

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE
Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale
Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Rinforzo di resine epossidiche con grafene ed ossido di grafene come matrici per compositi

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentata da:
Umberto Paganini Paganelli

Relatore:
Dott Loris Giorgini

Co-relatore:
Dott.ssa Laura Mazzocchetti

Terza Sessione

Anno Accademico 2011-2012

INDICE

1. INTRODUZIONE	(pag. 5)
1.1 Materiali compositi	(pag. 5)
1.2 Matrici polimeriche	(pag. 6)
1.2.1 Resine Epossidiche	(pag.7)
1.2.2 Studio della cinetica di reazione di resine epossidiche	(pag. 9)
1.3 Tipologie di rinforzo	(pag. 13)
1.3.1 Rinforzo fibroso	(pag. 13)
1.3.2 Le fibre di carbonio	(pag. 14)
1.3.3 Le nanocariche	(pag. 15)
1.3.4 Grafene e ossido di grafene	(pag. 16)
1.4 La realtà industriale dei materiali compositi avanzati a matrice epossidica rinforzata con fibra di carbonio	(pag. 21)
1.4.1 Produzione industriale di materiali compositi a base di fibre di carbonio	(pag. 21)
1.4.2 Principali settori di utilizzo	(pag. 22)
2. SCOPO DELLA TESI	(pag. 25)
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	(pag. 27)
3.1 Preparazione di dispersioni di Grafene (G) ed Ossido di Grafene (GO)	(pag. 27)
3.2 Preparazione delle resine epossidiche	(pag. 30)
3.3 Caratterizzazione delle resine	(pag. 33)
3.3.1 Analisi Termica	(pag. 33)
3.3.2 Analisi Dinamico Meccanica	(pag. 36)
3.3.3 Prove meccaniche di trazione	(pag. 41)
3.4 Studio delle cinetiche di reazione delle resine	(pag. 48)

3.5 Simulazione del processo di cura in stampo delle resine	(pag. 54)
4. CONCLUSIONI	(pag. 65)
5. PARTE SPERIMENTALE	(pag. 67)
5.1 Reagenti e materiali	(pag. 67)
5.2 Strumenti di caratterizzazione	(pag.68)
5.3 Preparazione dei campioni	(pag. 70)
5.3.1 Preparazione dispersioni di Grafene ed Ossido di Grafene in THF (vG e vGO)	(pag. 70)
5.3.2 Preparazione dispersioni di vG e vGO nella resina R (R-vG e R-vGO)	(pag. 71)
5.3.3 Preparazione dispersioni di G e GO nell'indurente (I-G e I- GO)	(pag. 72)
5.3.4 Preparazione resine finali	(pag. 73)

1. INTRODUZIONE

1.1 Materiali Compositi

Un composito tecnicamente è un insieme eterogeneo e non isotropo di materiali di forma e composizione diversa: la combinazione delle proprietà distintive dei singoli componenti conferisce al prodotto finale caratteristiche generalmente migliori, o quanto meno differenti, rispetto a ciascun singolo costituente.

La natura riporta molti esempi di compositi, come per esempio il legno (fibre di cellulosa in una matrice di lignina) o le ossa (fibre di collagene in una matrice di apatite). Anche l'ingegno umano ha prodotto materiali compositi ben prima che la loro reale natura fosse catalogata sotto questo nome. Si possono considerare compositi materiali come i calcestruzzi impiegati nelle costruzioni, che sono costituiti di acqua, cemento, sabbia e ghiaia che quando sono uniti insieme conferiscono al prodotto finito una grande durezza e compattezza.

Le possibilità di combinare materiali differenti sono tali da poter considerare, in linea di principio, qualunque cosa come un composito. Generalmente, nell'accezione odierna del termine, ci si riferisce però al composito come ad un materiale artificiale, formato da più componenti chimicamente o fisicamente distinti, chiamati anche fasi, e combinati in varie proporzioni e forme. Fra questi componenti si può generalmente riconoscere una fase continua, definita "matrice", che conferisce la forma globale al manufatto e che ha anche lo scopo di proteggere e trasmettere in modo uniforme il carico alla fase cosiddetta di "rinforzo", che rappresenta invece la frazione interna e discontinua dell'oggetto, in forma per esempio di fibre, scaglie o particelle, con il compito di modificare le proprietà della matrice. Sono poi importanti i componenti leganti che permettono la compattezza del manufatto garantendo la coesione all'interfaccia tra matrice e rinforzo. Altra caratteristica fondamentale è che il materiale risultante mostri proprietà non raggiungibili da nessuno dei componenti isolati¹.

La richiesta, da parte di settori industriali quali aeronautico, aerospaziale o automobilistico, di materiali dalle caratteristiche sempre più spinte, soprattutto in termini di prestazioni meccaniche associate ad un peso ridotto, ha forzato notevolmente verso lo sviluppo di nuovi materiali compositi. Quando i materiali tradizionali non sono più stati in grado di soddisfare le performance richieste, l'alternativa di unire più proprietà

mescolando diverse fasi si è rivelata vincente. La possibilità, inoltre, di modulare attraverso la composizione e lavorazione, alcune delle caratteristiche più salienti di un composito in modo da incontrare al meglio le necessità richieste dalle specifiche applicazioni, ha aperto la strada al cosiddetto design del materiale, dove quest'ultimo viene adattato all'oggetto in funzione dell'utilizzo finale, a differenza del passato dove era l'oggetto a piegarsi ai limiti dei materiali che lo componevano. Nell'ottica del cosiddetto "material design" risulta quindi fondamentale la fase di progettazione del materiale stesso per ottenere le proprietà finali desiderate.

Esistono molte possibilità di combinare componenti di diversa forma e natura per produrre materiali compositi: per facilità questi vengono generalmente suddivisi in base al tipo di materiale di cui è costituita la matrice e alla forma del rinforzo. La tipologia della matrice consente anche di definire, in linea di principio, il range di temperature di esercizio del materiale finale. Ci saranno quindi i compositi a matrice polimerica ($T_{\max} < 250^{\circ}\text{C}$), metallica ($T_{\max} < 1000^{\circ}\text{C}$) o ceramica ($T_{\max} > 1000^{\circ}\text{C}$). Per quanto riguarda la forma dei rinforzi, si possono invece individuare particelle, fibre lunghe o corte, scaglie e nanocariche.

A seguire si farà riferimento a compositi a matrice polimerica rinforzati con fibra lunga e nanocariche.

1.2 Matrici Polimeriche

Le matrici polimeriche utilizzate per la produzione di compositi possono essere sia termoplastiche che termoindurenti. La matrice termoplastica si differenzia da quella termoindurente per la sua capacità, una volta portata al di sopra del proprio punto di fusione o rammollimento, di poter essere riutilizzata nuovamente riformandola, a differenza di quanto accade per le matrici termoindurenti che, a causa delle reticolazioni chimiche, quando riscaldate, possono rammollire ma senza perdere la forma acquisita; in altre parole il materiale termoindurente scaldato ulteriormente si degrada e quindi non è riutilizzabile in forme diverse da quella originale.

Per formare i compositi a matrice termoplastica i polimeri vengono fusi o rammolliti fino a raggiungere viscosità piuttosto basse, mescolati con il rinforzo e messi in forma. Quando la matrice è termoindurente, la fase che viene mescolata al riempimento è un prepolimero, in uno o più componenti, che, a seguito della messa in forma definitiva,

viene curato sottoponendolo ad un programma di riscaldamento e pressione. La possibilità di lavorare con prepolimeri, di basso peso molecolare e quindi bassa viscosità, facilita l'inglobamento del riempimento da parte della matrice termoindurente, a differenza dei compositi a matrice termoplastica, dove i fusi polimerici, benchè riscaldati opportunamente, sono comunque caratterizzati da un'elevata viscosità e quindi minore facilità di intimo mescolamento con la fase di rinforzo.

Esistono molti tipi di precursori commerciali di matrici termoindurenti: fra le più utilizzate vanno ricordate quelle poliestere insature, fenolo-formaldeide ed epossidiche. Nel presente lavoro vengono prese in considerazione le resine epossidiche come matrici termoindurenti per la produzione di compositi in fibra di carbonio.

1.2.1 Resine Epossidiche

La maggior parte delle resine epossidiche è di tipo termoindurente amorfo con eccellente durezza e notevoli proprietà meccaniche, una buona resistenza chimica, all'umidità ed alla corrosione. Tali resine possiedono ottime proprietà elettriche, termiche e di adesione nei confronti di un ampio spettro di agenti rinforzanti; inoltre sono stabili dal punto di vista dimensionale grazie proprio alla presenza di un reticolo chimico. Quando però le resine epossidiche sono altamente reticolate, possono risultare eccessivamente fragili e necessitano quindi dell'aggiunta di agenti rinforzanti per aumentarne la resistenza all'impatto.

Le resine finite si ottengono per reticolazione di un prepolimero che reca gruppi epossidici a cui si aggiunge un agente reticolante.

I precursori epossidici commerciali sono costituiti da catene alifatiche, cicloalifatiche, o aromatiche e sono presenti sul mercato con un ampio range di pesi molecolari, da alcune centinaia a decine di migliaia, in funzione dell'utilizzo finale della resina.² Fra i derivati maggiormente utilizzati, i glicidil-eteri derivati dal Bisfenolo-A sono sicuramente quelli di più vasto impiego, come quello mostrato in **Figura 1**

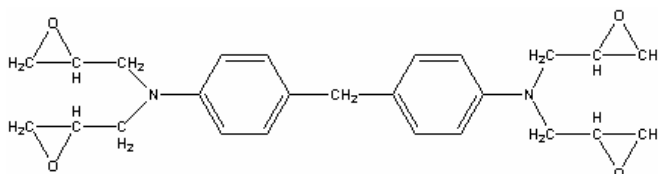
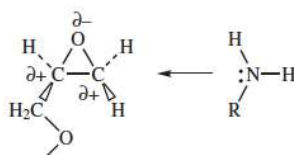


Figura 1. Diglicidil etere del Bifenolo A (BPADGE)

Comparato con altri eteri ciclici, l'anello epossidico possiede reattività anomala. E' stato dimostrato che gli angoli di legame altamente tensionati, e la polarizzazione dei legami

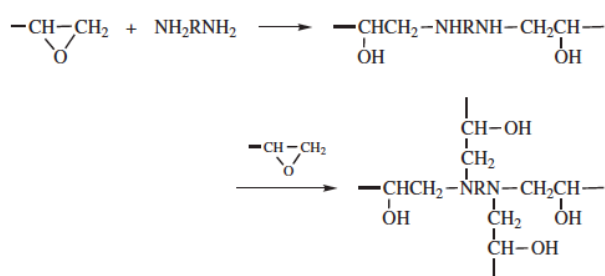
C-C e C-O sono alla base dell'elevata reattività dell'epossido nei confronti dell'attacco di gruppi elettrondonatori, come rappresentato nello **Schema 1**².

Schema 1.



La scelta del reticolante dipende dalle caratteristiche richieste e dalle condizioni di curing. La reazione di curing di un epossido è il processo attraverso il quale uno o più reagenti, con o senza catalizzatore, sono trasformati dalla forma a basso peso molecolare ad una struttura tridimensionale altamente reticolata. Oltre ad influenzare la viscosità e la reattività della formulazione, gli agenti reticolanti determinano il tipo di legami chimici che si formano e il grado di reticolazione che si può raggiungere. Tutto ciò influenza ovviamente le proprietà finali del materiale. La polimerizzazione degli epossidi può avvenire per via anionica o cationica: la polimerizzazione anionica può essere indotta da iniziatori come idrossidi metallici o da ammine sia secondarie che terziarie. La polimerizzazione cationica può essere indotta utilizzando degli acidi di Lewis come iniziatori. Un importante fattore nella gestione delle reazioni di polimerizzazione delle resine epossidiche è la stechiometria, poiché ha effetti sulla viscosità e sul tempo di gelificazione del sistema epossidico.

Gli agenti reticolanti utilizzati nel processo di cura possono essere catalitici o coreattivi. Un reticolante catalitico, che può essere anionico o cationico, agisce da iniziatore per l'omopolimerizzazione di una resina epossidica o come acceleratore per altri agenti di reticolazione, mentre l'agente coreattivo funziona come un effettivo comonomero nel processo di polimerizzazione, ed è quindi aggiunto in quantità stechiometriche. La maggior parte dei processi di reticolazione delle resine epossidiche avviene con un meccanismo di tipo nucleofilo, come descritto nello **Schema2**^{2:3}.



Schema 2.

Fra le classi principali di composti utilizzati come indurenti si possono ricordare, per

esempio, le ammine primarie e secondarie, i fenoli, i tioli e gli acidi carbossilici.

Da un punto di vista commerciale, le resine epossidiche sono generalmente reticolate con agenti coreattivi, che spesso sono forniti separatamente rispetto al prepolimero epossidico, in quelle che sono comunemente note come resine epossidiche bicomponente. Gli indurenti maggiormente impiegati sono ammine primarie e secondarie.

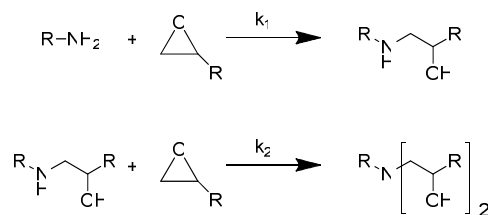
In aggiunta ai due componenti principali, prepolimero e reticolante, le formulazioni industriali possono comprendere anche stabilizzanti, additivi di varia natura e co-catalizzatori.

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

1.2.2 Studio della cinetica di reazione di resine epossidiche

Il curing delle resine epossidiche è un processo molto importante per il conferimento delle caratteristiche e delle proprietà del prodotto finito. E' perciò fondamentale capire come avviene per poterlo programmare correttamente ed ottenere la struttura reticolata migliore possibile per l'applicazione designata nella maniera più performante possibile. In questo ambito le simulazioni numeriche del processo reale sono lo strumento più adatto per la definizione delle condizioni operative. Alla base di una buona simulazione però deve esserci un set significativo di parametri cinetici sperimentali che si riferiscono all'effettivo sistema di prepolimero/reticolante in esame.

Generalmente viene proposto come meccanismo di reazione tra gli epossidi e le ammine quello secondo il quale l'addizione avviene in due passaggi, come mostra lo **Schema3**:



Schema 3.

Queste reazioni possono essere catalizzate da acidi di Lewis, fenoli e alcoli. I gruppi ossidrilici (-OH) generati dall'addizione dell'ammina all'epossido sono catalizzatori attivi, cosicché la reazione di curing generalmente presenta un'accelerazione nei primi passaggi. Horie et altri⁵ hanno proposto uno schema per descrivere sinteticamente la sequenza della reazione di un epossido con un'ammina primaria, tenendo in considerazione anche l'azione autocatalitica dei gruppi ossidrilici che si formano durante la reazione e assumendo che alcuni di questi fossero già presenti inizialmente in tracce come impurità del sistema. Di seguito, sono riportate le reazioni, [1]-[4], che caratterizzano il processo di cura di un epossido:



dove A_1 , A_2 e A_3 sono rispettivamente un'ammina primaria, secondaria e terziaria, E è l'epossido, $(\text{HX})_o$ indica i gruppi ossidrilici presenti nel sistema come impurità, mentre $(\text{HX})_A$ indica i gruppi idrossilici che si formano in seguito alla reazione di addizione⁶.

A causa della chimica piuttosto complessa che sottostà al fenomeno della reticolazione di tali resine, l'analisi di queste cinetiche generalmente adotta un approccio fenomenologico, che non si propone cioè di isolare e caratterizzare il contributo della singola reazione ma piuttosto di fornire una stima della cinetica del processo globale ottenuto sommando il comportamento dei singoli step⁶. Diverse tecniche di analisi sono state utilizzate per studiare il processo di curing delle resine epossidiche, come la spettroscopia FT-IR e la calorimetria differenziale a scansione (DSC): la prima è in grado di monitorare la variazione di concentrazione dei diversi gruppi funzionali, anche quando il materiale inizia ad essere reticolato, mentre la seconda segue l'evoluzione del calore associato alle reazioni di tipo esotermico che caratterizzano la cura delle resine epossidiche. Nello studio delle cinetiche di curing tramite DSC, si assume che il grado di avanzamento della reazione di curing (α) possa essere correlato al calore di reazione

evoluto, sotto l'assunzione che il calore liberato dalla reazione del singolo gruppo ossiriano non dipenda in alcun modo dal tipo di reazione specifica che sta avvenendo⁶. Procedendo quindi alla misura del cambiamento del flusso di calore sia in condizioni dinamiche (a velocità di riscaldamento controllata), che in condizioni isoterme, si ottiene una rappresentazione reale della velocità di avanzamento della reazione di cura in funzione del tempo ($d\alpha/dt$).⁷

Quando l'integrazione della curva del flusso di calore viene effettuata fino ad un dato tempo t , si ottiene il calore parziale rilasciato in quel tempo t (ΔH_t); il rapporto di ΔH_t rispetto al calore di reazione totale (ΔH_{Tiso}) rappresenta una stima della conversione istantanea dei gruppi epossidici della resina epossidica al tempo t (α_t), come riportato nell'eq [5]

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{Tiso}} \quad [5]$$

La velocità di avanzamento della cura viene generalmente espressa con l'equazione 6

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad [6]$$

dove $f(\alpha)$ è una funzione della conversione istantanea α e $k(T)$ è la costante cinetica che dipende dalla temperatura e può essere descritta dall'equazione di Arrhenius [7]:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [7]$$

dove A è il fattore pre-esponenziale, E_a è l'energia di attivazione apparente, R è la costante dei gas, e T è la temperatura assoluta. La determinazione sperimentale dei valori di E_a può essere condotta usando almeno tre esperimenti isoterme registrati.

Diversi modelli empirici sono stati proposti per dare una forma alla funzione $f(\alpha)$ nel caso della cura di resine epossidiche.⁸⁻¹¹ Tuttavia, l'approccio più diffuso è quello basato sul modello autocatalitico proposto per la prima volta da Horie et al.⁵ e successivamente modificato da Kamal e Sourour¹², che assume la forma riportata nell'equazione [8]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\alpha^m(1-\alpha)^p \quad [8]$$

dove $m+p$ indica l'ordine totale della reazione. Sebbene molti autori^{8;13;14} abbiano provato ad investigare il significato fisico dei parametri m e p che compaiono nell'equazione di Kamal-Sourour, attualmente non è stata ottenuta una interpretazione significativa di tali fattori.

La stima dei parametri cinetici - Fattore pre-esponenziale (A), Energia di Attivazione (E_a), ordini di reazione m e p - come detto in precedenza, avviene su base fenomenologica e quindi ci si riferisce ai dati ottenuti come “apparenti”¹⁵, nel senso che viene fatto riferimento ad un ipotetico fenomeno unico, anziché alla somma dei singoli processi contemporanei.

Durante la programmazione del ciclo di cura di un materiale è fondamentale tenere in considerazione il punto di gelificazione e il punto di inizio della vetrificazione (**Figura2**)

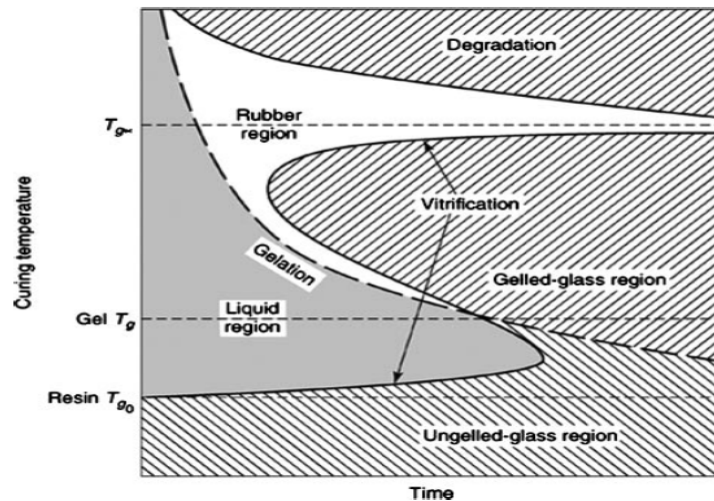


Figura 2. Diagramma TTT delle resine epossidiche

Il primo viene definito come il set di condizioni in cui comincia a formarsi il polimero reticolato e insolubile all'interno della miscela di reazione, mentre il secondo parametro indica quando la temperatura di transizione vetrosa (T_g) si avvicina alla temperatura di curing (T_c). Il processo di curing di una resina termoindurente può essere espresso con un diagramma TTT, in termini di Tempo-Temperatura-Trasformazione, nel qual il tempo di gelificazione e di vetrificazione sono riportati in funzione della temperatura di curing. Tale grafico presenta la curva di vetrificazione a forma di S, che insieme alla curva di gelificazione, divide il grafico in quattro zone differenti che corrispondono a differenti stati nel processo di reticolazione.

Nei primi stadi, antecedenti la gelificazione, le reazioni di reticolazione sono controllate dalla cinetica in quanto le molecole dei reagenti sono libere di muoversi. Successivamente, quando si verifica la gelificazione, aumenta il grado di reticolazione e di conseguenza la viscosità, che ostacola il movimento dei gruppi funzionali che non hanno ancora reagito, perciò il parametro che controlla la velocità di reazione a questo stadio è la diffusione. A causa dell'instaurarsi di un regime a controllo prevalentemente

diffusivo nella parte finale del processo di reticolazione, i modelli tradizionali spesso falliscono, sovrastimando le velocità di reazione.

1.3 Tipologie di rinforzo

La fase di rinforzo di un composito non deve necessariamente essere di tipo fibroso: particelle, *flakes*, *whiskers*, foglietti e nanoparticelle possono essere utilizzati come modificatori delle proprietà di una matrice continua allo stesso modo delle fibre, corte o lunghe che siano. Ovviamente le caratteristiche del composito saranno molto diverse in funzione del valore di aspect ratio (l/d) del rinforzo scelto: quando questo valore tende ad 1 il materiale composito sarà tendenzialmente isotropo, mentre quando il rapporto l/d aumenta l'anisotropia del sistema sarà sempre più accentuata, fino ad individuare, nei materiali rinforzati con fibra lunga unidirezionalmente orientata, una direzione preferenziale in cui si esplica il rinforzo, longitudinalmente all'asse della fibra, a discapito delle direzioni ortogonali ad essa.¹

Anche i materiali utilizzati possono avere le caratteristiche più diverse: si va da riempimenti inorganici particellari di scarso valore, come carbonato di calcio o carbon black, all'uso di fibre di carbonio o di tecnopolimeri come il Kevlar o il Nomex, che hanno prestazioni e costi estremamente elevati.

