Metal Matrix Composites*, vol. 40. 2010.
- [5] D. L. Erich, "Metal-Matrix Composites: Problems, Applications, and Potential in the PM Industry," *Met. Powder Rep.*, vol. 43, no. 6, 1988.
- [6] K. Plucknett Kevin., *Ageing of Glass-Ceramic Matrix Composites*. 2008.
- [7] F. Christin, *CMC Materials for Space and Aeronautical Applications*. 2008.
- [8] T. Abraham, "The U.S. Ceramic-Matrix Composites Market in the 1990s," *JOM*, vol. 44, no. 6, 1992.
- [9] P. K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing and Design*, 3rd ed. CRC Press, 2007.
- [10] P. Morgan, *Carbon Fibers and their Composites*, 1st ed. CRC Press, 2005.
- [11] I. Crivelli Visconti, G. Caprino, and A. Langella, *Materiali compositi: tecnologie, progettazione, applicazioni*. HOEPLI, 2009.
- [12] Krishan K. Chawla, *Composite Materials: Science and Engineering*, 2nd ed. Springer-Verlag New York, 1998.
- [13] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, 1st ed. Springer, 1993.
- [14] J. Pascault and R. J. J. Williams, *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*, 1st ed. Wiley.
- [15] K.K. Kamal, *Composite Materials: Processing, Applications, Characterizations*. Springer, 2009.

- [16] D. Gay, S.V. Hoa, and S.W. Tsai, *Composite Materials: Design and Applications*. CRC Press, 2003.
- [17] G. C. Stevens and M. J. Richardson, "Factors Influencing the Glass Transition of DGEBA-Anhydride Epoxy Resins," *Polymer (Guildf)*., vol. 24, no. 7, pp. 851–858, 1983.
- [18] M. Sanjay K., "Composites Manufacturing Materials, Product, and Process Engineering," *CRC Press*, 2001.
- [19] C. Manas and R. Salil, *Plastics Technology Handbook*, 4th ed. CRC Press, 2006.
- [20] L. Shechter, J. Wynstra, and R. P. Kurkky, "Glycidyl Ether Reactions with Amines," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 48, no. 1, pp. 94–97, Jan. 1956.
- [21] N. Poisson, A. Maazouz, H. Sautereau, M. Taha, and X. Gambert, "Curing of Dicyandiamide Epoxy Resins Accelerated with Substituted Ureas," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, no. 12, pp. 2487–2497, 1998.
- [22] T. Pascal, J. L. Bonneau, N. Biolley, R. Mercier, and B. Sillion, "Approach to Improving the Toughness of TGMDA/DDS Epoxy Resin by Blending with Thermoplastic Polymer Powders," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 6, no. 4, pp. 219–229, 1995.
- [23] S. G. Hong and C. S. Wu, "DSC and FTIR Analysis of the Curing Behaviors of Epoxy/DICY/Solvent Open Systems," *Thermochim. Acta*, vol. 316, no. 2, pp. 167–175, 1998.
- [24] A. Pfitzmann, K. Schlothauer, and M. Fedtke, "Epoxy resin curing by dicyandiamide using model compounds," *Polym. Bull.*, vol. 27, no. 1, pp. 59–66, 1991.
- [25] T. Guthner and B. Hammer, "Curing of Epoxy Resins with Dicyandiamide and Urones," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 50, no. 8, pp. 1453–1459, 1993.
- [26] L. Shan, K. N. E. Verghese, C. G. Robertson, and K. L. Reifsnider, "Effect of Network Structure of Epoxy DGEBA-Poly(oxypropylene) Diamines on Tensile Behavior," *J. Polym. Sci.*, vol. 37, no. Epon 828, pp. 2815–2819, 1999.