1.3.1 Rinforzo fibroso

Quando si pensa ai materiali compositi a matrice polimerica, sicuramente il rinforzo più comunemente utilizzato è di tipo fibroso. In questi casi la matrice polimerica garantisce bassa densità, una certa elasticità e tenacità, mentre alla bassa resistenza meccanica si ovvia con l'introduzione della fibra, rigida e ad alta resistenza, ma di contro piuttosto fragile. Le caratteristiche fisiche e meccaniche del composito dipendono, oltre che dalle proprietà dei singoli componenti, dal grado di adesione della fibra con la matrice polimerica. L'ottenimento di un significativo grado di rinforzo è possibile solo se il legame interfacciale fibra-matrice è forte.

Le fibre hanno il compito di conferire al prodotto finale elevata resistenza e rigidità e possono essere o lunghe o corte. Le fibre corte possono essere prodotte con un numero limitato di difetti superficiali e, quindi, possono avere una resistenza prossima a quella teorica. In questo caso però gli sforzi vengono trasmessi al rinforzo solo tramite la

matrice. Le fibre lunghe, invece, benché impartiscano al composito forte anisotropia, hanno il vantaggio teorico di poter sopportare direttamente parte dello sforzo applicato al materiale, almeno lungo la direzione della fibra stessa. In generale si può dire che le proprietà meccaniche dei compositi con fibre lunghe sono più elevate di quelle con fibre corte, e la differenza tende a diminuire all'aumentare della lunghezza di queste ultime e del disallineamento di quelle lunghe rispetto alla direzione del carico applicato

Poiché le estremità di ogni fibra rappresentano punti in cui il carico deve passare dalla fibra stessa alla matrice, molto meno resistente e più deformabile, questi punti rappresentano delle criticità nel materiale. E' perciò opportuno che, affinché si riesca ad ottenere un effettivo rafforzamento e irrigidimento della struttura, la fibra raggiunga almeno una certa lunghezza critica, che dipende dall'accoppiamento della fibra stessa con la matrice.

Dal punto di vista tecnologico le fibre lunghe sono più adatte alla realizzazione di manufatti di forma semplice mentre quelle corte possono consentire la modellazione di oggetti più irregolari. In generale si può dire che la resistenza in una certa direzione è proporzionale al numero di fibre per unità di volume orientate in quella direzione; quindi l'orientazione delle fibre di rinforzo influenza in maniera determinante le proprietà meccaniche del composito.¹

1.3.2 Le fibre di carbonio

Le fibre di carbonio contengono almeno il 90% in peso di carbonio grafite ottenuto per pirolisi di un appropriato precursore. La grafite è una delle forme allotropiche del carbonio, nella quale gli atomi ibridizzati sp_2 sono disposti in piani bi-dimensionali di anelli aromatici esagonali. Questi piani di grafite sono altamente anisotropi a causa della differenza tra i legami degli atomi di carbonio sul piano e fuori dal piano. I vari piani che costituiscono la grafite interagiscono tra loro tramite interazioni deboli di tipo van der Waals tale da consentire lo scorrimento dei singoli piani gli uni sugli altri. Le fibre di carbonio si formano quando piani di grafite lunghi e sottili si impaccano tra loro. L'allineamento dei piani di grafite paralleli all'orientazione della fibra, garantisce un elevato modulo e conduttività sia elettrica che termica nella direzione dell'asse della fibra.⁴

Le prime fibre di carbonio vennero prodotte più di cent'anni fa, da un precursore di cellulosa, impiegato nei filamenti delle lampadine¹⁶. Lo sviluppo delle moderne fibre di carbonio risale però alla fine degli anni '50 e agli inizi del decennio successivo. Sebbene

la cellulosa fosse il primo precursore utilizzato per le fibre di carbonio, oggi il poliacrilonitrile (PAN) è il precursore principale seguito dalla pece¹⁶.

Come detto sopra le fibre di carbonio vengono prodotte principalmente a partire da PAN. I vari passaggi di sintesi prevedono la polimerizzazione del poliacrilonitrile, lo spinning delle fibre, la stabilizzazione termica, la carbonizzazione e la grafitizzazione. L'uso di comonomeri influenza l'allineamento molecolare e le condizioni di stabilizzazione. Alla fibra di PAN viene conferita una determinata forma, che viene conservata anche nella fibra di carbonio. Diminuendo il diametro delle fibre di PAN, si può incrementare la resistenza a trazione delle fibre di carbonio: per esempio è stato sperimentato che le fibre di carbonio con un diametro di 5micron possiedono una resistenza a trazione pari a 5GPa, industrialmente però ottenere fibre di PAN con diametro inferiore ai 15micron è difficoltoso per problemi di carattere tecnologico che per i costi che tale produzione comporta¹⁷.

Un precursore alternativo al PAN è costituito dalla pece di petrolio, dalla quale si ottengono fibre di carbonio sia a basso che ad alto modulo, rispettivamente a 100GPa di resistenza le prime e a 900GPa le seconde¹⁸.

Ci sono anche altri metodi per produrre fibre di carbonio ma sono meno diffusi: possono essere ottenute dalle fibre di cellulosa, caratterizzate da una bassa temperatura di decomposizione, carbonizzazione e grafitizzazione, e possono essere ottenute anche per deposizione di vapori (CVD), decomponendo idrocarburi gassosi come benzene, acetilene o gas naturale a temperature comprese tra i 300°C e i 2500°C in presenza di un catalizzatore metallico come il Fe o il Ni supportati sopra un substrato di quarzo.

1.3.3 Le nanocariche

Quando la fase di rinforzo ha almeno una delle 3 dimensioni nell'ordine dei nanometri i materiali ottenuti prendono il nome di nanocompositi. A causa delle dimensioni estremamente ridotte della carica e della sua elevata area superficiale che garantisce una elevata interazione interfacciale polimero/riempitivo, quantità minime di nanocariche sono in grado di modificare notevolmente le proprietà della matrice, per esempio, ma non solo, in termini di resistenza meccanica, conducibilità elettrica, permeabilità ai gas come ossigeno e vapor d'acqua, resistenza alla fiamma. Le nanocariche possono essere catalogate sulla base della loro forma e del numero di dimensioni che ricadono nell'ordine dei nanometri. Al di là delle nanoparticelle inorganiche, come per esempio TiO₂, il buckminsterfullerene zero-dimensionale (0D), scoperto nel 1985,¹⁹ ha acceso

l'interesse verso i materiali nanodimensionali carboniosi. I nanotubi di carbonio (CNT) 1D, un'evoluzione monodimensionale del fullerene dove un singolo strato di carbonio grafite è arrotolato per formare un cilindro che si sviluppa in una sola dimensione, hanno successivamente portato un grande entusiasmo nella ricerca delle nanoparticelle a base di carbonio. I nanotubi di carbonio²⁰ sono stati oggetto di studi per il rinforzo di materiali a matrice polimerica come le resine epossidiche, a partire dalla loro scoperta, risalente al 1991, grazie alle loro notevoli proprietà meccaniche, elettriche e termiche. Possono essere suddivisi principalmente in "single-wall nanotube" (SWNT) e "multi-wall nanotube" (MWNT): i primi sono nanotubi con un diametro tra 0,7nm e 1,5nm mentre i secondi sono "multi-wall" con un diametro tra 5nm e 50nm. I SWNT sono costituiti da un singolo strato di carbonio grafite, mentre i MWNT presentano più tubi concentrici. I nanotubi single-wall possono essere pensati come fibre di carbonio grazie alla loro perfetta struttura grafite, la bassa densità e la possibilità di allineamento. Uno dei problemi più grandi, che fino ad oggi limita la diffusione industriale di manufatti rinforzati con i nanotubi di carbonio è l'estrema difficoltà di disaggregazione e dispersione di tali nano-oggetti all'interno della matrice. Infatti, se le nanocariche restano aggregate fra loro, non solo non si stabilisce quella eccezionale interazione interfacciale con la matrice che caratterizza i nanocompositi, ma questi agglomerati finiscono addirittura per comportarsi come inclusioni estranee alla matrice stessa peggiorandone le proprietà.

1.3.4 Grafene ed ossido di grafene

Il grafene è al momento il materiale maggiormente al centro dell'attenzione della comunità scientifica per le sue strabilianti caratteristiche, da quando, nel 2010 i due ricercatori Kostya Novoselov e Andre Geim si aggiudicarono il Premio Nobel per la Fisica, essendo stati i primi in grado di isolare uno strato di grafite dello spessore di un solo atomo, impiegando come materiali di partenza un blocco di grafite e un nastro adesivo^{21;22}. I foglietti di grafene sono strati 2D di atomi di carbonio ibridizzati sp_2 , disposti in un reticolo esagonale a nido d'ape (**Figura 3**), in cui ogni atomo di carbonio è caratterizzato anche da un orbitale p_z , perpendicolare al piano degli orbitali sp_2 , che contribuisce alla formazione di una nuvola elettronica delocalizzata. Nella grafite, vari strati di grafene adiacenti sono arrangiati l'uno sull'altro tramite interazioni di van der Waals dovute al sovrapposizione di orbitali p_z .^{23;24}

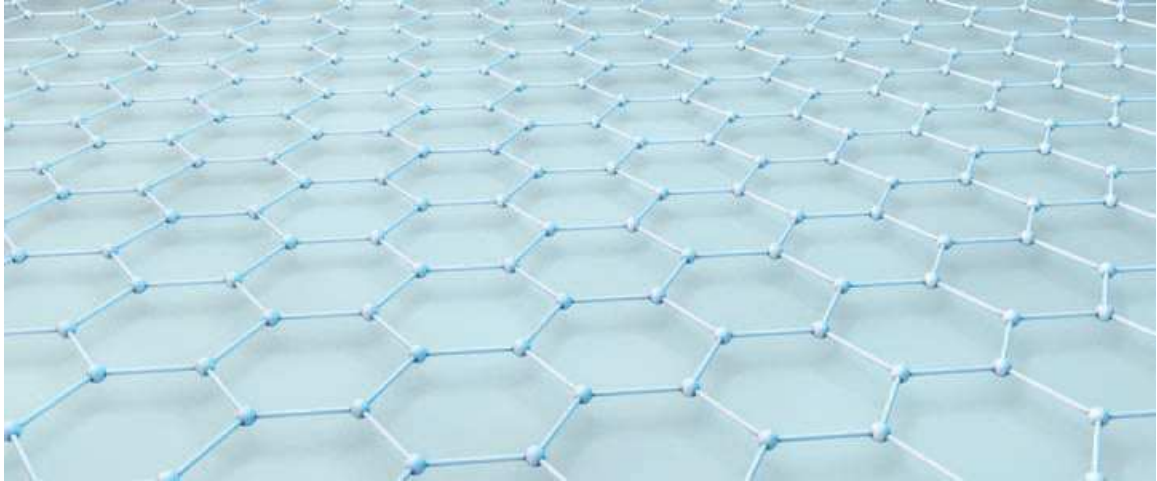


Figura 3. Struttura chimica ideale del grafene

Il ritardo nell'isolamento del grafene rispetto ai suoi analoghi 0D e 1D, fullereni e nanotubi, può essere attribuito al fatto che tale materiale era ritenuto impossibile da isolare in quanto un oggetto formato da uno spessore di un singolo atomo era considerato termodinamicamente instabile.²³ Tuttavia, il grafene non solo è stabile, ma presenta impressionanti proprietà meccaniche ed elettroniche con una conduttività termica di 5000W/mK ²⁵ ed un rigidezza meccanica di 1TPa ,²⁶ associate ad una elevatissima area superficiale.

Per ottenere il singolo foglietto di grafene si può esfoliare la grafite mediante processi meccanici²¹ o chimici²⁷, oppure si può indurre la crescita del singolo foglietto in condizioni opportune²⁸⁻³⁰.

Fra i precursori del grafene occorre ricordare i composti di intercalazione della grafite (GIC), ovvero quei materiali che presentano degli atomi o delle molecole, intercalati tra i vari strati di carbonio grafitico con conseguente distanziamento dei piani e indebolimento della forza delle interazioni interplanari: questo materiale mantiene una struttura stratificata ma presenta una maggiore distanza tra i piani di carbonio e viene definito grafite espansa (EG). Per produrre un materiale con elevata area superficiale, la grafite espansa può essere ulteriormente esfoliata ottenendo dei blocchetti di grafite nanodimensionali, con uno spessore inferiore ai 5nm. Lo spessore di questi blocchetti dipende molto dal modo in cui viene eseguita l'esfoliazione, per esempio la sonicazione della grafite in un opportuno mezzo può portare ad agglomerati multistrato dello spessore di non più di 10nm. Lo svantaggio di questa tecnica, però, è dato dall'impiego di surfattanti che potrebbero rimanere legati alla superficie del grafene, alterandone le proprietà.

Un'alternativa all'utilizzo di EG per la produzione di grafene è l'ossido di grafite. Tale materiale è noto già da molti anni, il primo esempio ufficialmente riconosciuto risalente al 1859³¹, soprattutto nell'ambito di studi che riguardano la chimica della grafite²³ e la possibilità di ossidarla. L'ossidazione della grafite ad ossido di grafite rompe la struttura ibridizzata sp_2 dei piani grafiteici impacchettati, generando difetti che manifestano elevata reattività. L'ossido di grafite viene successivamente ridotto ed ulteriormente esfoliato per ottenere ossido di grafene ridotto (RGO) e grafene (G). Occorre fare attenzione a non confondere l'ossido di grafite con l'ossido di grafene (GO): l'ossido di grafite conserva una struttura impaccata come quella della grafite, con uno spazio interplanare maggiore che passa da 3,35 Å nella grafite a 6-12 Å a seconda dell'umidità²³. La superficie funzionalizzata indebolisce molto le interazioni strato-strato a causa della sua accresciuta idrofilicità. Ci sono vari metodi termici o meccanici che possono essere utilizzati per esfoliare l'ossido di grafite ad ossido di grafene anche se quello più comune è la sua sonicazione e/o agitazione in acqua. In **Figura 4** viene riportato il processo di esfoliazione dell'ossido di grafite a ossido di grafene (GO). La riduzione dei singoli foglietti di GO è al momento fra i metodi più importanti per la produzione di grafene, a causa delle buone proprietà ottenibili dall'ossido di grafene ridotto (RGO) rispetto al grafene originario.

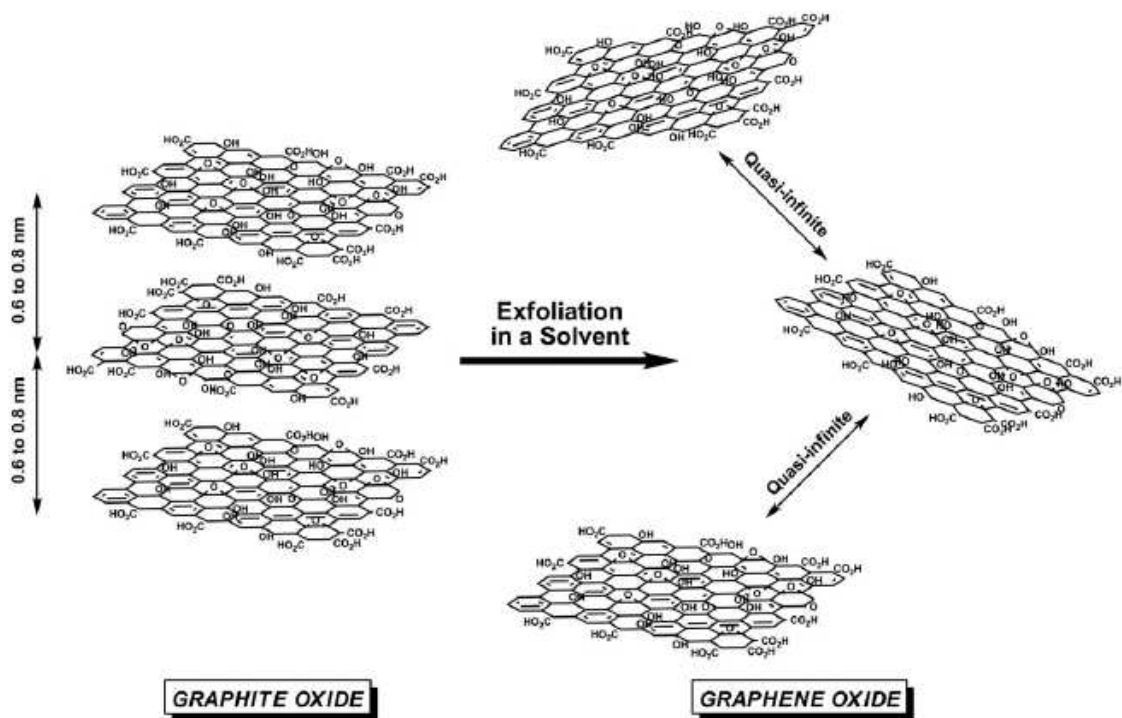


Figura 4. Esfoliazione dell'ossido di grafite in ossido di grafene

Quando l'ossido di grafene si trova in una dispersione colloidale, diversi agenti chimici possono essere utilizzati per eseguire la sua riduzione, il più comune dei quali è l'idrazina monoidrata. In seguito alla riduzione dei foglietti di ossido di grafene cala il numero di funzionalità polari superficiali, che comporta un aumento di idrofobicità della superficie del foglietto stesso che quindi tende a precipitare³². Uno degli svantaggi della riduzione chimica è costituito però dal fatto che l'impiego di idrazina introduce impurezze come eteroatomi, che a volte possono essere difficili da rimuovere.

Un'alternativa alla riduzione chimica è quella mediata termicamente dove, scaldando direttamente l'ossido di grafite in forno, si ottiene contemporaneamente sia l'esfoliazione che la riduzione. Una conseguenza di questo trattamento è il danneggiamento strutturale dei foglietti, causato dal rilascio di CO₂.

In seguito al processo riduttivo si ottiene un tipo di grafene che non ha esattamente le caratteristiche del grafene teorico, in quanto nella struttura rimangono dei difetti e delle vacanze dovute alla rimozione di diversi atomi di Carbonio dalla struttura esagonale a nido d'ape, perciò è stato proposto un modello in cui i piani basali presentano dei buchi vuoti come riportato in **Figura 5**³³

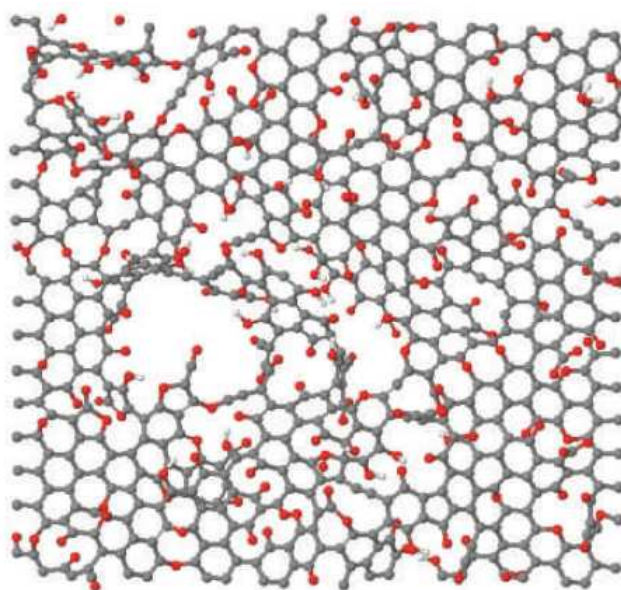


Figura 5. Rappresentazione grafica della struttura dell'ossido di grafene ridotto

La qualità dei foglietti di grafene ottenuti è molto diversa a seconda della procedura utilizzata, e non tutte queste tecnologie sono al momento utilizzabili industrialmente. La possibilità di ottenere un grafene completamente privo di difetti è generalmente legata a costi di produzione piuttosto elevati e a tecnologie ancora su scala di laboratorio³⁴.

Occorre però notare che non necessariamente la difettosità del grafene influisce negativamente sul suo utilizzo. In alcuni casi, infatti, la presenza di gruppi funzionali reattivi sullo scheletro carbonioso permette la modifica chimica e l'aggraffaggio covalente del foglietto di grafene ad altre strutture. In questi ambiti, l'utilizzo di foglietti di GO, senza necessità di riduzione, può addirittura risultare favorito.

La precisa struttura chimica del GO è stata soggetto di numerosi dibattiti nel corso degli anni ed ancora oggi non la si conosce con certezza a causa della complessità del materiale stesso, della forte dipendenza della struttura dalla sua storia e della mancanza di tecniche analitiche dettagliate per la caratterizzazione puntuale³⁵. In generale il GO viene rappresentato (**Figura 6**) come un piano di grafene in cui alcuni dei carboni recano legami di diversa natura con atomi di ossigeno, come funzionalità epossidiche, chinoidali, e ossidriliche.³³

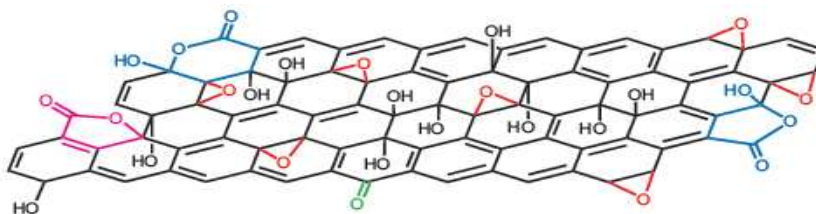


Figura 6. Rappresentazione dell'Ossido di Grafene recante i principali gruppi funzionali che possono caratterizzarne la superficie

Numerose sono le applicazioni in cui è previsto che l'utilizzo del grafene possa apportare notevoli miglioramenti^{24;34}, dall'elettronica alla sensoristica, senza dimenticare che la sua elevatissima densità atomica lo rende impermeabile a qualsiasi gas, persino all'Elio. Un notevole interesse è inoltre rivolto alla sua applicazione come additivo di materiali polimerici, nella produzione di nanocompositi, dove a causa dell'elevatissima area superficiale, una minima quantità di grafene può portare a cambiamenti nelle proprietà termo-meccaniche del materiale anche di ordini di grandezza^{36;37}. I riempitivi nanodimensionali derivanti dall'ossido di grafite presentano elevate proprietà meccaniche con un modulo elastico che va da 208GPa³⁸ ad oltre 650GPa³⁹; inoltre è molto importante la possibilità di funzionalizzare tali particelle per migliorare la loro compatibilità con la matrice polimerica. Le proprietà del grafene non funzionalizzato possono essere paragonate a quelle dei nanotubi di carbonio a singolo strato (SWNTs), benché l'effetto che il grafene è in grado di offrire in termini di miglioramento prestazionale è decisamente migliore di quello offerto dai nanotubi, quando vengono dispersi in una

stessa matrice polimerica⁴⁰.

1.4 La realtà industriale dei materiali compositi avanzati a matrice epossidica rinforzata con fibra di carbonio

1.4.1 Produzione industriale di materiali composti a base di fibra di carbonio

La produzione di materiali compositi a matrice epossidica rinforzati con fibra di carbonio può avvenire attraverso diversi processi. Uno dei metodi più comuni prevede l'impiego dei cosiddetti materiali preimpregnati (pre-pregs), ovvero fogli di fibre unidirezionali o intrecciate con una trama immerse in una matrice epossidica parzialmente polimerizzata. Tali "fogli" possono essere posizionati e "drappeggiati" all'interno di uno stampo e, a causa della loro intrinseca adesività (in termini tecnici questo parametro è definito *tack*) possono essere adattati anche a strutture piuttosto complesse. Questi strati, di diverso spessore a seconda del tipo di fibra impiegata, vengono sovrapposti in uno stampo secondo le direzioni di maggiore sollecitazione. Una volta terminata la disposizione dei pre-pregs, si avvolge lo stampo in un sacco da vuoto e lo si pone in autoclave per completare la reticolazione.

Le autoclavi aggiungono una considerevole versatilità al processo produttivo: esse possono essere utilizzate per produrre sia pezzi singoli di grosse dimensioni (settore aeronautico) sia pezzi più piccoli e numerosi posizionati contemporaneamente all'interno dell'autoclave. La cottura è molto importante poiché la finitura superficiale del prodotto dipende da questa fase.

La polimerizzazione avviene esponendo il materiale a condizioni controllate di temperatura e pressione:

- La temperatura è responsabile della cura della resina;
- La pressione provoca la fuoriuscita della resina in eccesso e delle bolle di gas intrappolate tra gli strati compattando la struttura.

Per ogni materiale si ha un opportuno ciclo di cura in funzione dell'applicazione e delle prestazioni richieste al pezzo finito. Generalmente il vuoto è di circa 0,5mbar e la pressione esercitata all'interno dell'autoclave è di 8bar. Per quanto riguarda la temperatura, viene impostato un ciclo di rampe ed isoterme affinché venga ottimizzata la reticolazione tenendo conto delle caratteristiche chimico-fisiche sia delle fibre che della resina, in particolar modo della conducibilità termica e tenendo conto del fatto che la

reazione sia esotermica e che quindi il calore sviluppato contribuisca all'avanzamento della reazione stessa. Uno dei maggiori svantaggi connesso all'utilizzo dei materiali preimpregnati è che tale tipo di lavorazione è condotto a mano, con bassi cicli di produzione e il rischio di difformità nella lavorazione e quindi un elevato tasso di scarto. Per quanto riguarda la produzione di componenti di piccole dimensioni e facile geometria, come per esempio delle bielle per bracci meccanici, una delle principali tecnologie di lavorazione è lo stampaggio per iniezione di resina a bassa pressione, definita RTM: Resin Transfer Moulding. Questo è un sistema che consente di automatizzare le procedure riducendo notevolmente i tempi di produzione e migliorando decisamente la qualità del prodotto finito, soprattutto per quanto riguarda le superfici, risultando così competitivo e flessibile rispetto alle tecnologie tradizionali. L'RTM è un processo che consiste nell'utilizzo di due semistampi (maschio e femmina), dove si applica la fibra a secco; una volta chiusi, viene iniettata la resina, all'interno del volume che comprende il rinforzo, tramite alcuni fori disposti lungo lo stampo. La resina segue un flusso che deve essere accuratamente previsto, per poter impregnare totalmente la fibra, disposta secondo alcune specifiche, ed evitare il verificarsi di spostamenti delle fibre stesse in seguito alla spinta esercitata dalla resina. In questo caso il posizionamento della fibra all'interno dello stampo e la sua bagnabilità da parte della resina al momento dell'infusione sono le problematiche più stringenti di questo tipo di lavorazione, che prevede la produzione di forme piuttosto semplici a causa della difficoltà di collocamento delle fibre secche in forme complesse, e delle problematiche nel regolare il flusso di resina in quest'ultimo caso.

1.4.2 Principali settori di utilizzo

I materiali compositi avanzati, come quelli rinforzati in fibra di carbonio, vengono impiegati in ambiti e applicazioni particolari e molto all'avanguardia: dall'automobilismo, sia nel settore racing che per le supercar di lusso, all'aeronautica, dalla nautica alle applicazioni strutturali per edilizia. Le maggiori applicazioni strutturali di compositi a base di fibra di carbonio sono nel campo dell'aeronautica commerciale e militare, per le quali la riduzione di peso è fondamentale per raggiungere velocità elevate, aumentare il carico utile e ridurre i consumi. Con l'introduzione delle fibre di carbonio negli anni '70, queste sono diventate il materiale principale per la costruzione delle ali, della fusoliera e per i componenti di decollo: l'attenta progettazione e interesse sull'integrità strutturale in fase di decollo e atterraggio, nonché in volo, di queste parti ha permesso lo sviluppo in

materiale composito in fibra di carbonio di molti altri componenti del velivolo²⁰. Un esempio di vasta applicazione dei materiali compositi lo si può trovare negli aeroplani invisibili ai radar, come lo Stealth riportato in **Figura 7**²⁰.



Figura 7. L'aeroplano Stealth, costituito da componenti strutturali in materiale composito in fibra di carbonio; in particolar modo le ali.

L'azienda Boeing ha introdotto per la prima volta nel 1995 il modello Boeing 777 contenente fino al 10% di materiali compositi a base di fibra di carbonio e resina epossidica e di recente è stato realizzato il primo aereo totalmente in compositi, il Boeing B787 Dreamliner, che grazie alla sua leggerezza garantisce un risparmio energetico del 24%, in termini anche di carburante, rispetto agli aerei tradizionali. In quest'ultimo velivolo, l'utilizzo massiccio di compositi ha comportato una riduzione del numero di componenti: sebbene questo fattore possa non sembrare rilevante comporta invece un calo nei costi di fabbricazione. Inoltre, grazie ai notevoli miglioramenti che riguardano la resistenza alla fatica ed alla corrosione, la manutenzione di queste parti richiede costi decisamente minori²⁰

Anche nel settore aerospaziale i materiali compositi a base di fibra di carbonio vengono impiegati in maniera massiva per alleggerire la struttura dei satelliti, come pure nel settore Racing per la realizzazione di vari tipi di componenti, dalla scocca alle carrozzerie, dagli chassis alla testa del motore per poter ottimizzare le prestazioni in termini di leggerezza e quindi di velocità di punta, cercando di ridurre i consumi. La Lamborghini ha realizzato un modello, l'Aventador con la scocca completamente costituita da materiale composito in fibra di carbonio (**Figura 8**). Tali materiali altamente tecnologici vengono impiegati, oltre ai settori di nicchia, anche in ambiti di uso

più comune come le racchette da tennis o le biciclette da corsa o per realizzare alberi per barche a vela, molto leggeri, ma al tempo stesso molto resistenti (Figura 9).



Figura 8. Lamborghini Aventador: scocca in fibra di carbonio



Figura 9. Due differenti applicazioni: albero di barca a vela e bicicletta da corsa

2. SCOPO DELLA TESI

I materiali compositi svolgono un ruolo fondamentale fra i materiali avanzati ad alte prestazioni meccaniche. Benché ancora considerato settore di nicchia, quello dei compositi in fibra di carbonio a matrice epossidica sta guadagnando fette di mercato sempre maggiori, grazie alla versatilità di applicazione nei più svariati ambiti. Sempre più uno status symbol nel settore del lusso, dove il composito in fibra di carbonio può svolgere un semplice ruolo estetico, le sue applicazioni strutturali sono senza dubbio quelle più importanti. Fino ad oggi, però, la maggior parte delle applicazioni di tali materiali prevede la formatura dei compositi in oggetti sottili. Le possibilità invece di formare i compositi in oggetti ad alto spessore presentano un notevole interesse, nonostante che la produzione di questi materiali sia piuttosto difficoltosa.⁴¹ In primo luogo l'esotermicità della reazione di reticolazione delle resine epossidiche può creare problemi di accumulo del calore di reazione, inducendo fenomeni degradativi della resina e accumulo di tensioni interne all'oggetto.⁴²⁻⁴⁴ In secondo luogo, benché i materiali presentino proprietà notevoli lungo l'asse delle fibre di carbonio, la sovrapposizione di piani diversi di fibre provoca problemi di resistenza lungo l'asse perpendicolare a tali piani. Il problema della delaminazione dei piani di fibra di un composito esiste a prescindere dallo spessore, ovviamente però quando il numero di questi piani si ripete il problema diventa stringente. I parametri che influenzano la delaminazione sono l'adesione fra fibra e matrice polimerica e le caratteristiche meccaniche della matrice stessa. Per porre rimedio a questo tipo di problema si può agire all'interfaccia fibra/matrice con trattamenti superficiali adesivi che migliorino il contatto fra matrice e rinforzo, ma in ultima istanza le proprietà meccaniche della matrice sono il fattore limitante. La possibilità di migliorare le proprietà della matrice e renderla intrinsecamente più affine al rinforzo potrebbe essere un approccio vincente per risolvere questo problema⁴⁵.

Il grafene, valso il premio Nobel per la fisica ai ricercatori Novoselov e Geim nel 2010, e negli ultimi anni è stato oggetto di numerosissimi studi e pubblicazioni in molti ambiti, grazie alla sue formidabili proprietà, meccaniche, termiche, elettriche nonché per la sua elevata impermeabilità ai gas. Viste le eccezionali prestazioni che questo materiale riesce a garantire, capitali sempre maggiori vengono investiti per cercare di ampliare la ricerca di base in questo ambito e contemporaneamente di tradurre questi risultati dal banco di

laboratorio ad applicazioni commerciali. In questo contesto, per esempio la Comunità Europea ha stanziato 1mld di euro per il progetto “*Flagship Graphene*” riconoscendo in questo modo la priorità di questo tipo di ricerca.

Nell’ambito della collaborazione fra il gruppo di ricerca presso cui è stato svolto il seguente lavoro e le aziende ELANTAS Italia s.r.l. e RI-BA Composites s.r.l, che si occupano rispettivamente della produzione di resine epossidiche e della manifattura di materiali compositi a base di fibra di carbonio, è nata l’idea di valutare l’impatto che Grafene e Ossido di Grafene possono avere sulle proprietà termomeccaniche di resine commerciali utilizzate per la produzione di materiali compositi rinforzati. L’intento è quello di mettere a punto un materiale che garantisca migliori prestazioni, relativamente a parametri critici nella produzione di un composito come l’*interlaminar shear strength* (ILSS). L’utilizzo di Grafene e Ossido di Grafene, oltre a migliorare come ormai ben noto le proprietà della resina, dovrebbe garantire anche una ottima affinità in particolare con le fibre di carbonio, essendo intrinsecamente simili.

La possibilità di utilizzare G o GO è correlata alla diversa interazione che questi possono avere all’interno della resina epossidica, in quanto, al contrario del grafene, l’ossido di grafene possiede gruppi funzionali idrossilici (-OH) e carbossilici (-COOH) superficiali che possono interagire sia con le terminazioni epossidiche che con quelle amminiche dei due componenti di partenza della resina. In questo contesto il presente lavoro di tesi si propone di valutare l’aggiunta di nanocariche a resine commerciali, gentilmente fornite da ELANTAS Italia s.r.l., valutando diverse metodologie di dispersione sia per G che GO.

Si vuole perciò studiare la composizione ideale di G e GO per garantire un miglioramento in termini di proprietà termomeccaniche. Poiché la procedura di dispersione delle nanocariche all’interno dei componenti della resina può avere anch’essa effetti sulle proprietà finali del materiale, saranno studiate diverse metodologie per disperdere G e GO. Questo lavoro si propone quindi di confrontare diverse formulazioni di resine rinforzate con nanocariche per identificare il candidato migliore da utilizzare successivamente per la produzione di materiali compositi rinforzati in fibra di carbonio mediante tecnologia *Resin Transfer Moulding* (RTM). Alla luce di quest’ultimo obiettivo, allo studio delle caratteristiche termomeccaniche dei materiali, è stato affiancato lo studio delle cinetiche di reazione delle resine modificate dall’aggiunta di nanocariche e la simulazione di come potrebbe cambiare un processo di cura industriale se effettuato su resine nanocomposite.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Preparazione di dispersioni di Grafene (G) ed Ossido di Grafene (GO)

Affinché il grafene o l'ossido di grafene possano agire come rinforzo della matrice epossidica di un composito, i foglietti devono essere ben separati ed omogeneamente dispersi nella matrice. Sia il grafene che l'ossido di grafene, prodotti mediante il metodo di Hummers, sono stati ottenuti in forma di polvere ed è stato quindi necessario trovare il modo di veicolare i foglietti di G e GO all'interno dei componenti della resina prima o durante la fase di mescolamento e cura. Tutti i tentativi di dispersione sono stati condotti tramite sonicazione ed agitazione per diversi giorni, fino ad ottenere sospensioni stabili. E' stato quindi necessario trovare un mezzo opportuno per poter disperdere i foglietti in maniera omogenea.

I componenti commerciali della resina epossidica oggetto del presente lavoro possiedono viscosità e densità differenti, come riportato in **Tabella 1**:

Tabella 1. Caratteristiche dei componenti della resina

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

Con tali caratteristiche si è pensato di tentare di disperdere G e GO direttamente nell'indurente, poiché l'indurente *W61* presenta un carattere idrofilico e una viscosità molto più bassa rispetto alla resina *EC157*. *W61* è infatti un indurente a base amminica che dovrebbe garantire una buona solvatazione almeno dei foglietti di GO. Il tentativo di aggiungere G ed il GO alla resina deve invece passare tramite l'aggiunta a quest'ultima di una sospensione delle nanocariche in un opportuno solvente.

Come detto in precedenza l'ossido di grafene può essere ottenuto in una dispersione colloidale in acqua grazie alla sua nota idrofilicità intrinseca. Tuttavia la sospensione in solventi organici non è molto semplice. Il primo tentativo riportato in letteratura³⁹ per

preparare una sospensione colloidale di ossido di grafene in solventi organici è stato ottenuto con isocianati organici che hanno comportato modifiche chimiche nell'ossido di grafene, in quanto i gruppi ossidrilici e carbossilici presenti in superficie sono stati convertiti riassuntivamente in ammidi e in gruppi carbammato, rispettivamente.³⁷ La necessità di introdurre additivi per stabilizzare la superficie dell'ossido di grafene è stata successivamente aggirata: infatti Paredes e il suo gruppo di ricerca hanno realizzato dispersioni in etilen glicole, in NMP e in THF, che rimanevano stabili per tre settimane.⁴⁶ Fra i solventi riportati in letteratura è stato scelto il THF poiché possiede le caratteristiche desiderate per garantire una buona dispersione del GO, è inerte nei confronti dei gruppi epossidici del prepolimero *EC157* ed inoltre possiede un punto di ebollizione di 66°C, tale per cui la sua rimozione, una volta miscelato all'interno della resina risulta facile. Nonostante questo il THF non è il solvente ottimale per la dispersione di G. Tra le varie alternative di solventi utilizzabili, la dimetilformamide (DMF) o N-Metil-2-pirrolidone (NMP) disperdono entrambi molto bene sia l'ossido di grafene che il grafene, ma presentano un punto di ebollizione elevato (153°C e 202°C rispettivamente) che non ne permette l'allontanamento dall'ambiente di reazione.

Come atteso, il carattere decisamente più idrofilico del GO, grazie alla presenza dei gruppi funzionali in superficie, ha permesso la dispersione di quest'ultimo molto più velocemente sia in THF che nell'indurente *W61*. I materiali così ottenuti sono stati nominati, rispettivamente, vGO e I-GO, ad indicare che la nanocarica nel primo caso è stata disciolta nel solvente veicolo THF (vGO) e nell'indurente *W61* (I-GO). Con maggiori difficoltà e tempi di sonicazione decisamente più lunghi, fino a 3 settimane, sono stati prodotti anche gli analoghi prodotti contenenti foglietti di grafene, vG e I-G.

Le dispersioni vG e vGO sono state caratterizzate mediante Microscopia a Forza Atomica (AFM) per poter visualizzare l'ampiezza e lo spessore dei foglietti ottenuti. Non è stato possibile effettuare lo stesso tipo di controllo sulle dispersioni I-G e I-GO poiché l'evaporazione dell'indurente amminico lascia residui che interferiscono con l'osservazione di oggetti nanodimensionali come i foglietti di G o GO.

In **Figura 10** si può notare la presenza di foglietti di G con larghezza di circa 3,5µm e con uno spessore che varia da 2 a 4nm. Questo indica che, nonostante le 3 settimane di trattamento non è stata ottenuta una perfetta esfoliazione del grafene. Inoltre il trattamento prolungato in sonicatore ha causato una notevole riduzione delle dimensioni dei foglietti utilizzati, e quindi un fattore di forma non ottimale. Nonostante ciò, il grafene ottenuto è stato comunque utilizzato per la preparazione dei nanocompositi.

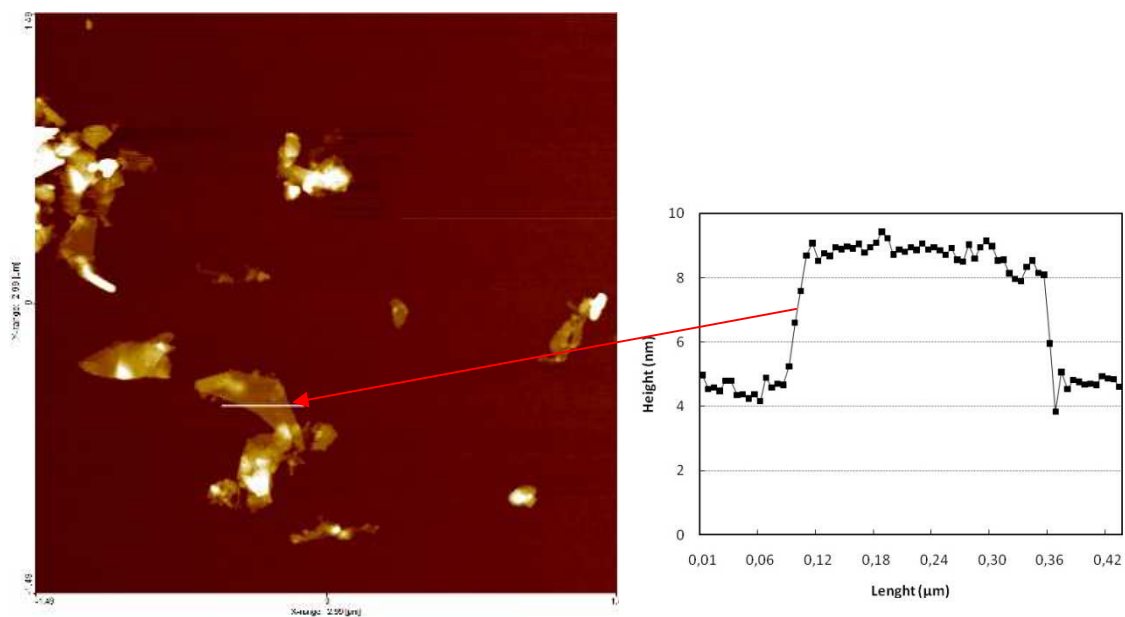


Figura 10. Immagine AFM dei foglietti di grafene ottenuti per dispersione in THF con relativa misura dello spessore del foglietto.

Anche i foglietti di Ossido di Grafene sono stati analizzati mediante AFM.

In **Figura 11**, si osserva la presenza di singoli foglietti di GO con larghezza di circa $20\mu\text{m}$: lo spessore è circa 1nm , poco di più dello spessore teorico di un singolo foglietto di grafene che è circa $(0.7\text{nm})^{37}$ a causa della presenza di funzionalità $-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$ superficiali che ne incrementano leggermente lo spessore.

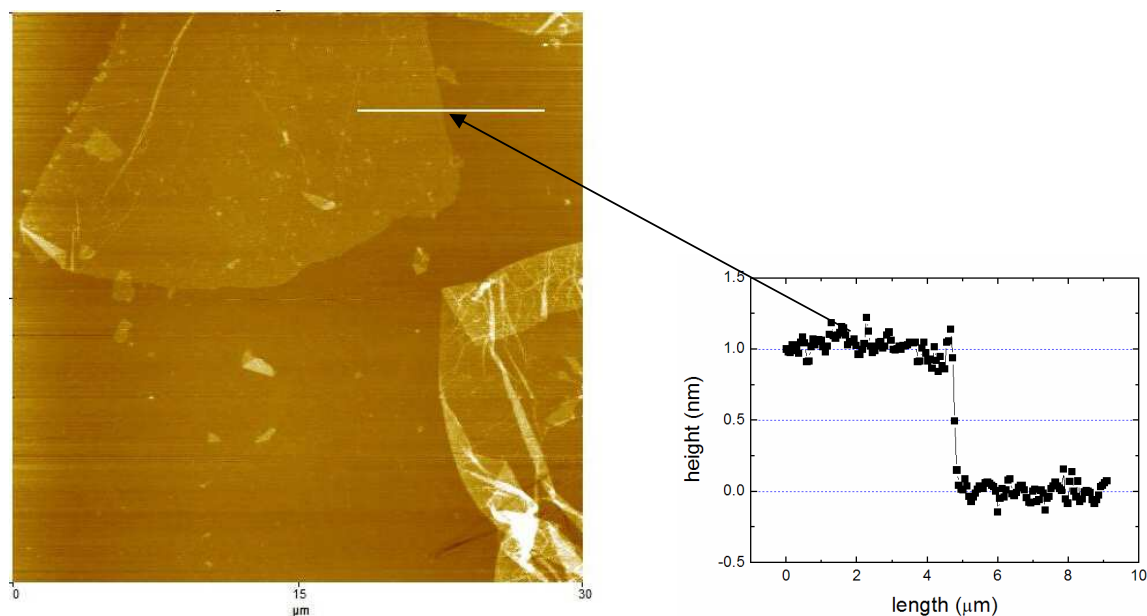


Figura 11. Immagine AFM dei foglietti di ossido di grafene ottenuti per dispersione in THF con relativa misura dello spessore del foglietto.

Questo è indice che la sonicazione in THF, ha portato ad un buon distacco dei foglietti di GO, fino ad ottenere singoli strati di atomi di carbonio, con elevata area superficiale. Questi foglietti possono essere perciò dispersi facilmente all'interno della matrice.

3.2 Preparazione delle resine epossidiche

Al fine di poter valutare l'effetto sulle proprietà termomeccaniche dell'additivazione di nanocariche come G e GO ad una resina epossidica di formulazione industriale (Elan-Tech *EC157/W61*) è stato necessario mettere a punto una metodologia da banco ottimizzata per la produzione di tali resine. Infatti, le formulazioni commerciali sono ovviamente pensate per applicazioni industriali automatizzate, e le metodologie di mescolatura, applicazione e cottura consigliate non sono applicabili alla scala e dimensione dei test di laboratorio. Con l'obiettivo di effettuare uno screening di diverse formulazioni e di diversi contenuti di G e GO, è stato quindi necessario ripensare la procedura di preparazione delle resine, partendo dalle indicazioni della scheda tecnica (vedi **Allegato 1**), in modo da ottenere campioni significativi anche nelle condizioni sperimentali effettivamente attuabili il più possibile conformi a quelli ottenuti industrialmente.