- [27] U. Müller, M. Philipp, J. C. Gaukler, W. Possart, R. Sanctuary, and J. K. KrÄ¼ger, "Dissolution, Transport and Reaction at a DICY/DGEBA Interface," *J. Adhes.*, vol. 88, no. 3, pp. 253–276, 2012.
- [28] T. F. Saunders, M. F. Levy, and J. F. Serino, "Mechanism of the Tertiary Amine-Catalyzed Dicyandiamide Cure of Epoxy Resins," *J. Polym. Sci., Part A-1*, vol. 5, pp. 1609–1617, 1967.
- [29] P. J. Halley, M. E. MacKay, and G. A. George, "Determining the gel point of an epoxy resin by various rheological methods," *High Perform. Polym.*, vol. 6, no. 4, 1994.
- [30] S. Luňak, J. Vladyka, and K. Dušek, "Effect of diffusion control in the glass transition region on critical conversion at the gel point during curing of epoxy resins," *Polymer (Guildf.)*, vol. 19, no. 8, 1978.
- [31] L. A. Carlsson, D. F. Adams, and R. B. Pipes, *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*, 4th ed. CRC Press, 2014.
- [32] B. Gao, G. Zheng, H. Lin, and Y. Xu, "Evaluation of laser triangulation method for measurement of post-gel shrinkage and post-vitrification shrinkage in composite resins," *Zhonghua Kou Qiang Yi Xue Za Zhi*, vol. 46, no. 11, 2011.
- [33] J. M. Barton, "The Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) to the Study of Epoxy Resin Curing Reactions," in *Epoxy Resins and Composites I*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985, pp. 111–154.
- [34] J. Galy, A. Sabra, and J. Pascault, "Characterisation of Epoxy Thermosetting Systems by Differential Scanning Calorimetry," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 26, no. 21, pp. 1514–1523, 1986.
- [35] S. Corezzi, D. Fioretto, and J. M. Kenny, "Modeling Diffusion-Control in the Cure Kinetics of Epoxy-Amine Thermoset Resins : An Approach Based on Configurational Entropy," *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 24, pp. 5833–5845, 2010.
- [36] M. Ghaemy, M. Barghamadi, and H. Behmadi, "Cure kinetics of epoxy resin

- and aromatic diamines," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, no. 3, pp. 1049–1056, Nov. 2004.
- [37] C.-Y. Chang, "Modeling and Evaluation of the Filling Process of Vacuum-Assisted Compression Resin Transfer Molding," *J. Polym. Eng.*, vol. 33, no. 3, 2013.
- [38] A. Langella, R. Carbone, and M. Durante, "Step Pultrusion," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 19, no. 6, 2012.
- [39] M. I. Dushin, A. V. Khrul'kov, and R. R. Mukhametov, "The investigation of technological parameters of autoclave molding of parts made from polymer composite materials," *Polym. Sci. - Ser. D*, vol. 7, no. 3, 2014.
- [40] S. Li, L. Zhan, W. Peng, and Y. Zhou, "Research Progress of Autoclave Molding for Advanced Composite Components," *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Met. Mater. Eng.*, vol. 44, no. 11, 2015.
- [41] B. S. Hayes, J. C. Seferis, and J. S. Chen, "Development and Hot-Melt Impregnation of a Model Controlled Flow Prepreg System," *Polym. Compos.*, vol. 17, no. 5, pp. 730–742, 1996.
- [42] L. F. Yang, K. D. Yao, and W. Koh, "Kinetics Analysis of the Curing Reaction of Fast Cure Epoxy Prepregs," *J. Appl. Polym. Sci.*, pp. 1501–1508, 1999.
- [43] A. Todoroki and R. T. Haftka, "Lamination Parameters for Efficient Genetic Optimization of the Stacking Sequences of Composite Panels," in *7th AIAA/USAF/NASA/ISSMO Symposium on Multidisciplinary Analysis and Optimization*, 1998.
- [44] B. Keller, A. Castillo, and J. Grasty, "ACCESSORY MATERIALS FOR HIGH TEMPERATURE AUTOCLAVE OPERATIONS.," *SAMPE J.*, vol. 24, no. 1, 1988.
- [45] P. R. Wood and M. V. Martin, "A Study of the Use of Autoclave Bags in Non-Vacuum Autoclaves," *J. Dent.*, vol. 17, no. 3, 1989.
- [46] K. Jackson and M. Crabtree, "Autoclave Quality Composites Tooling for Composite from Vacuum Bag Only Processing," in *International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings)*, 2002, vol. 47 I.

- [47] P. Kulhavy and P. Lepsik, "Comparison of Modal Characteristic of Wrapped and Winded Composite Tubes from Carbon Prepreg," in *Vibroengineering Procedia*, 2017, vol. 11.
- [48] H. Koushyar, S. Alavi-Soltani, B. Minaie, and M. Violette, "Effects of Variation in Autoclave Pressure, Temperature, and Vacuum-Application Time on Porosity and Mechanical Properties of a Carbon Fiber/Epoxy Composite," *J. Compos. Mater.*, vol. 46, no. 16, 2012.
- [49] V. Maceratesi, "Studio di Acceleranti e Indurenti per Migliorare le Proprietà di Materiali Compositi a Matrice Epossidica," *Alma mater studiorum - Università di Bologna*, 2017.