Innanzitutto, anziché utilizzare stampi chiusi per iniezione sotto pressione, è stato realizzato uno stampo in alluminio aperto a sei corsie, come rappresentato in **Figura 12**, per colarvi all'interno la miscela di reazione prima del ciclo di curing; ogni corsia misura 200mmx50mmx20mm, per un volume totale di 2.0ml a corsia e permette la cottura contemporanea in condizioni identiche di più formulazioni contemporaneamente. Lo stampo in questione viene trattato ogni due utilizzi con un agente distaccante (Chemlease PMR90) per consentire il distacco delle resine al termine del ciclo di curing. I primi studi sono stati quindi rivolti all'identificazione della strategia migliore per miscelare i componenti e cuocerli in maniera corretta nello stampo sopra descritto seguendo alla lettera il ciclo di curing consigliato nella scheda tecnica.



Figura 12. Stampo per la preparazione delle resine

Un primo tentativo di semplice miscelazione manuale dei due componenti (EC157:W61) in rapporto in peso 100:17 seguito da cottura in muffola a pressione atmosferica secondo il ciclo di cura consigliato che prevede di tenere le resine a 40°C per 24h, innalzare poi costantemente la temperatura fino a 120°C durante un periodo di 8h e mantenere quindi il campione a 120°C per ulteriori 6h, porta ad un campione che benché appiana perfettamente indurito presenta l'inclusione di innumerevoli bolle che compromettono la determinazione delle proprietà meccaniche della resina stessa. Sono stati quindi effettuati alcuni tentativi per ovviare a questo problema, cercando di eliminare l'aria contenuta nel campione. In prima battuta si è provato a curare la resina, miscelata nella medesima maniera, mantenendo il vuoto per le prime 24 ore a 40°C, e riportando poi a pressione atmosferica per il restante programma di temperatura. Questo tentativo non è stato efficace poiché si osserva che le bolle d'aria, che precedentemente erano molto piccole e distribuite in tutto lo spessore della resina, si sono aggregate per formare bolle più grandi, salite poi in superficie, andando a costituire difetti macroscopici.

Si è pensato quindi di degassare i componenti ancora prima di essere miscelati: sia la resina EC157 che l'indurente W61 sono stati posti sotto alto vuoto per 5 ore prima della miscelazione, in modo tale da rimuovere i gas disciolti. In questo modo dopo cottura è stato possibile ottenere campioni perfettamente lisci e senza inclusioni che ne alterino le proprietà meccaniche.

La miscelazione dei componenti prima che vengano colati all'interno dello stampo risulta inoltre un fattore critico per ottenere buoni campioni, poiché un mescolamento blando può compromettere l'omogeneità della reazione di reticolazione e quindi le proprietà

finali del materiale, portando a materiali “appiccicosi” e non del tutto curati.

Una volta ottimizzata la procedura di produzione per la resina bianca, ossia per la resina prodotta con i soli componenti commerciali (R + I), sono state preparate resine contenenti lo 0,05wt% e lo 0.025wt% rispettivamente pari a 500ppm (G500 e GO500) e 250ppm (G250 e GO250) di G o di GO^{25;37}. Si è scelto di aggiungere le nanocariche ad uno dei due componenti commerciali della resina e non al momento della miscelazione: questo perché, in vista di una possibile applicazione commerciale di tali materiali, la dispersione di G o GO deve potere essere stabile e commercializzabile. Poiché, soprattutto nel caso del GO che reca gruppi funzionali superficiali come ossidrili, epossidi o carbossili, questi ultimi potrebbero risultare reattivi nei confronti delle funzionalità epossidiche della resina, risulta interessante studiare il comportamento della resina finale sia nel caso in cui la nanocarica sia aggiunta al prepolimero *EC157*, che quando questa viene dispersa direttamente nell'indurente. Come già spiegato nel paragrafo precedente a causa della elevata viscosità del prepolimero, in questo caso G e GO sono stati veicolati nel sistema a partire da una dispersione omogenea in THF (vG e vGO) e i componenti così prodotti sono stati denominati R-vG e R-vGO rispettivamente. E' stato quindi necessario eliminare completamente il solvente dal prepolimero *EC157* prima di poter proseguire con la produzione del campione di resina reticolata. I campioni preparati sono riassunti in con le relative sigle **Tabella 2**.

Tabella 2. Composizione resine

Sigla	R	I	vG (500 e 250ppm)	vGO (500 e 250ppm)	I-G (500 e 250 ppm)	I-GO (500 e 250 ppm)
R+I	x	x				
R-vG+I	x	x	x			
R-vGO+I	x	x		x		
R+I-G	x	x			x	
R+I-GO	x	x				x

3.3 Caratterizzazione delle resine

Le resine epossidiche, al termine del ciclo di curing sono state caratterizzate per determinare le proprietà meccaniche e termomeccaniche e verificare eventuali cambiamenti con l'aggiunta di grafene o di ossido di grafene. Tutte le resine, si

presentano ben reticolate, con un colore che varia dall'ambrato, per la resina bianca $R+I$, a colori sempre più scuri all'aumentare del contenuto di G o GO.

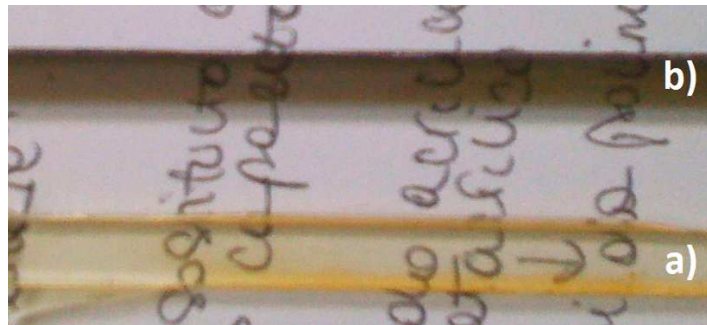


Figura 13. La fotografia mostra la trasparenza di alcuni dei campioni di resina ottenuti:
a) $R+I$; b) $R-vGO500+I$

Come evidenziato in **Figura 13**, nonostante la variazione, le resine restano comunque trasparenti a prescindere dalla composizione.

3.3.1 Analisi Termica

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

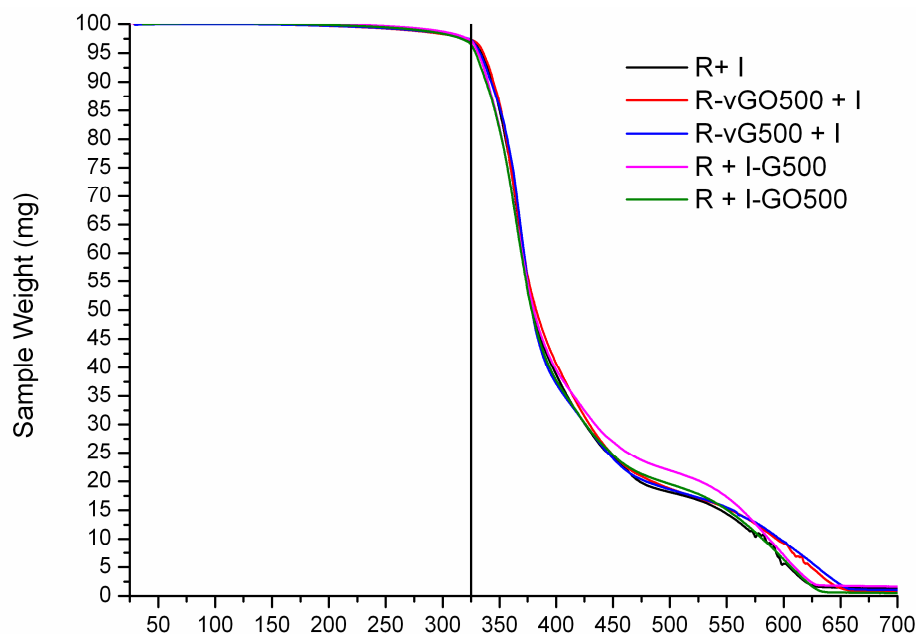


Figura 14. Termogrammi TGA dei campioni $R+I$, $R-vGO500+I$, $R-vG500+I$, $R+I-G500$, $R+I-GO500$

La resina tal quale *R+I* è stata quindi sottoposta ad analisi termogravimetrica (TGA) per valutare la sua stabilità termica. Analogamente anche le resine contenenti il massimo quantitativo di G e GO sia disperso nell'indurente sia veicolato nella resina mediante THF, sono state analizzate nelle stesse condizioni per valutare l'effetto dell'aggiunta di nanocariche. Le misure sono state effettuate riscaldando i campioni da temperatura ambiente fino a 700°C ad una velocità di 20°C/min e i termogrammi ottenuti sono mostrati in **Figura 14**; tutte le resine, indipendentemente dall'aggiunta di G e GO mostrano una perdita di peso massiva a partire da circa 325°C, attribuibile alla degradazione termo-ossidativa della resina.

Questo tipo di analisi fornisce il limite massimo di utilizzo per questo tipo di materiali in termini di temperatura; è importante conoscere questo parametro prima di procedere con eventuali ulteriori indagini termiche. Tale limite può essere calcolato secondo diversi approcci: per esempio in alcuni casi viene fornita la temperatura a cui il campione perde il 5% del proprio peso iniziale ($T_{5\%}$). In alternativa, si può considerare la temperatura a cui si raggiunge la massima velocità di degradazione ($T_{\max\text{deg}}$ ottenibile dalla derivata prima della curva di perdita di peso). In **Tabella 3** sono riportati entrambi i valori; non si osservano variazioni sostanziali nel comportamento dei nanocompositi rispetto alla resina "bianca".

Tabella 3. Caratterizzazione termica di resine addizionate con nanocariche di G e GO

Campione	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{\max\text{deg}}$ (°C)	$T_g^{\text{a)}}$ (°C)	T_d (°C)
R+I	334	365	100	101
R-vG500+I	333	365	104	107
R-vG250+I	/	/	103	104
R-vGO500+I	336	358	116	117
R-vGO250+I	/	/	124	124
R+I-G500	331	363	118	118
R+I-G250	/	/	99	101
R+I-GO500	332	362	124	125
R+I-GO250	/	/	98	100

a) T_g è calcolata dal termogramma DSC relativo alla seconda scansione

Tutte le resine ottenute, sono state analizzate anche tramite Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC): ogni campione è stato sottoposto a due scansioni consecutive, da 0 a 200°C, intervallate da un raffreddamento a velocità controllata. Tali analisi sono state

effettuate fino a 200°C poiché, come detto in precedenza, le resine non degradano al di sotto di 300°C. Oltre alla possibilità di determinare le principali transizioni termiche che caratterizzano la resina in questione, la DSC è anche in grado di fornire informazioni sulla completezza o meno del ciclo della reazione di cura.

In **Tabella 3** sono riportate tutte le T_g delle resine preparate, calcolate durante il secondo scan.

Come riportato in **Figura 15** per *R+I-G500* la prima scansione mostra solo una transizione termica di secondo grado attribuibile alla transizione vetrosa (T_g) della resina. Non si osservano transizioni esotermiche riconducibili alla reazione di cura che, prevedendo l'apertura di un anello epossidico, è caratterizzata da un forte carattere esotermico. Questo particolare è dunque indice di una resina ben curata e di completa reticolazione. La mancanza di fenomeni endotermici indica invece che la resina non presenta fasi cristalline.

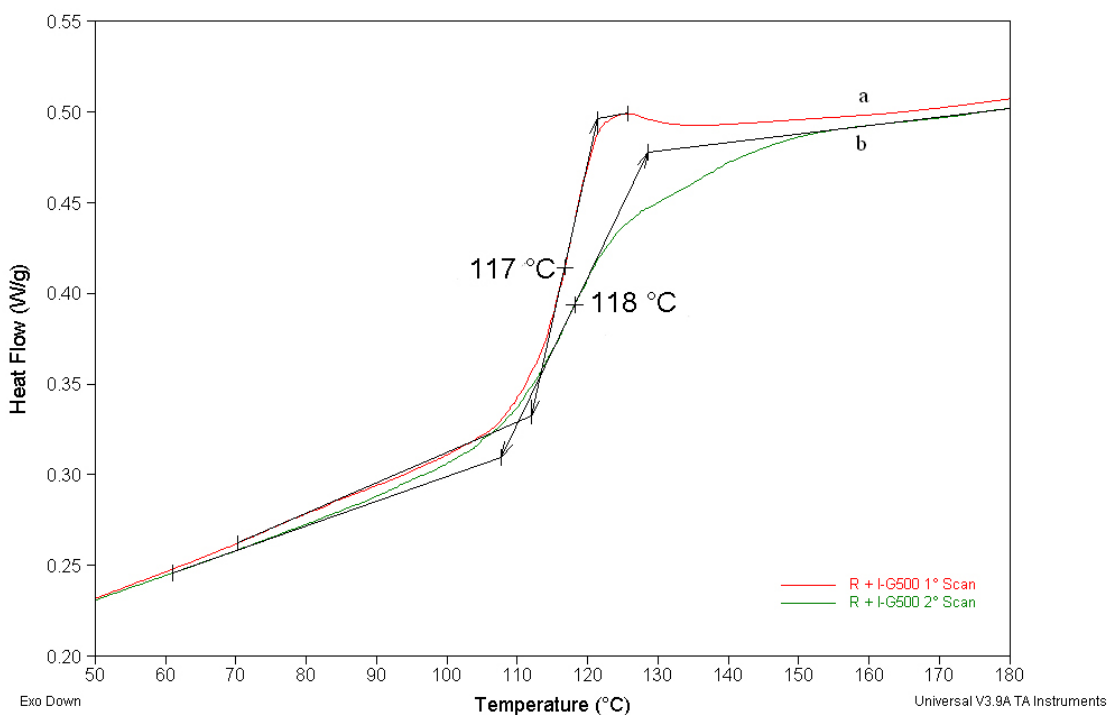


Figura 15. Termogramma della resina *R+I-G500*: a) prima scansione; b) seconda scansione.

In **Figura 15**, il termogramma relativo alla seconda scansione effettuata sul medesimo campione presenta ancora la sola presenza di T_g : mentre la transizione inizia esattamente nello stesso punto rispetto alla prima scansione, la forma della transizione appare leggermente diversa. Questo fenomeno è da attribuirsi alla presenza, nella prima

scansione, di un rilassamento entalpico associato al fenomeno dell'invecchiamento fisico che dipende fortemente dalla storia termica del campione. Tale fenomeno avviene generalmente quando il materiale viene "congelato" allo stato vetroso in situazioni lontane dall'equilibrio termodinamico, come può succedere per esempio durante la cura della resina, quando si giunge al fenomeno della vetrificazione. La rimozione del rilassamento entalpico permette una misura più accurata della temperatura di transizione vetrosa durante la seconda scansione.

L'analisi DSC ha confermato per tutte le resine la mancanza di una esoterma di reazione, sintomo del raggiungimento di un buon grado di cura. In alcuni casi si è però riscontrato un leggero incremento di T_g fra la prima e la seconda scansione: questo fenomeno può essere causato dalla post-cura imposta durante la prima scansione DSC che portando il campione fino a 200°C, consente la reticolazione di quelle poche funzionalità che non avevano reagito durante il ciclo di cura principale perché bloccate al raggiungimento della vetrificazione del sistema.

3.3.2 Analisi Dinamico Meccanica

Poiché la determinazione tramite DSC della T_g delle resine ha presentato dei problemi a causa della presenza di rilassamenti entalpici di diversa entità e di eventuali fenomeni di post-cura, tutte le resine sono state analizzate tramite Analisi Dinamico Meccanica (DMA) per poter confermare il valore di questo importante parametro.

Le misure dinamico meccaniche permettono di determinare con precisione la T_g del polimero, ed inoltre permettono di osservare ulteriori transizioni che, dato il basso calore in gioco, non sono rivelabili mediante tecniche come l'analisi calorimetrica.

Nell'analisi Dinamico Meccanica, il campione viene sottoposto ad una sollecitazione meccanica oscillatoria sinusoidale di frequenza nota e si misura la conseguente risposta del provino. Se il materiale fosse perfettamente elastico si verificherebbe perfetta coincidenza del periodo della sollecitazione e della deformazione e la risposta sarebbe perfettamente in fase. In un materiale viscoelastico invece sussiste un angolo δ di ritardo tra sollecitazione e deformazione che varia anch'essa in maniera sinusoidale. Le misure meccanico-dinamiche sono un prezioso strumento di valutazione del comportamento meccanico dei polimeri in relazione alla loro struttura. L'analisi dinamico meccanica è un metodo d'indagine non distruttivo che permette di misurare la deformazione del materiale in risposta ad una sollecitazione meccanica periodica: vengono perciò misurati il modulo

elastico e la dissipazione meccanica. Il primo indica la rigidità del materiale, mentre la seconda indica la quantità di energia meccanica associata alla quantità di energia fornita tramite la sollecitazione meccanica che viene dissipata sotto forma di calore. In particolare lo strumento, al variare della temperatura, mostra come varia la tangente dell'angolo di sfasamento ($\tan\delta$), che indica il rapporto E''/E' , detto anche *fattore di dissipazione*, in quanto è una misura della frizione interna. L'angolo δ è definito come l'angolo di sfasatura (tra 0° e 90°) tra sforzo e deformazione (**Figura 16**).

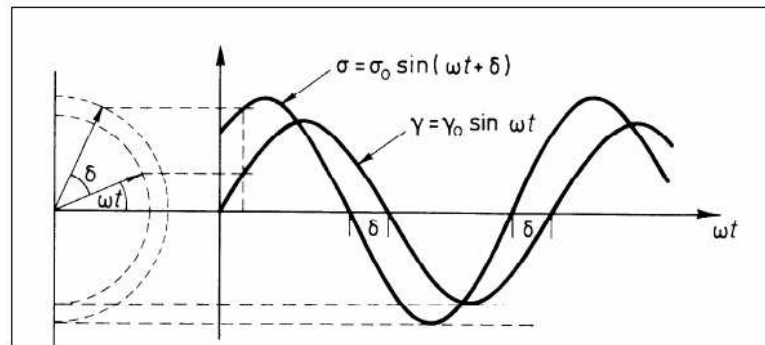


Figura 16. Rappresentazione grafica dell'angolo δ come differenza dell'andamento sinusoidale dello sforzo e della risposta del materiale

Due geometrie sono possibili per la misura di campioni rigidi e reticolati come le resine epossidiche in esame: la geometria *dual cantilever* e la *three point bending*.

La geometria *dual cantilever* prevede lo studio di un campione, modellato a forma di asticella, fissato sia lateralmente che al centro con degli aggraffaggi stretti al campione. L'aggraffaggio centrale è mobile collegato al pistone del motore che quindi è in grado di sollecitare il campione sia spingendolo che tirandolo, come si nota in **Figura 17**.

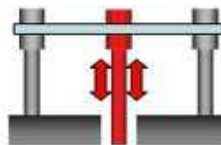


Figura 17. Rappresentazione della geometria di sollecitazione del campione *Dual Cantilever*

D'altro canto invece la tipologia *Three point bending* (**Figura 18**) non presenta veri e propri aggraffaggi, ma semplici punti di appoggio del campione: in questo modo il materiale non ha nessun tipo di vincolo rispetto allo strumento. Una lama al centro viene calata sul campione e applica uno sforzo statico per garantirne il posizionamento stabile. La lama è quindi in grado di applicare un ulteriore sforzo, cosiddetto dinamico, di

sollecitazione con andamento sinusoidale. Nel presente lavoro l'analisi DMA è stata condotta in modalità *Three point bending*.

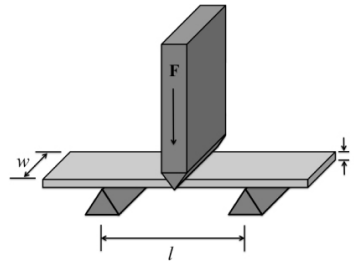


Figura 18. Rappresentazione della geometria di sollecitazione del campione *Three Point Bending*

Quando un polimero viene sottoposto ad analisi dinamica meccanica, in corrispondenza di ogni fenomeno di rilassamento, ovvero di dissipazione di energia meccanica, E'' e $\tan\delta$ mostrano un massimo, mentre il modulo elastico di immagazzinamento E' subisce una variazione 'a scalino' più o meno brusca. Generalmente le transizioni sono enumerate con lettere greche, a partire da quella più intensa e a più alta temperatura (transizione α), che nel caso dei materiali polimerici amorfi è attribuita alla transizione vetrosa. La temperatura della transizione α è definita come massimo del picco di $\tan\delta$.

In **Figura 19** è riportato come esempio lo spettro DMA della resina *R+I*. È possibile osservare la presenza di due transizioni, di entità decisamente diversa a 101 e a -52°C .

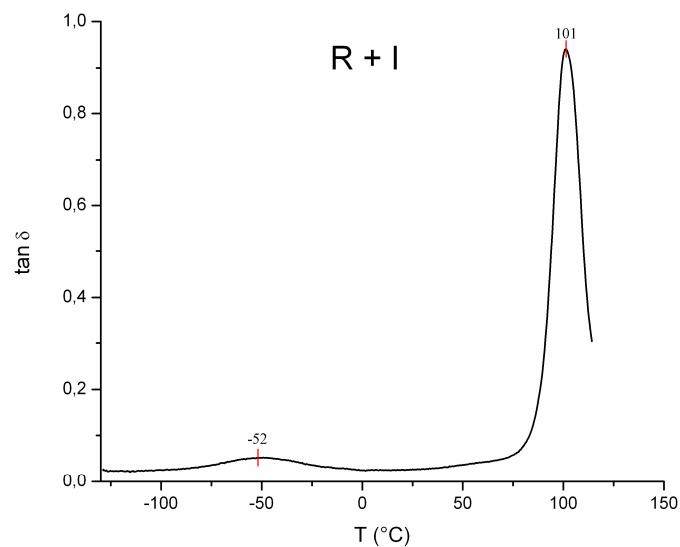


Figura 19. Spettro DMA della resina *R+I*

Come descritto in precedenza, a 101°C si trova quindi la Temperatura di rilassamento (T_a), che viene attribuita ai movimenti di lunghi tratti delle catene principali ed identificata come transizione vetrosa della resina epossidica, mentre a circa -52°C si trova un ulteriore segnale di modesta intensità, ma piuttosto ampio, che si può correlare

a rilassamenti secondari di tipo β che nelle resine epossidiche, che contengono un numero notevole di funzionalità idrofiliche, potrebbero essere correlate alla presenza di molecole di acqua coordinate ai gruppi funzionali idrofilici che acquisiscono mobilità superando questa temperatura.⁴⁷. Alternativamente questo segnale potrebbe essere attribuito all'attivazione di moti locali di corti tratti di catene laterali, non vincolate dalla presenza del reticolo.

In **Tabella 3** sono elencati i valori di T_{α} , intesi come massimo del picco; misurati per le resine sintetizzate. Dai dati riportati in Tabella si nota che in *R+I-G500* e *R+I-GO500* l'aggiunta di Grafene ed Ossido di Grafene in quantità pari allo 0,05wt% determina rispettivamente un aumento della temperatura di transizione vetrosa fino a 118°C e 125°C rispettivamente. L'aggiunta di quantità inferiori di nanocarica, invece, non comporta una variazione significativa di T_{α} rispetto al "bianco". Considerando invece i campioni realizzati con *R-vG* e *R-vGO* si nota che G non ha alcuna influenza sulla T_{α} , mentre GO influenza notevolmente la transizione vetrosa portandola a 122°C e a 117°C, rispettivamente in *R-vGO250+I* e in *R-vGO500*. L'aumento di T_g può essere interpretato come un aumento dei vincoli chimici nella reticolazione della resina poiché le terminazioni -OH e -COOH contenute sulla superficie dell'ossido di grafene possono reagire con le terminazioni amminiche dell'indurente. Questo spiegherebbe di contro la scarsa influenza del grafene sulle proprietà termiche della resina, poiché mancando di funzionalità superficiali la sua interazione chimica con le componenti della resina è limitata. Un ulteriore fattore che potrebbe avere influenzato la minore interazione di G nei confronti della resina è il fatto che le sospensioni di quest'ultimo, I-G e vG, sono state molto più problematiche da ottenere. Sebbene foglietti ampi e singoli siano stati isolati, l'ambiente fortemente idrofilico come può essere la miscela di reazione della resina epossidica, potrebbe non garantire una buona interazione con la superficie del foglietto di grafene.

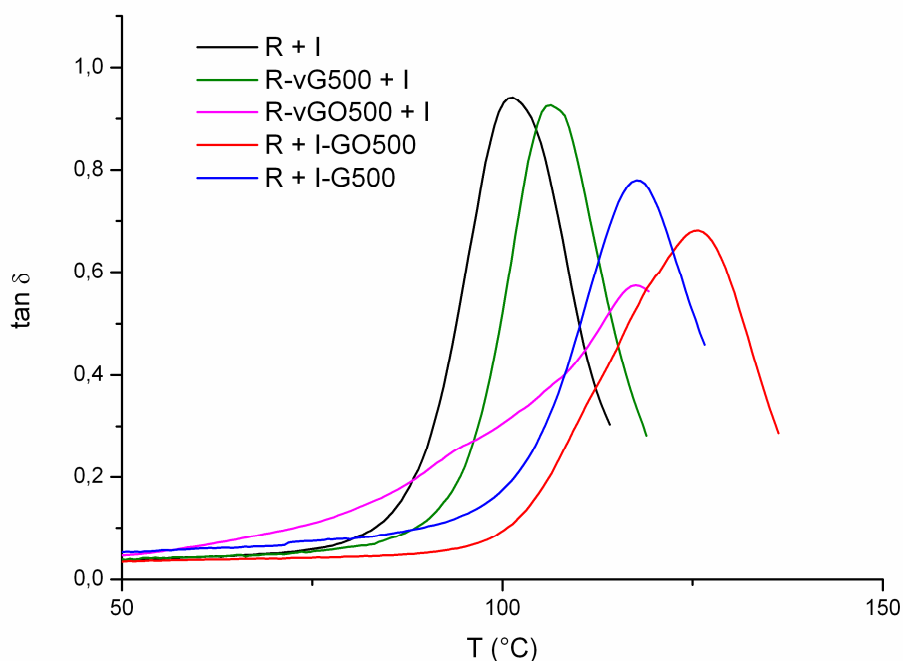


Figura 20. Confronto delle curve DMA nel range tra 50°C e 150°C dei seguenti campioni: R+I; R-vG500+I; R-vGO500+I;R+I-GO500; R+I-G500.

Dal confronto effettuato in **Figura 20**, dove sono riportate solo le curve relative alle resine con il maggior contenuto di nanocariche, appare evidente la minore prestazione del grafene rispetto all'ossido di grafene. Concentrando l'attenzione sulle resine contenenti GO, risulta inoltre chiaro che l'aggiunta della nanocarica all'indurente sembra avere un effetto maggiore sull'innalzamento della T_g . Questa osservazione potrebbe avere a che fare con il fatto che la solvatazione garantita dalla presenza dell'indurente viene mantenuta anche al momento della miscelazione, poiché l'indurente è un componente reattivo nella preparazione della resina.

L'utilizzo del THF come solvente veicolo invece, evidentemente provoca un peggioramento dell'interazione fra GO e resina al momento del suo allontanamento dalla dispersione, che avviene preventivamente rispetto alla miscelazione e cottura. Questa ipotesi è confermata anche dal fatto che all'aumentare della concentrazione di foglietti di GO nella resina, la sua T_g peggiora, probabilmente a causa dell'aggregazione dei foglietti al di sopra di una certa concentrazione quando il mezzo in cui sono dispersi non è più ottimale. Vale infatti la pena sottolineare che la soluzione madre di THF utilizzata per la produzione dei campioni è esattamente la stessa, e quindi il problema non è nella qualità

di tale soluzione. Benché in linea di principio la dispersione della carica direttamente nella matrice potrebbe rendere disponibili le eventuali funzionalità superficiali per la reazione con i gruppi epossidici del prepolimero, garantendo una buona affinità, alla prova dei fatti ciò sembra non avvenire.

Come già osservato per la resina bianca $R+I$, in tutti gli spettri dinamico meccanici delle resine contenenti nanocariche, si nota un picco attorno ai -50°C come mostrato in **Figura 21** per i campioni a più alto contenuto di G e GO.

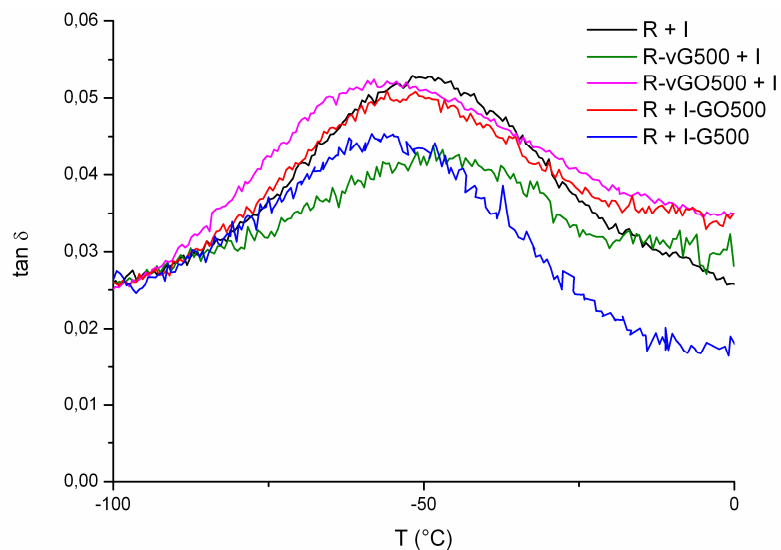


Figura 21. Confronto degli spettri DMA nel range tra -100°C e 0°C dei seguenti campioni: $R+I$; $R-vG500+I$; $R-vGO500+I$; $R+I-GO500$; $R+I-G500$

A differenza di T_{α} , che ha un andamento correlabile in qualche modo alla presenza di G o GO nella formulazione, la transizione β , oltre ad essere notevolmente più ampia della α , sembra piuttosto insensibile alla composizione delle resine. Di conseguenza sembra più probabile che questo rilassamento possa essere attribuito alla presenza di acqua adsorbita dai provini durante la manipolazione che alla mobilitazione di corti tratti di catene laterali. In quest'ultimo caso infatti ci si aspetterebbe una dipendenza della posizione del picco dalla composizione del nanocomposito, la cui struttura è a sua volta influenzata dalla presenza delle nanocariche.

3.3.3 Prove meccaniche di trazione

Poiché l'applicazione finale di queste resine è da intendersi nell'ambito della preparazione di materiali compositi rinforzati a fibra lunga, le proprietà meccaniche di

questi ultimi sono estremamente importanti nella valutazione delle prestazioni finali ottenibili. Come detto in precedenza infatti, lo scopo ultimo di questi nanocompositi è quello di migliorare il composito quando le sue prestazioni sono determinate prevalentemente dalle proprietà della matrice invece che da quelle del rinforzo. Benché ovviamente i compositi siano costruiti per avere un rinforzo ottimale e proprietà eccellenti nella direzione della sollecitazione, esistono parametri, come l'*Interlaminar Shear Strength* (ILSS), che dipendono soprattutto dalle proprietà della matrice e dalla sua adesione nei confronti della fibra. Le fibre infatti, per garantire rinforzo in più direzioni, possono essere sovrapposte in diversi strati con diversa angolazione: in questo modo, mentre nelle direzioni degli assi delle fibre sono le proprietà meccaniche di queste ultime a garantire la prestazione, le caratteristiche lungo la direzione perpendicolare a tali piani di fibre sono invece direttamente correlate alla resistenza a frattura della matrice e all'adesione fibra/matrice. Migliorare dunque le proprietà meccaniche intrinseche della resina e la sua affinità nei confronti della fibra usata come rinforzo potrebbe migliorare l'ILSS del composito finale.

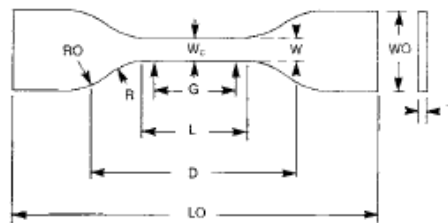


Figura 22. Rappresentazione ideale di un provino per prove meccaniche di trazione

Nell'ambito di questo lavoro, prove meccaniche di sforzo/deformazione sono state effettuate sulla resina "bianca" R+I e sui campioni contenenti il maggior quantitativo di nanocariche al fine di poter determinare le principali proprietà meccaniche che caratterizzano le resine: il modulo Elastico (E), il carico a rottura e l'allungamento a rottura. Secondo norma ASTM D638 che prevede la realizzazione di provini a forma di "osso di cane" come in **Figura 22**.

Poiché la preparazione di tali provini avrebbe comportato la realizzazione di appositi stampi per la cottura e l'impiego di notevole quantità di materiale, e visto che per una misura significativa è necessario ripetere il test su almeno cinque provini, sono state utilizzate le asticelle prodotte con lo stampo in nostra dotazione, modificandole opportunamente approssimando la forma indicata dalla normativa: le asticelle sono state quindi incollate a pezzi di HDPE rettangolari, mediante l'ausilio di un adesivo strutturale

bicomponente a base epossidica caratterizzato da resistenza a sforzi di taglio maggiore del carico a rottura delle resine analizzate, per garantire l'aggraffaggio e massima tenuta durante la prova di trazione (**Figura 23**). Queste prove sono infatti intese solo come studio preliminare delle proprietà meccaniche ottenibili in una resina commerciale additivata con nanocariche di G e GO e lo scopo è puramente comparativo fra i campioni ottenuti. Si vuole infatti, allo stato dei fatti, solamente determinare quale sia il tipo di carica e il metodo di additivazione migliore per produrre questi nanocompositi; per questo motivo i test sono stati condotti anche se non in condizioni non perfettamente aderenti alla norma ASTM di riferimento.

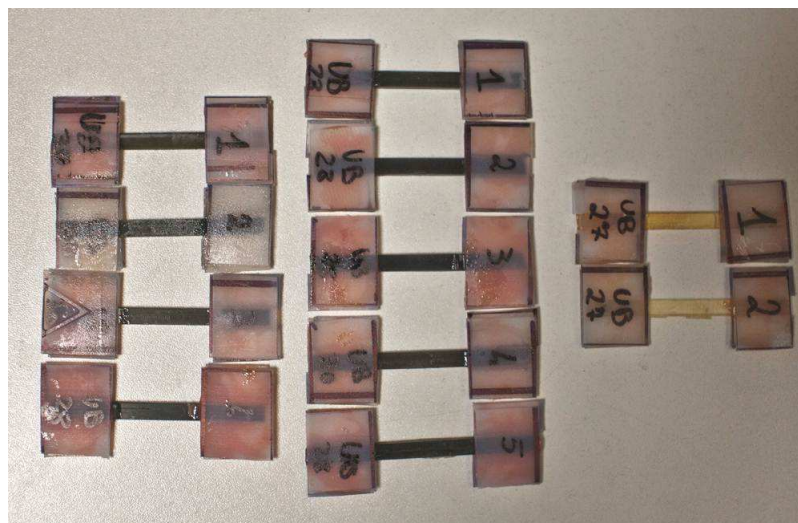


Figura 23. Alcuni provini preparati per eseguire le prove meccaniche di trazione

I polimeri termoindurenti come le resine epossidiche, presentano un comportamento elastico quando se sottoposti ad una sollecitazione esterna di modesta entità. Dalle prove di trazione effettuate è possibile costruire la curva σ vs ϵ riportata a titolo di esempio in **Figura 24** per la resina bianca *R+I*.

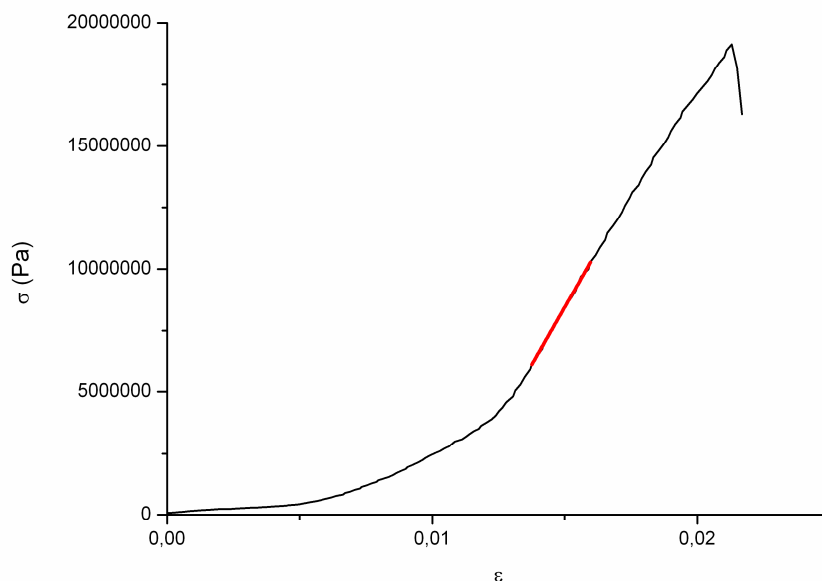


Figura 24. Curva sforzo-deformazione della resina *R+I*. In rosso è evidenziato il tratto di massima pendenza, utilizzato per il calcolo del modulo elastico *E* del materiale.

Come descritto in precedenza, per ogni resina sono state effettuate almeno cinque prove ed in **Tabella 4** sono riportati i valori medi calcolati per il modulo elastico, il carico a rottura e l’allungamento percentuale massimo.

Tabella 4. Modulo elastico *E*, carico a rottura, allungamento percentuale delle resine analizzate in prove di sforzo/deformazione in modalità di trazione

Campione	Modulo Elastico <i>E</i> (GPa)	Carico a rottura (MPa)	Allungamento %
R+I	1,82 ± 0,08	19,1 ± 0,3	2,13 ± 0,31
R-vG500+I	1,59 ± 0,08	38,9 ± 0,4	4,36 ± 0,28
R-vGO500+I	1,86 ± 0,01	45,5 ± 0,5	3,92 ± 0,12
R+I-G500	1,73 ± 0,10	46,2 ± 0,3	4,16 ± 0,23
R+I-GO500	1,86 ± 0,10	68,0 ± 0,6	6,27 ± 0,33
R-vG250+I	1,70 ± 0,03	63,8 ± 0,5	5,61 ± 0,33
R-vGO250+I	1,72 ± 0,01	66,8 ± 0,2	5,99 ± 0,24
R+I-G250	1,68 ± 0,02	60,8 ± 0,6	5,62 ± 0,41
R+I-GO250	1,76 ± 0,06	72,7 ± 0,3	6,17 ± 0,13

Dai valori riportati in **Tabella 4** si nota come il modulo elastico *E* dei campioni considerati non vari significativamente fra la resina bianca e i nanocompositi a prescindere dalla loro composizione: questo suggerisce che la rigidità massima del

materiale, di cui il modulo elastico è una misura diretta, non cambia aggiungendo G o GO, almeno per le quantità qui utilizzate.

Le nanocariche hanno invece un forte impatto sulla tenacità del materiale: a parità di modulo elastico, la resistenza a rottura e l'allungamento % massimo fino a rottura, raddoppiano o addirittura quasi quadruplicano rispetto alla resina base che è estremamente rigida e fragile. Si nota innanzi tutto che, a parte nel caso di GO disperso nell'indurente, per tutti i campioni i risultati migliori si ottengono con il minor quantitativo di nanocariche, pari a 250ppm. Nel caso di I-GO invece, si ottengono in assoluto le prestazioni migliori registrate a prescindere dal quantitativo di nanocarica utilizzato, 250ppm o 500ppm, con incrementi del carico a rottura fino a quasi 4 volte nel caso sia di I-GO500 e I-GO250 e dell'allungamento a rottura pari a circa 3 volte i valori della resina bianca R+I.

La capacità del GO di poter instaurare legami covalenti con la resina garantisce ancora una volta che la prestazione del rinforzo sia migliore. Benché infatti con entrambe le nanocariche si abbia la possibilità di creare con le catene polimeriche interazioni tali che garantiscano, a fronte della stessa rigidità, la possibilità del materiale di assorbire deformazioni plastiche maggiori senza cedere, quando la natura di questi legami è potenzialmente di tipo covalente, l'effetto è decisamente maggiore. Mentre l'effetto di G è quello di vincolare fisicamente le catene polimeriche della resina, il GO può anche formare dei veri e propri punti di ancoraggio chimico. Ricordando anche la diversa dimensione dei foglietti di G e GO (vedi **Figura 10** e **Figura 11**), con i secondi decisamente più grandi ed esfoliati dei primi, il GO può essere considerato un vero e proprio punto di reticolazione polifunzionale. Va però osservato che nel caso di GO disperso nella resina, all'aumentare della sua quantità da 250ppm a 500ppm le prestazioni, benché sempre notevolmente migliori rispetto alla resina bianca, calano. Come già descritto in precedenza per spiegare l'effetto delle nanocariche sulle proprietà termiche, è possibile che la dispersione di foglietti, che in THF risultavano ampi e ben separati, all'allontanamento di quest'ultimo dalla resina che ha carattere maggiormente idrofobico rispetto all'indurente, porti ad un agglomeramento dei foglietti stessi, quando la loro concentrazione cresce. Le migliori prestazioni ottenute nel caso del grafene possono derivare dallo stesso fenomeno: essendo in questo caso i foglietti a carattere idrofobico, la loro dispersione in mezzi idrofilici migliora a basse concentrazioni, producendo in questi casi le prestazioni migliori. Diverso è il caso di I-GO, che è disperso in un ambiente a lui affine e rimane in questo ambiente fino alla reticolazione

completa del materiale.

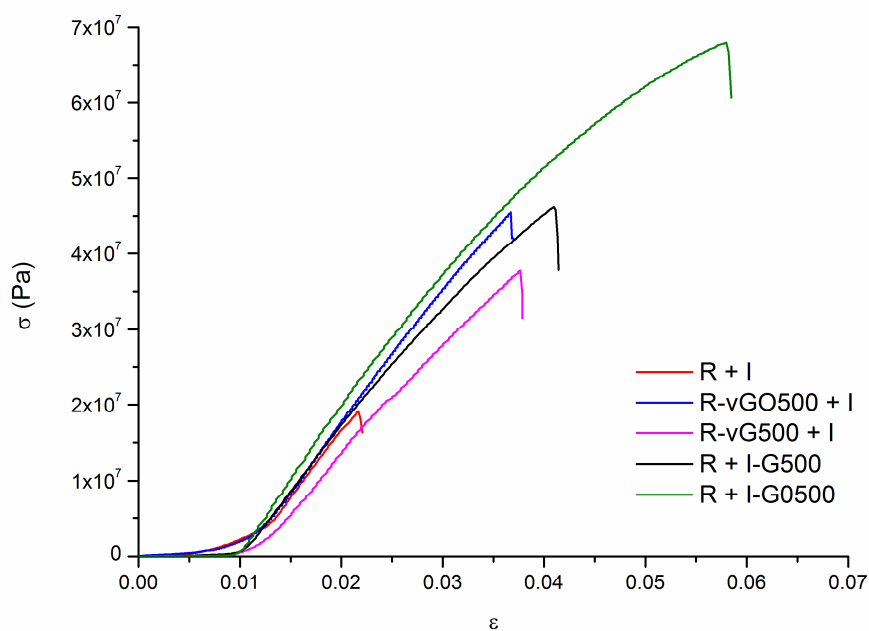


Figura 25. Curve sforzo/deformazione rappresentative delle resine con maggior contenuto di G e GO

In **Figura 25** sono riportate le curve sforzo/deformazione delle prove più rappresentative del comportamento di ogni resina investigata.

L'interazione fra matrice e nanocarica è stata investigata mediante analisi morfologica al SEM delle superfici di frattura a trazione.

In **Figura 26** sono riportate le micrografie SEM relative alle cinque diverse resine sottoposte a prova di trazione. Benché come atteso dalle condizioni della prova, la frattura sia essenzialmente di tipo fragile, si notano evidenti differenze nella morfologia della resina bianca rispetto a tutte quelle addizionate con G o GO. La prima presenta piani di rottura ampi e lisci, riconducibili alla fragilità estrema della resina, comprovata anche dal basso carico a rottura e dalla bassissima deformazione. Tutti i materiali addizionati con nanocariche invece presentano dei piani di frattura strutturata con evidenze di deformazione plastica. Come descritto in precedenza questo fattore può essere indotto dalla presenza delle cariche che, aderendo alla matrice, costituiscono un ostacolo alla propagazione lineare della frattura. Non si osservano invece molte differenze fra i materiali addizionati con G o con GO, né tantomeno dal metodo di addizione della nanocarica. Non è quindi possibile discriminare il tipo di interazione alla base dell'effetto di rinforzo sulla sola base dell'analisi SEM delle superfici di frattura durante le prove a trazione, anche se la superficie di frattura della resina *R+I-GO500*, che

presenta la migliore tenacità, mostra piani di frattura molto più piccoli e deformati plasticamente rispetto a tutti gli altri. Si può quindi concludere che l'aggiunta di nanocariche porti un buon rinforzo della resina epossidica.

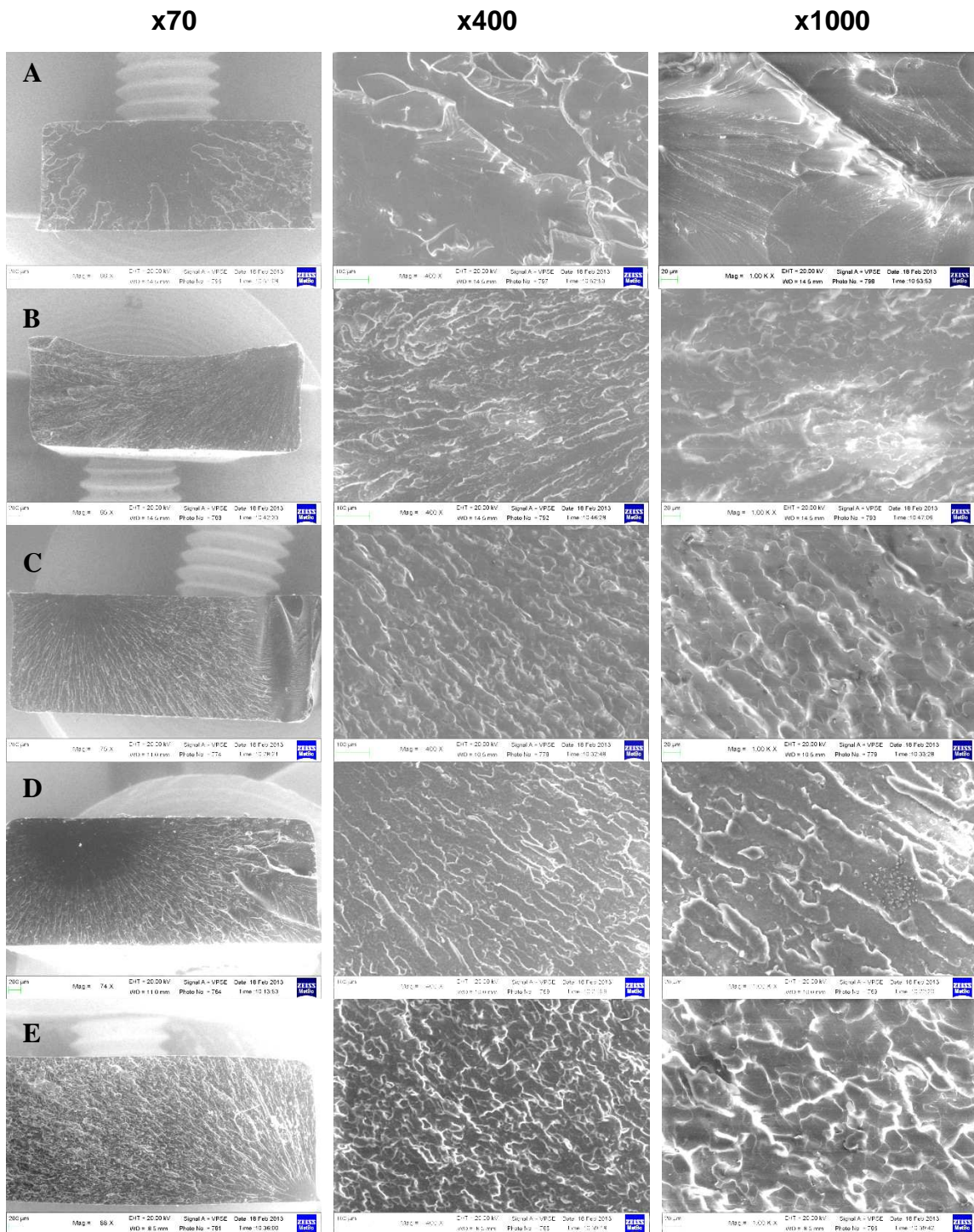


Figura 26. Micrografie SEM a diversi ingrandimenti (x70; x400; x1000) delle superfici di frattura di: A) R+I; B) R-vGO500+I; C) R-vG500+I; D) R+I-G500; E) R+I-GO500.

3.4 Studio della cinetica di reticolazione delle resine

Allo scopo di valutare l'impatto che la modifica con nanorinforzanti possa avere sul processo industriale di reticolazione, sono state studiate le cinetiche di polimerizzazione, e da queste simulato il processo di lavorazione industriale. Prima di poter affrontare qualunque tipo di simulazione di processo è però necessario determinare i parametri cinetici reali della resina modificata, tramite lo studio della cinetica di reazione.

Ci sono vari tipi di approcci (vedi paragrafo 1.2.2) per studiare la cinetica di reazione di una resina epossidica, ma poiché la cura della resina termoindurente è esotermica quindi libera calore, ne consegue che la tecnica DSC è uno strumento eccellente per queste prove.

Lo studio delle cinetiche di reazione è stato condotto, in condizioni isoterme, oltre che sul bianco (R+I) solamente sulle resine a più alto contenuto di G e GO, vale a dire sulle seguenti resine: R-vGO500+I; R-vG500+I; R+I-GO500; R+I-G500.

Per evitare problematiche di riproducibilità della formulazione della miscela di reazione, i campioni utilizzati per lo studio della cinetica di reazione sono stati prelevati dallo stesso batch utilizzato per la produzione delle resine descritte al paragrafo precedente, conservati in freezer a -16°C.

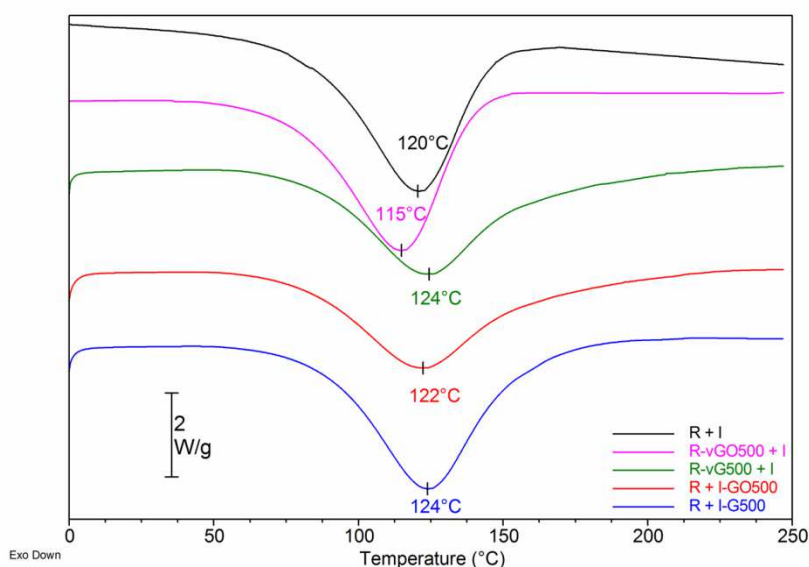


Figura 27. Termogramma delle resine analizzate, focalizzando il picco esotermico di reticolazione

Prima di tutto è stato identificata la posizione del massimo del picco esotermo di reazione

(T_{max}) per ogni resina, effettuando una scansione dinamica da -80°C a 250°C con una velocità di $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$: i termogrammi ottenuti, sono riportati in **Figura 27**.

Per ogni formulazione è stata poi effettuata una serie di prove isoterme a diverse temperature (T_{iso}) ogni 10°C , partendo da temperature leggermente inferiori a T_{max} fino a 50°C : nel caso di $R + I$ e $R-vGO500 + I$ la T_{iso} di partenza è 110°C mentre per le altre resine la T_{iso} di partenza è 120°C .

Di seguito viene presentata la procedura effettuata per la determinazione dei parametri cinetici per la resina bianca $R+I$, a titolo esemplificativo del procedimento applicato a tutti i campioni analizzati. In primo luogo, per ogni termogramma registrato in condizioni isoterme viene misurata l'area sottesa alla curva, che rappresenta l'entalpia di reazione in quelle particolari condizioni ($\Delta H_{T_{iso}}$), come riportato in **Tabella 5**.

Tabella 5. Determinazione di α per le scansioni isoterme nel caso della resina bianca $R+I$

T_{iso} ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta H_{T_{iso}}$ (J/g)	α
110	-397	1
100	-396	1
90	-393	1
80	-327	0,83
70	-318	0,80
60	-180	0,45
50	-176	0,45

Confrontando i valori di $\Delta H_{T_{iso}}$, calcolati alle diverse T_{iso} si nota che per le temperature maggiori i valori si discostano poco tra loro mentre abbassando la T , $\Delta H_{T_{iso}}$ diventa sempre più piccolo. Questo comportamento è ragionevole per la reazione di reticolazione termica di una resina epossidica per la quale si assume che i valori costanti rappresentino la massima entalpia di reazione possibile (ΔH_T), il cui valore è ottenuto mediando quindi i valori simili ottenuti alle massime temperature. In questo caso ΔH_T è considerato pari a conversione completa e si può definire quindi il massimo grado di conversione α per ogni T_{iso} , inteso come rapporto tra $\Delta H_{T_{iso}}$ e ΔH_T . E' quindi possibile confrontare l'andamento di α al variare del tempo t durante i diversi esperimenti in condizioni isoterme, come illustrato in **Figura 28** per la resina $R+I$.

Figura 28 mostra anche che, benché per $T_{iso} = 110^{\circ}\text{C}$, 100°C e 90°C si raggiunga sempre il grado di conversione maggiore α che si assume essere pari a 1, il tempo necessario per

raggiungere tale conversione si allungano al diminuire della temperatura applicata. Diminuendo ulteriormente la temperatura alla quale viene condotto l'esperimento si raggiunge un grado di conversione progressivamente più basso, anche in tempi molto lunghi. La non completa reazione di curing, alle basse temperature, può essere spiegata in termini di effetti del controllo diffusivo in prossimità della vetrificazione isoterma⁶. Infatti i cambiamenti strutturali prodotti dalle reazioni di polimerizzazione sono associati ad un aumento della temperatura di transizione vetrosa (T_g) del sistema reagente al procedere della reazione. Quando il valore di T_g si avvicina alla temperatura di cura isoterma, la mobilità dei gruppi funzionali ancora non reagiti è fortemente ridotta, e la reazione non è più controllata esclusivamente da fattori cinetici, bensì da fenomeni diffusivi.

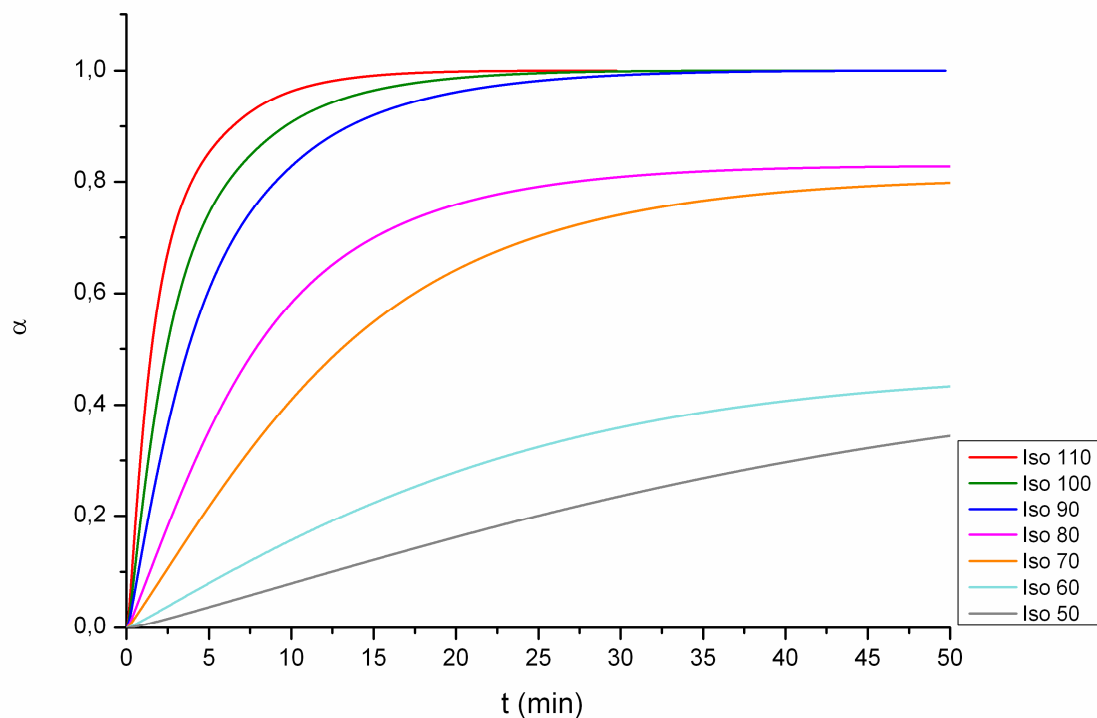


Figura 28. Variazione del grado di curing, in funzione del tempo e della temperatura per R+I

Per lo studio della cinetica di reazione delle resine epossidiche, viene comunemente adottato un approccio fenomenologico^{12;48}, intende fornire una stima della cinetica del processo globale ottenuta sommando il comportamento di ogni singolo stadio. Di conseguenza, i parametri cinetici calcolati seguendo questo approccio, vengono definiti parametri cinetici apparenti^{6;15}. In condizioni isoterme, la velocità di avanzamento della reazione di cura in funzione del tempo ($d\alpha/dt$) è definita dall'equazione 6:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad [6]$$

in cui $f(\alpha)$ è una funzione della conversione istantanea. Per le resine epossidiche si assume che faccia riferimento ad un modello autocatalitico⁵ per cui è possibile scrivere [6] come equazione [8]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\alpha^m(1-\alpha)^p \quad [8]$$

dove $k(T) = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$.

I parametri cinetici da determinare sono quindi l'energia di attivazione E_a , l'ordine di reazione $m + p$ e il fattore pre-esponenziale A .

La velocità di reazione $d\alpha/dt$ si è calcolata derivando rispetto al tempo le curve riportate in **Figura 28**, ottenendo il grafico riportato in **Figura 29**.

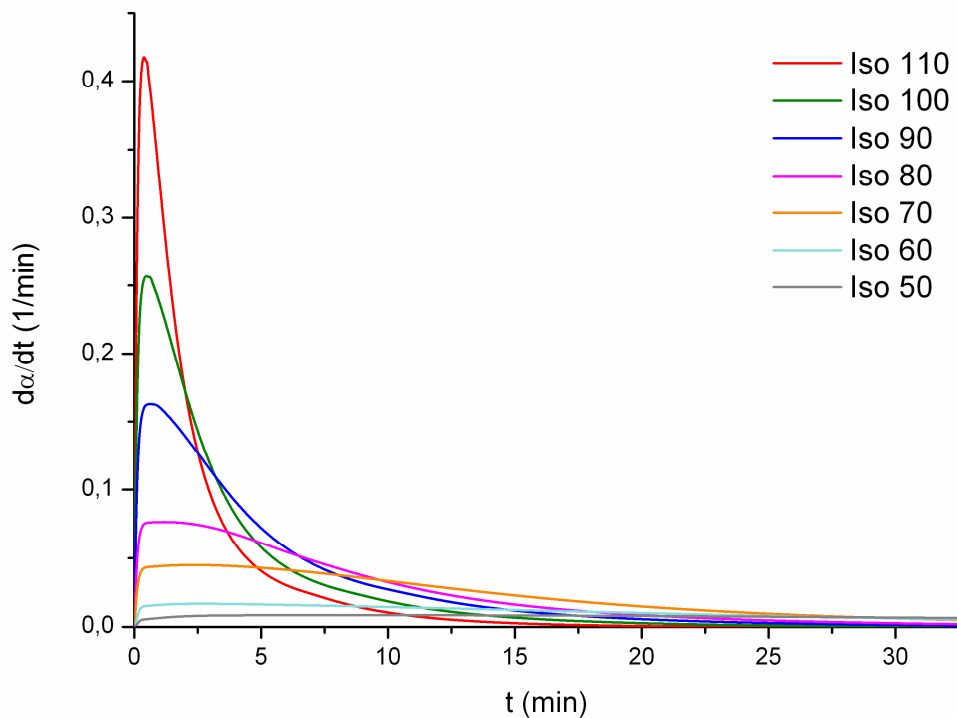


Figura 29. Variazione della velocità di reazione alle varie temperature per la resina R+I

Questi grafici presentano un andamento caratterizzato dalla presenza di un massimo che è caratteristico delle reazioni autocatalitiche⁶, a conferma dell'assunzione fatta precedentemente, che all'aumentare della temperatura, il valore della velocità di reazione aumenta.

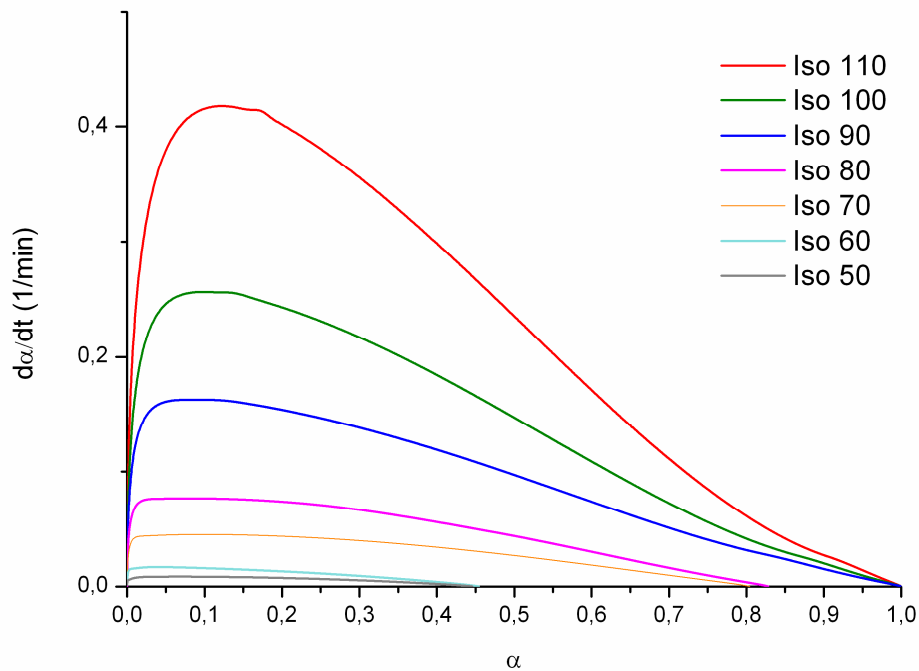


Figura 30. Variazione della velocità in funzione di α alle varie temperature per $R+I$

Riportando in grafico la variazione della velocità di reazione ($d\alpha/dt$) in funzione del grado di curing α , come riportato in **Figura 30**, si ottengono degli andamenti che, in accordo all'equazione [6], dipendono esclusivamente dell'equazione della funzione di conversione istantanea $f(\alpha)$.

Attribuendo ad $f(\alpha)$ le caratteristiche del modello autocatalitico [$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^p$] è possibile calcolare i valori di m e p che meglio approssimino l'andamento della curva sperimentale. Il risultato di tale modellazione, effettuata grazie alla collaborazione con il gruppo del Prof. Minak del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Bologna e all'Ing. Poodts, fornisce i valori di m e p calcolati alle varie temperature T_{iso} utilizzate per le prove sperimentali.

I valori calcolati di m e p riportati in funzione della T_{iso} sono illustrati in **Figura 31**. Risulta chiaro che il parametro p sia fortemente indipendente dalla temperatura.

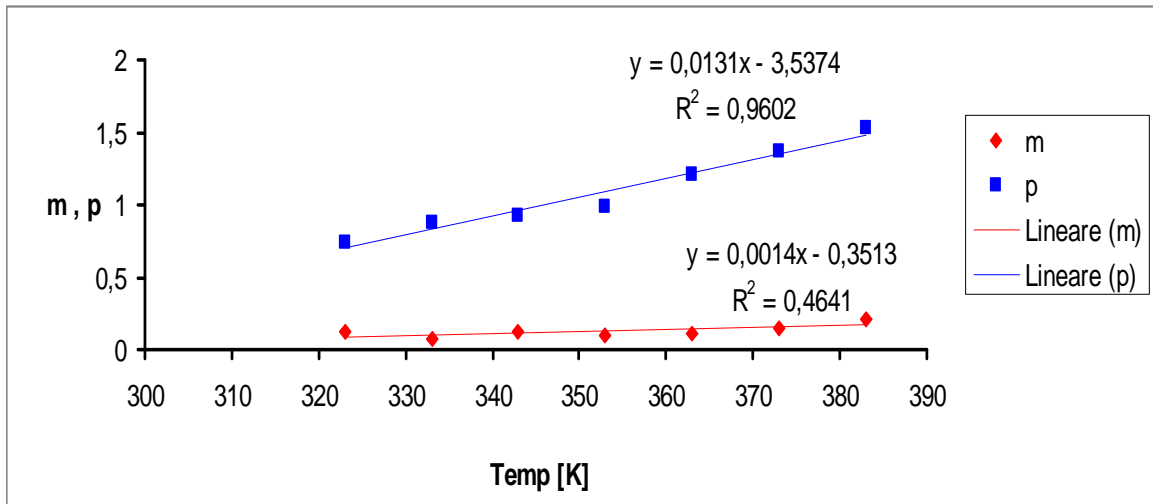


Figura 31. Andamento dei parametri m e p calcolati per la resina R+I in funzione della temperatura.

L'energia di attivazione E_a è un altro parametro molto importante per lo studio della cinetica di reazione. Per ciascuna delle resine prese in considerazione, a partire dai grafici di grado di conversione in funzione del tempo come quello riportato in **Figura 28**, sono stati calcolati i tempi necessari per ogni T_{iso} a raggiungere i valori prefissati di conversione α .

Riarrangiando le equazioni precedentemente riportate come descritto, nell'equazione [9]

$$\ln t = \frac{E_a}{RT} - \text{cost} \quad [9]$$

è possibile trovare una correlazione diretta fra tempo espresso nella forma di $\ln t$ e il reciproco della temperatura $1/T_{iso}$ quando si considerino condizioni di isoconversione per le diverse T_{iso} espresse in Kelvin. Si ottengono così grafici cosiddetti di isoconversione in cui i punti ottenuti per ciascun set di prove isoterme calcolati a diversi valori prestabiliti di conversione, assumono un andamento rettilineo, in cui la pendenza della retta interpolante fornisce il valore E_a/R mentre l'intercetta è il parametro A.

In **Tabella 6** Sono riportati i valori di E_a calcolati per tutte le resine analizzate in funzione del diverso grado di conversione utilizzato per il calcolo. I valori di E_a calcolati alle diverse conversioni sono stati mediati per ottenere un valore di energia di attivazione da poter utilizzare nelle fasi seguenti di simulazione del processo di cura.

Tabella 6. Valori di E_a calcolati dalla rette isoconversione al variare del grado di curing per tutte le resine analizzate

α	E_a				
	R+I (kJ/mol)	R+IG500 (kJ/mol)	R+I-GO500 (kJ/mol)	R-vG500+I (kJ/mol)	R-vGO500+I (kJ/mol)
10	63,421	65,208	67,377	59,755	64,795
20	65,855	68,670	68,750	61,974	64,968
30	69,078	69,062	71,264	64,417	66,539
40	72,278	75,256	68,362	66,581	66,390
50	59,925	73,911	61,111	64,863	67,476
60	60,584	75,340	62,489	68,389	58,013
70	61,907	101,857	66,547	53,387	58,523

I vari parametri cinetici calcolati per tutte le resine considerate sono riportati di seguito in **Tabella 7.**

Tabella 7. Parametri cinetici calcolati a partire da prove di cura in condizioni isoterme per la resina bianca e per le diverse resine contenenti il maggiore contenuto di G e GO

Campione	ΔH_{tot} (J/g)	$m = (a * T_{iso}) + b$		$p = (c * T_{iso}) + d$		E_a (kJ/mol)	A
		a	b	c	d		
R + I	-395	0,0013	-0,3513	0,0131	-3,5374	63	$7,25 * 10^5$
R-vGO500 + I	-441	0,00025	0,1714	0,0079	-1,8818	62	$5,43 * 10^6$
R-vG500 + I	-442	0,0019	-0,4694	0,0159	-4,6073	63	$5,85 * 10^5$
R + I-GO500	-495	0,00016	0,1852	0,0149	-4,1823	64	$3,22 * 10^5$
R + I-G500	-424	0,0017	-0,4256	0,0151	-4,2894	82	$2,11 * 10^6$

3.5 Simulazione del processo di cura in stampo delle resine

Il tipo ed il numero di reazioni chimiche competitive, l'entalpia di reazione che le caratterizza, la conducibilità termica di tutti i componenti presenti, il calore specifico di un materiale nei vari stadi di una reazione producono variazioni di temperatura durante un ciclo di cura di un composito che influenzano direttamente l'evolversi della reazione stessa e di conseguenza le caratteristiche del manufatto finale. Per questo motivo, una volta noti i parametri che caratterizzano la cinetica apparente della reazione di cura, questi da soli non sono sufficienti a fornire informazioni sull'effetto che la cura della resina può avere sulla produzione di un pezzo in composito prodotto industrialmente.

Esiste però la possibilità di modellare, tramite l'aiuto di software appositi, il procedimento di cura di tale materiale composito, tenendo in considerazione tutti i fattori precedentemente descritti e la loro azione contemporanea. In questo lavoro è stata affrontata la simulazione della produzione di un oggetto in resina epossidica rinforzata in fibra di carbonio, allo scopo di valutare l'effetto che l'aggiunta di nanocariche può avere sul processo di reticolazione e determinare quale possa essere il ciclo di cura migliore da applicare.

Ottenuti i parametri cinetici (E_a , A e l'ordine di reazione $m + p$) come descritto al paragrafo precedente, mediante l'ausilio del software PaN-RTMTM, è stata simulata la "cura" di un pezzo ottenuto mediante tecnologia RTM (Resin Transfer Moulding) costituito da resina epossidica rinforzata con il 70% in peso di fibra di carbonio. Il processo RTM prevede la fabbricazione di un oggetto in materiale composito mediante iniezione sotto pressione dei precursori in fase liquida della resina in uno stampo chiuso riempito con la fibra secca. È stata presa in esame la produzione di una piastra di lunghezza infinita con sezione 20cm x 5cm (sezione in **Figura 32**); la piastra in questione, visto il suo notevole spessore (5cm), è caratterizzata dalle problematiche tipiche dei compositi ad elevato spessore, soprattutto in termini di accumulo di calore e sovrarisaldamento.

In **Figura 32** è riportata la sezione del provino utilizzato, con la suddivisione in elementi finiti necessaria per la simulazione stessa. Ogni elemento è studiato singolarmente, quando viene fornito il calore dai nodi indicati dai punti bianchi disegnati in **Figura 32** e distanziati di 0,4mm l'uno dall'altro; si sommano quindi gli effetti della propagazione del calore tra i vari elementi, sulla base dei parametri termici dei componenti, (come la conducibilità termica e il calore specifico) per ottenere il comportamento complessivo del pezzo intero. Risulta perciò importante, prima di effettuare la simulazione, introdurre nel software i parametri relativi alla conducibilità termica della resina ed delle fibre di carbonio. Poiché la fibra di carbonio ha conducibilità termica decisamente maggiore rispetto alla resina⁴⁹, nell'ingrandimento di **Figura 32** si vedono, oltre ai nodi, le frecce che indicano la propagazione del calore delle fibre: le frecce verdi sono riferite alla conducibilità termica perpendicolare alle fibre, che è inferiore alla conducibilità lungo le fibre, indicata dalle frecce rosse.

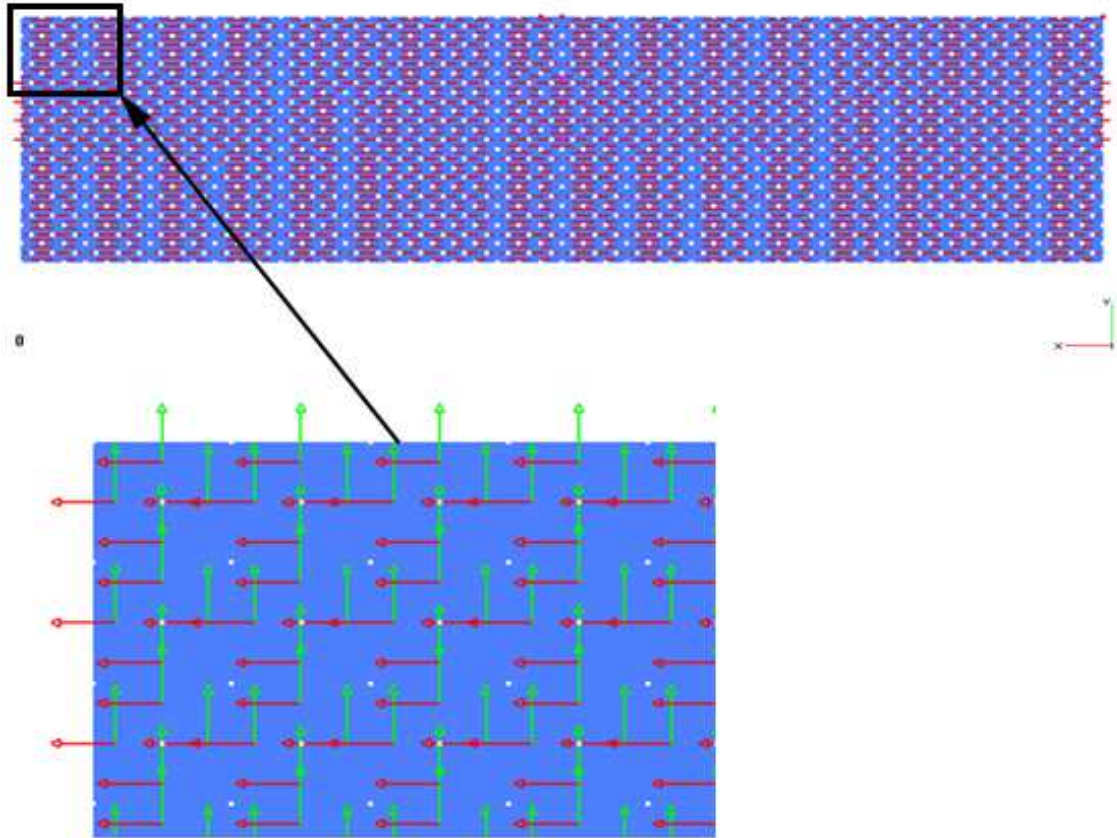


Figura 32. Rappresentazione della sezione del pezzo sul quale è stato simulato il ciclo di curing. L'ingrandimento mostra i "nodi" (punti bianchi) e le direzioni di conduzione del calore: frecce rosse in direzione delle fibre mentre le frecce verdi perpendicolarmente alle fibre.

In **Figura 32** vengono definite le sonde di temperatura, indicate da tre punti rossi e dalle lettere A, B e C, che sono poste a 12,5mm l'una dall'altra: quindi la prima si trova sulla superficie esterna della piastra ($A=0\text{mm}$), una al centro del provino ($C=25\text{mm}$) e l'ultima a metà tra questi due ($B=12,5\text{mm}$).

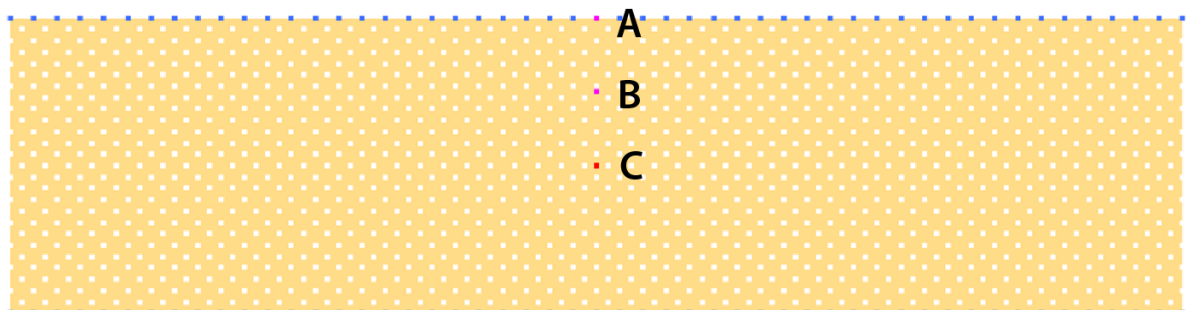


Figura 33. Rappresentazione della sezione del pezzo sul quale viene effettuata la simulazione con l'indicazione dei 3 punti che rappresentano le sonde di temperatura: A, B e C.

Noti tutti i parametri, sono stati simulati quattro diversi cicli di cura per la resina bianca *R+I*.

I cicli utilizzati sono i seguenti:

- 1) Ciclo di Prova (**CP**):
 - Riscaldamento da 20°C a 90°C a 1°C/min
 - Mantenimento a 90°C per 60min
 - Raffreddamento a 40°C in 60 min
 - Tempo totale, escluso raffreddamento: 2h 10'
- 2) Ciclo Consigliato da Elantas nella scheda tecnica della resina EC157/W61 (**CC**):
 - Riscaldamento da 20°C a 50°C a 3°C/min
 - Mantenimento a 50°C per 24ore
 - Riscaldamento a 120°C in 8ore
 - Mantenimento a 120°C per 6ore
 - Tempo totale, escluso raffreddamento: 38h 10'
- 3) Ciclo Elantas, ciclo alternativo proposto nella Scheda tecnica della resina (**CE**):
 - Riscaldamento da 20°C a 60°C a 2°C/min
 - Mantenimento a 60°C per 6ore
 - Tempo totale, escluso raffreddamento: 6h 20'
- 4) Ciclo RIBA, ciclo attualmente utilizzato dall'azienda per la produzione di pezzi ad elevato spessore (**CR**):
 - Riscaldamento da 20°C fino a 80°C a 0,5°C/min
 - Mantenimento a 80°C per 2,5ore
 - Riscaldamento fino a 95°C a 0,1°C/min
 - Mantenimento a 95°C per 2,5ore
 - Riscaldamento a 130°C a 0,2°C/min
 - Mantenimento a 130°C per 2ore
 - Raffreddamento per 2 ore a -0,3°C/min
 - Raffreddamento per 5,5 ore a -0,1°C/min
 - Tempo totale, escluso raffreddamento: 14h 25'

In **Figura 34** sono riportati gli andamenti della temperatura simulata registrata dalla sonda posta nei punti B e C dello stampo come in **Figura 33**. Occorre notare che tutti i cicli di cura applicati portano a conversione completa tranne **CE**, in cui si riesce a

raggiunge al massimo $\alpha=0.55$; in questa condizione si renderebbe necessaria l'applicazione di una post-cura per spingere la conversione a valori accettabili e prossimi alla completezza. In tutte le condizioni applicate si nota che è presente il fenomeno del "sovrariscaldamento", che si presenta a seguito di un ritardo manifestato in tutte le prove, nel seguire il programma di temperatura nei momenti iniziali. Questo fenomeno accade quando il materiale assorbe calore senza ancora avere iniziato a reagire. Nel momento in cui la reazione viene innescata, per via termica, il calore prodotto non riesce ad essere allontanato in maniera efficace, soprattutto nella direzione perpendicolare all'asse della fibra dove la conducibilità termica è più scarsa, e il calore tende ad accumularsi portando quindi al fenomeno del "sovrariscaldamento" che è sempre più alto nella parte interna della piastra (sensore C). Inoltre, in **Figura 34** si osserva che l'accumulo di calore, e il conseguente aumento locale della temperatura, dipende sia dalla velocità della prima rampa di riscaldamento della resina ancora "cruda" sia dalla temperatura che si raggiunge nella prima fase. Si nota infatti che benché il primo riscaldamento in **CC** sia condotto a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 50°C la temperatura si discosta dal ciclo programmato di meno di 15°C , mentre nel caso di **CE** ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 60°C) si ha un incremento di T rispetto all'atteso di circa 45°C . Negli altri due casi, **CP** e **CR**, benché si raggiungano temperature maggiori rispetto a **CE**, le velocità di riscaldamento minori, rispettivamente 1 e $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, portano ad un minor sovrariscaldamento. Nel caso di **CC** durante la seconda rampa di riscaldamento si presenta un secondo fenomeno di sovrariscaldamento; questo comportamento indica che la reazione procede una seconda volta in maniera molto rapida provocando un ulteriore accumulo di calore. Da notare che in ogni caso le temperature raggiunte sono sempre ben al di sotto della temperatura di degradazione termo-ossidativa, che per la resina *R+I* è al di sopra dei 300°C (**Tabella 3**).

Poiché **CE** non raggiunge conversioni significative, **CC** impiega un tempo estremamente lungo, con una durata complessiva di oltre 38h, ed escludendo **CP** perché, di contro è un ciclo troppo rapido, che comporterebbe la formazione di enormi tensioni interne al pezzo dovute alla differenza di Coefficiente di Espansione Termica fra resina e fibra in presenza di un forte gradiente termico,¹ si sceglie come ciclo ottimale il **CR**, attualmente in uso presso RI-BA Composites s.r.l.. Una volta definito il ciclo opportuno per la cura del materiale, la simulazione è stata quindi ripetuta modificando i parametri caratteristici della resina introducendo i diversi set di parametri cinetici riportati in **Tabella 7**, per le diverse formulazioni nanorinforzate..

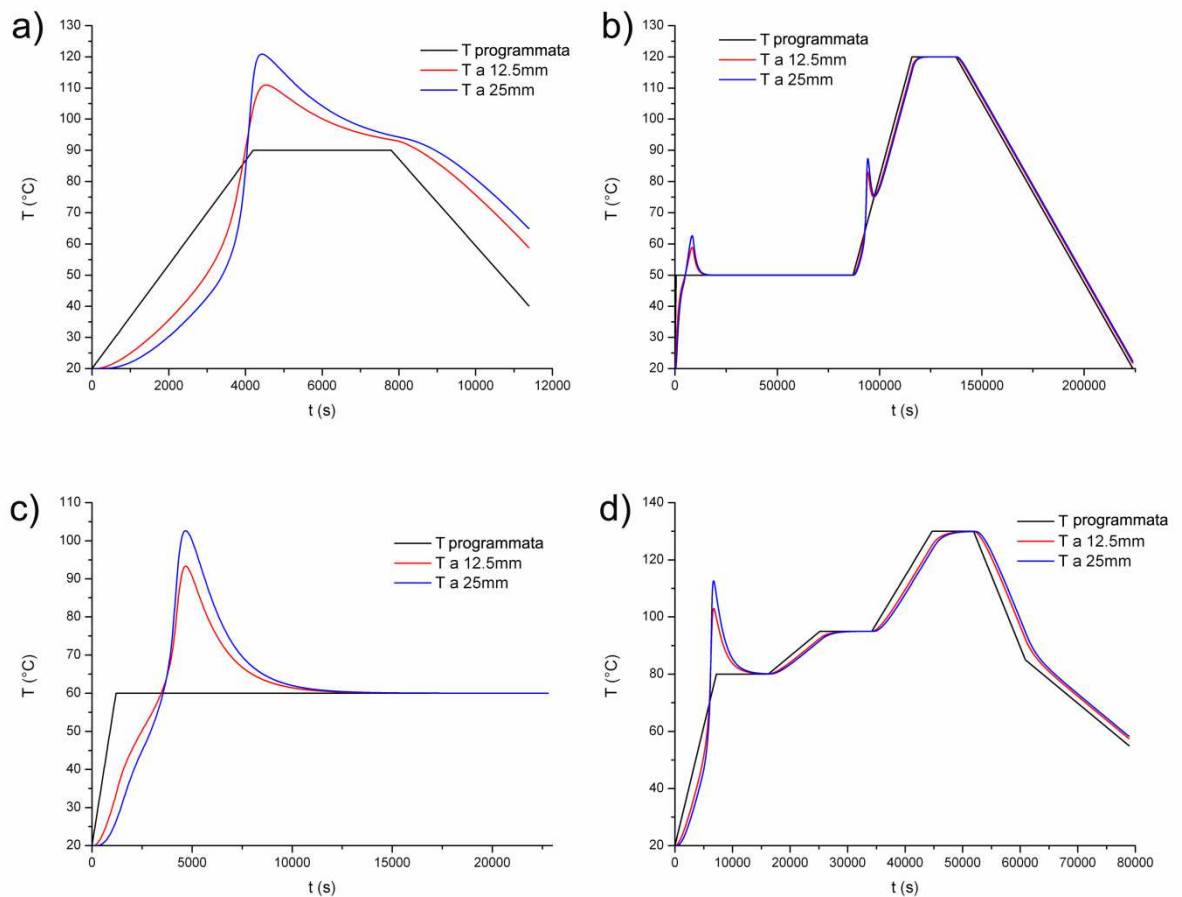


Figura 34. Confronto del profilo di temperatura simulato nei punti B e C di rilevazione con la programmata teorica di temperature impostata per i 4 diversi cicli di cura analizzati; a) CP; b) CC; c) CE; d) CR.

Di seguito, in **Figura 35**, viene riportato l'andamento della temperatura per tutti i materiali simulati al procedere del ciclo di cura relativo **CR** nel punto di rilevazione C che si trova a 25mm dal bordo della piastra. In **Figura 36** si mostra un ingrandimento delle stesse curve nell'arco di tempo tra 0s e 14000s, per potere evidenziare le differenze di comportamento dei diversi campioni nelle fasi iniziali del processo.

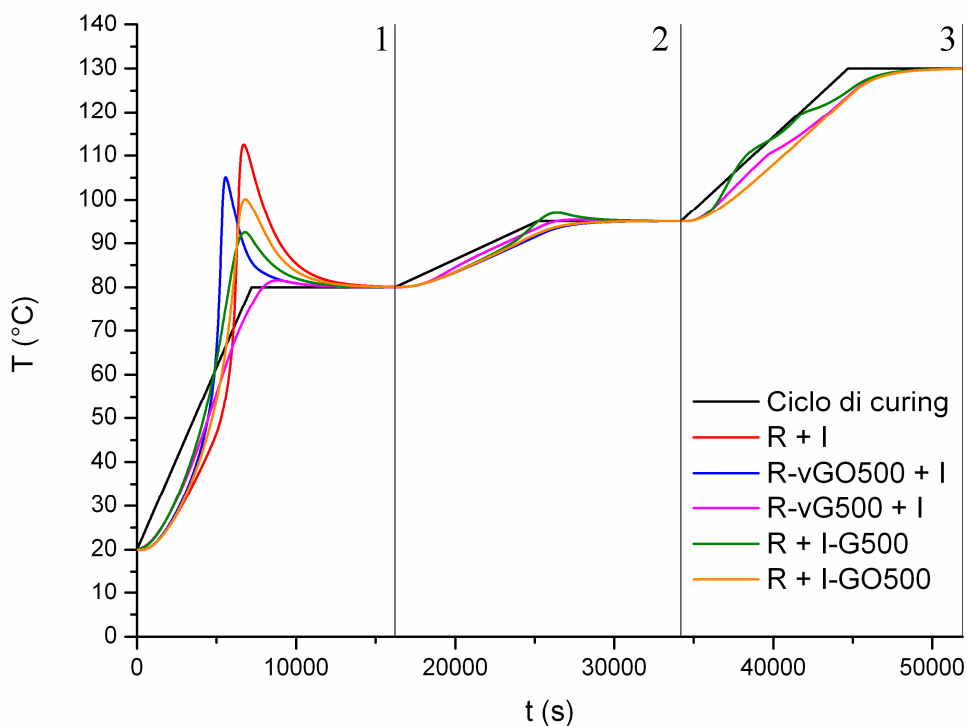


Figura 35. Curve di variazione della Temperatura a 25mm dal bordo della piastra, per le diverse resine simulate. In figura è stata omessa la fase di raffreddamento.

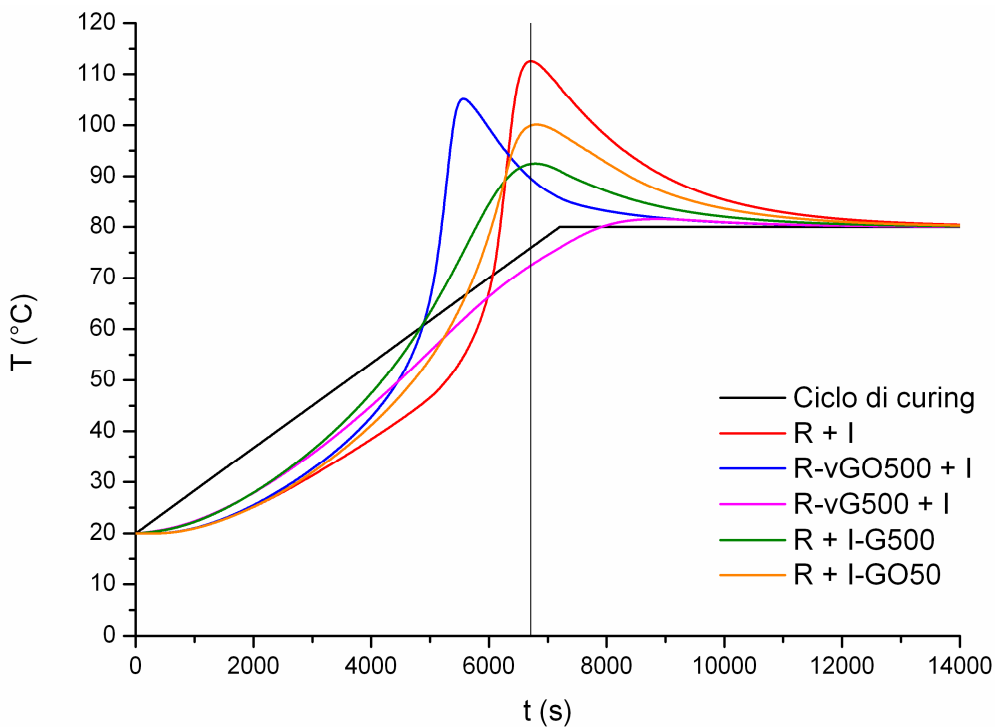


Figura 36. Curve di variazione della Temperatura a 25mm dal bordo della piastra, per le diverse resine testate: ingrandimento relativo all'intervallo di tempo tra 0s e 14000s

In **Figura 36** appare chiaro che la resina tal quale $R+I$ presenta il picco di sovrariscaldamento maggiore ($+33^{\circ}\text{C}$) rispetto alle altre, corrispondente ad una temperatura massima raggiunta $T_{\text{sonda C}}=113^{\circ}\text{C}$ dopo circa 111min dall'inizio del processo di cura. Per il resto si osserva solo un leggero ritardo nel seguire il programma di temperatura imposto dovuto all'inerzia termica della massa che viene riscaldata. I nanocompositi invece mostrano un comportamento piuttosto diverso fra loro e dipendente non solo dalla composizione, ma anche dalla metodologia di dispersione della nanocarica al loro interno. Infatti, mentre $R-vG500+I$ non mostra in nessuna fase del ciclo di cura fenomeni di sovrariscaldamento significativi e localizzati, l'analogo ottenuto addizionando G all'indurente, $R+I-G500$, mostra invece la presenza di un sovrariscaldamento ($+12^{\circ}\text{C}$) il cui massimo viene raggiunto negli stessi tempi della resina $R+I$ di riferimento, cioè all'avvicinarsi della prima stasi isoterma, mentre nelle fasi successive del ciclo di cura è il materiale che più si discosta dal ciclo di cura. I nanocompositi contenenti GO mostrano invece entrambi un notevole sovrariscaldamento nelle fasi iniziali, la cui entità è decisamente maggiore rispetto alle resine contenenti G e la cui posizione cambia a seconda del metodo di dispersione della carica utilizzato. Nel caso il GO sia stato disperso nella resina ($R-vGO500+I$) la temperatura registrata nel punto più interno della sezione della piastra raggiunge infatti un picco ($T_{\text{sonda C}}=105^{\circ}\text{C}$) dopo soli 90 minuti dall'inizio del processo di cura, mentre cioè il materiale sta ancora subendo la prima lenta fase di riscaldamento ($T_{\text{impostata}}=66^{\circ}\text{C}$); a seguire, durante tutto il resto del programma di temperatura non manifesta più scostamenti della temperatura, se non quelli dovuti all'inerzia termica del materiale. Quando invece il GO viene aggiunto all'indurente, come in $R+I-GO500$, l'intensità del fenomeno di sovrariscaldamento è minore ($T_{\text{sonda C}}=100^{\circ}\text{C}$) ed avviene a tempi maggiori, praticamente coincidenti con quelli osservati per la resina bianca $R+I$.

Per ogni simulazione il software fornisce la grafica del grado di avanzamento locale della reazione di cura α nel tempo nei diversi elementi finiti componenti lo stampo: da ciò si ottiene un filmato che mostra l'evolvere di α al procedere della cura. Per confrontare il comportamento delle cinque resine studiate, è stato estrapolato per ogni video-simulazione il fermo-immagine relativo al grado di avanzamento della reazione a $6710''$, pari cioè al picco di sovrariscaldamento della resina bianca $R+I$ (il punto è indicato dalla retta rappresentata in **Figura 36**) e in **Figura 37** viene mostrato il confronto di tali istantanee.

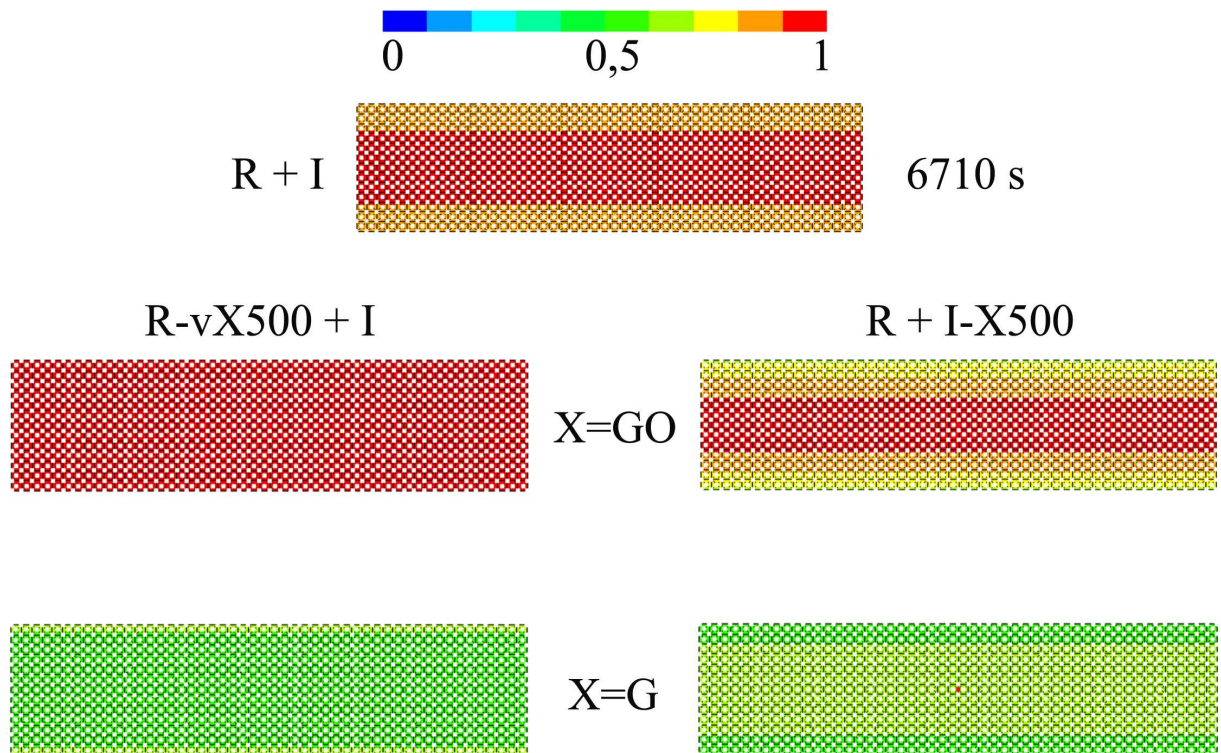


Figura 37. Confronto del grado di curing “ α ” raggiunto dalle cinque resine investigate al tempo di 6710s durante il ciclo CR

Dalla **Figura 37** si può osservare come la resina tal quale $R+I$ raggiunga un grado di reticolazione del 100% al centro e sia quasi completamente curata in prossimità delle estremità. La resina $R-vGO500+I$, che mostrava in **Figura 36** il fenomeno di sovrariscaldamento circa 20' prima (5570") di $R+I$, al tempo 6710" ha già raggiunto la completezza della cura in tutto lo stampo, mentre $R+I-GO500$, benché mostri il $\alpha=1$ al centro non è ancora completamente curato. I due materiali addizionati con Grafene invece sono entrambi caratterizzati a questo tempo da α piuttosto bassi (circa 0.5-0.6) e nel caso di $R-vG500+I$, che non mostra alcun segno di sovrariscaldamento il grado di cura è addirittura maggiore alle estremità che all'interno.

Sulla base delle osservazioni precedentemente effettuate per l'andamento di T e per l'avanzamento del grado di cura, in **Tabella 8** è stato riportato il valore di α alla fine delle 3 diverse stasi isoterme (Punti relativi alle rette 1, 2, e 3 in **Figura 35**) per i vari campioni nel punto della piastra dove si trova la sonda C . Premesso che al termine del ciclo di cura **CR** tutti i campioni risultano completamente reticolati in ogni parte, i valori riportati in **Tabella 8** dimostrano che, in accordo anche con quanto già osservato in **Figura 37** per $t=6710''$, i campioni che mostrano il fenomeno maggiore di sovrariscaldamento sono quelli che curano più velocemente. I due campioni contenenti

grafene, mostrano i minori discostamenti dal programma di temperatura, ma durante tutto il ciclo di cura, ma sono quelli che necessitano del tempo maggiore per curare completamente.

Tabella 8. Valori del grado di conversione nel punto della sonda C del provino simulato per le tutte le resine analizzate a diversi tempi di avanzamento del ciclo di cura (16200"; 34200"; 51900") come rappresentato dalle rette 1, 2 e 3 nel grafico di Figura 35.

Campione	α		
	Fine 1 ^a isoterma (16200")	Fine 2 ^a isoterma (34200")	Fine 3 ^a isoterma (51900")
R+I	100%	100%	100%
R-vGO500+I	100%	100%	100%
R-vG500+I	70%	80%	100%
R + I-GO500	100%	100%	100%
R + I-G500	70%	70%	100%

Dai dati ottenuti con le simulazioni effettuate, appare chiaro che le nanocariche, anche se presenti in percentuali minime nella formulazione, hanno effetti piuttosto consistenti sulla cinetica di reticolazione delle resine. Per spiegare questa differenza di comportamento occorre necessariamente invocare la differenza chimica che contraddistingue il GO dal G, ovvero la presenza di terminazioni carbosiliche, ossidriliche ed epossidiche del primo a discapito del secondo. Come già suggerito in precedenza dalle evidenze riscontrate durante la caratterizzazione termomeccanica di questi materiali, l'idrofilicità del GO ne garantisce una migliore dispersione nelle resine, sia tramite THF che direttamente nell'indurente, e questo si riflette in un più intimo contatto dei foglietti di GO con i componenti della resina. Le simulazioni dimostrano che quando GO è disperso direttamente nella resina, la disponibilità dei suoi gruppi funzionali superficiali influenza maggiormente la reazione di reticolazione della resina accelerandola,^{6,7} mentre quando questi gruppi si presentano solvatati dall'indurente non sono in grado di svolgere un'azione di accelerazione della cura altrettanto efficiente. Nel caso di *R-vGO500+I* inoltre non si può escludere la possibilità che alcuni gruppi epossidici del prepolimero abbiano reagito con alcuni gruppi funzionali superficiali del GO creando ulteriori gruppi ossidrilici dall'apertura dell'eossido che sono noti avere effetto catalitico sulla reazione di cura. Il grafene invece, che non ha questi gruppi reattivi superficiali, ha invece un effetto di rallentamento sulla cinetica di reazione: la

ragione non è ancora ben chiara, ma si può ipotizzare un effetto barriera da parte dei piani di G che, quando la reazione raggiunge gradi di cura piuttosto avanzati, si somma alla presenza del fenomeno diffusivo dovuto alla reticolazione e ostacola l'incontro dei gruppi funzionali che ancora devono reagire.

Quest'ultimo comportamento è molto positivo nell'ottica della produzione di parti ad elevato spessore, dove il fenomeno del sovrariscaldamento è visto come altamente negativo perché produce differenze locali di temperatura che inducono disomogeneità nel materiale.

4. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono stati prodotti nanocompositi polimerici contenenti grafene (G) o ossido di grafene (GO) (250ppm e 500ppm) a partire dalla formulazione commerciale di una resina epossidica utilizzata come matrice di compositi in carbonio.

I nanocompositi mostrano in generale un innalzamento della temperatura di transizione vetrosa rispetto alla resina bianca non contenente G e GO e mantengono inalterata la temperatura di soglia per la degradazione termoossidativa.

La presenza di nanocariche (G o GO) induce un netto miglioramento delle proprietà meccaniche a rottura delle resine, soprattutto in termini di resistenza e allungamento a rottura.

Gli effetti migliorativi più consistenti sono stati ottenuti per aggiunta di GO, il quale, data la presenza di gruppi funzionali superficiali, riesce ad interagire maggiormente con la matrice epossidica in cui è disperso. Le prestazioni di rinforzo del grafene, benché comunque notevolmente migliori di quelle della resina bianca, non sono invece all'altezza di quelle del GO poiché probabilmente risentono della scarsa affinità rispetto ai mezzi in cui G è stato inizialmente disperso (indurente e THF) che non rappresentano il tramite ottimale per veicolare i foglietti all'interno della resina. Comunque in generale sia G che GO, indipendentemente dalla modalità in cui vengono addizionati alla resina, ne aumentano la tenacità; poiché i foglietti ostacolano la propagazione della frattura. In altre parole, i nanocompositi mantengono la stessa rigidità della resina tal quale, ma presentano un comportamento più plastico a rottura, e presentano quindi un maggior allungamento a rottura.

Viste le proprietà notevoli raggiunte, al fine di poter valutare il comportamento di questi materiali nella produzione di compositi rinforzati in fibra di carbonio sono state effettuate le simulazioni del ciclo di curing per le varie composizioni per un ipotetico oggetto prodotto tramite tecnologia RTM (Resin Transfer Moulding) a partire da uno studio dettagliato delle cinetiche di polimerizzazione. Le simulazioni mostrano che GO non modifica eccessivamente la cinetica del processo di cura, se non accelerandolo leggermente. L'aggiunta di grafene invece abbatte quasi totalmente il fenomeno di sovrariscaldamento esotermico iniziale, rendendo il processo produttivo molto più controllato e omogeneo e quindi decisamente più adatto alla produzione di parti ad elevato spessore, dove il problema dell'accumulo di calore può portare a difetti non

trascurabili nel manufatto finale.

Concludendo quindi, sia G che GO, benché aggiunti in quantità decisamente basse (250 e 500ppm), modificano sostanzialmente le proprietà di una resina epossidica commerciale. Il metodo di dispersione di queste cariche ha anch'esso un impatto sulle proprietà finali del materiale.

In prospettiva risulta interessante valutare metodologie di dispersione delle nanocariche che valorizzino l'effetto di rinforzo del grafene, in modo tale da valutare se le prestazioni di quest'ultimo possano raggiungere quelle osservate per il GO, con l'ulteriore vantaggio di una cinetica che elimina il fenomeno del sovrariscaldamento.

5. PARTE SPERIMENTALE

5.1 Reagenti e materiali

I componenti della resina epossidica, prepolimero EC157 (R) e indurente W61 (I), sono stati gentilmente forniti da ELANTAS Italia s.r.l. e preparati seguendo le informazioni riportate sulla scheda tecnica fornita dall'azienda. Il Grafene (G) e l' Ossido di Grafene (GO) sono stati gentilmente offerti dalla ditta Ambrogi s.a.s (Casalecchio di Reno, BO).

Il Tetraidrofurano (THF) (Aldrich), è stato utilizzato senza ulteriori purificazioni.

Lo stampo in alluminio utilizzato per la cottura delle resine è stato progettato e costruito in collaborazione con RI-BA Composites s.r.l. La stessa RI-BA Composites s.r.l. ha gentilmente fornito anche l'agente distaccante, Chemlease PMR90, con cui rivestire lo stampo.

Per la preparazione dei provini per prove di trazione in modalità sforzo/deformazione è stato utilizzato l'adesivo strutturale Scotch Weld 9323 B/A della 3M.

5.2 Strumenti di caratterizzazione

Per la caratterizzazione dei foglietti di grafene e di ossido di grafene è stato utilizzato un microscopio a forza atomica AFM NTEGRA della NT-MDT in modalità semicontact.

Le analisi termogravimetriche (TGA) sono state effettuate con una termobilancia Rheometric Scientific modello STA+1500 da 25°C a 700°C alla velocità di riscaldamento di 20°C/min in atmosfera di aria.

Le analisi calorimetriche sono state condotte con un calorimetro differenziale a scansione modulato TA Instruments Q2000 collegato al sistema di raffreddamento RCS. I campioni di resine curate (ca. 5mg) sono stati riscaldati due volte da 0 a 200°C in atmosfera d'azoto ad una velocità di 20°C/min, con un raffreddamento intermedio eseguito alla velocità di 20°C/min.

Lo studio della cinetica di reazione è stato effettuato nello stesso calorimetro in condizioni isoterme. Le formulazioni dei campioni (5-10mg) sono stati preparati contemporaneamente utilizzando portacampioni con chiusura ermetica, e mantenuti in freezer a -4°C fino al loro impiego per l'analisi DSC. I campioni sono stati inseriti nella fornace preriscaldata alla temperatura desiderata T_{iso} ($T_{iso}=40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120^{\circ}\text{C}$) e mantenuti in isoterma per tempi differenti, da 30' per le temperature più alte fino a 720' per quelle più basse. Successivamente il campione è stato raffreddato a 0°C e poi riscaldato nuovamente fino a 200°C ad una velocità di 20°C/min.

Lo studio delle proprietà termomeccaniche è stato effettuato mediante analisi dinamico meccanica (DMA) con lo strumento Perkin Elmer DMA7 in modalità *three point bending*. Per quanto riguarda le condizioni di analisi, è stato impostato uno sforzo statico di $1 \cdot 10^6$ Pa ed uno sforzo dinamico di $8 \cdot 10^5$ Pa, una frequenza di oscillazione della sollecitazione pari a 1Hz ed un'ampiezza massima di oscillazione di 10 μm . Le dimensioni medie del provino sono $X=15\text{mm}$, $Y \approx 5\text{mm}$ e $Z \approx 2\text{mm}$. L'analisi è stata condotta in scansione di temperatura, con una velocità di riscaldamento di 3°C/min, da -130°C a +150°C, previo raffreddamento della fornace con bagno di azoto liquido.

Le prove meccaniche di trazione in modalità sforzo/deformazione sono state effettuate a temperatura ambiente (circa 20°C) mediante un dinamometro Remet TC 10 equipaggiato con cella di carico da 10kN. I provini sono stati preparati incollando, con adesivo strutturale epossidico bicomponente, il campione ottenuto nello stampo di alluminio a dei pezzetti di HDPE allo scopo di estendere l'area di aggraffaggio ed evitare che il

morsetto insistesse direttamente sul materiale epossidico provocando delle cricche che avrebbero inficiato la misura. Nella preparazione di tali campioni è stato considerato, in accordo con la norma ASTM D638, un tratto utile di trazione di almeno 2,5 cm. Il provino così preparato viene montato, previo azzeramento del carico, avendo cura che il carico letto al termine dell'operazione di serraggio dei morsetti non sia di molto diverso dallo 0 al fine di evitare tensioni iniziali. Le misure sono state condotte con velocità di trazione di 5mm/min, in accordo con la norma ASTM D638 per provini di questa forma e dimensione.

La morfologia delle superfici ottenute dalla frattura dei campioni analizzati in modalità sforzo/deformazione sono state osservate al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) ZEISS modello EVO 50 EP in modalità "Environmental" alla pressione di ≈ 100 Pa dentro la camera.

La simulazione del ciclo di curing è stata effettuata utilizzando il software PaN-RTMTM 2010.

5.3 Preparazione dei campioni

5.3.1 Preparazione dispersioni di Grafene ed Ossido di Grafene in THF (vG e vGO)

Una quantità di G o GO è stata pesata con accuratezza in un contenitore richiudibile con tappo a vite. Nello stesso contenitore è stato aggiunto un volume di THF tale che si ottenga una sospensione a concentrazione nota e pari a circa 3mg/ml (**Tabella 9**).

Tabella 9. Composizione dei campioni vG e vGO

G/GO	mg pesati	ml di THF	Concentrazione [mg/ml]	Sonicazione	Agitazione
G	64,00	20,00	3,20	2 giorni	3 settimane
GO	97,00	32,33	3,00	2 giorni	3 settimane

Dopo un primo mescolamento mediante agitazione magnetica, la sospensione è stata sonicata a 37kHz a temperatura ambiente. Tale sospensione è mantenuta in agitazione, alternando fasi di sonicazione e agitazione magnetica per 2 settimane. Nel caso del GO, la dispersione in THF appare perfettamente stabile, mentre nel caso del G la dispersione tende a depositare un residuo solido.

I foglietti di G e GO dispersi in THF sono stati caratterizzati tramite AFM prima dell'utilizzo.

5.3.2 Preparazione dispersioni di vG e vGO nella resina R (R-vG e R-vGO)

In un pallone da 100ml vengono pesati 20g di R. A questi si aggiunge un'aliquota opportuna della soluzione di vG o di vGO , affinché il quantitativo massimo di G e GO nella dispersione finale sia pari allo 0,05% in peso rispetto alla composizione della resina reticolata [EC157+W61], come riportato in (**Tabella 10**).

Tabella 10. Composizione dei campioni R-vG e R-vGO

Sigla	g di R	ml di vG/vGO	Concentrazione ottenuta G/GO [mg/g]
R-vG	20,001	3,656	0,603
R-vGO	20,000	3,900	0,596

La miscela è mantenuta per un'ora sotto agitazione magnetica, quindi si allontana il solvente al rotavapor. Successivamente, la rimanente quantità di solvente è stata rimossa mediante pompa da alto vuoto, mantenendo l'agitazione magnetica. Nel momento in cui non si osserva più la formazione di bolle sulla superficie della dispersione è possibile utilizzare quest'ultima per la preparazione della resina finale.

5.3.3 Preparazione dispersioni di G e GO nell'indurente I (I-G e I-GO)

Sono state preparate anche le dispersioni di G e di GO nell'indurente I, pesando in un bocchettino di vetro da 10ml, mediante bilancia analitica, un quantitativo di G e GO di circa 33mg. Successivamente sono stati prelevati e aggiunti con una pipetta tarata 10ml di indurente. In **Tabella 11** sono riportate le pesate di G e GO ed i rispettivi prelievi di indurente. Chiuso il bocchettino di vetro con un tappo, la dispersione è stata innanzitutto agitata con ancoretta magnetica per un giorno e successivamente sonicata per garantire l'omogeneità della stessa.

Tabella 11. Composizione dei campioni I-G e I-GO

G/GO	mg G/GO pesati	ml di I	Concentrazione G/GO (mg/ml)	ottenuta	Sonicazione	Stirring
I-G	33,00	10,00	3,30		3 ore	1 giorno
I-GO	33,80	10,00	3,38		3 ore	1 giorno

Queste dispersioni sono state utilizzate per la preparazione delle resine finali.

5.3.4 Preparazione resine finali

Resine con Grafene ed Ossido di Grafene veicolati tramite THF (R-vG+I e R-vGO+I)

Tutti i componenti utilizzati per la preparazione dei nanocompositi, R-vG, RvGO, R e I, prima del loro utilizzo, sono stati essiccati sotto vuoto per 24h. In un contenitore di vetro del volume di 5ml o 10 ml, viene pesata la quantità di resina desiderata R-vG oppure R-vGO e, nel caso sia necessario diluire la concentrazione di additivo G o GO, si aggiunge R tal quale in quantità opportune, come riportato in **Tabella 12**. Nota la quantità di resina viene calcolato l'effettivo volume di indurente necessario secondo scheda tecnica, e aggiunto tramite micropipetta calibrata. Nello stesso modo è sempre preparato anche un campione bianco di riferimento non contenente G o GO. In **Tabella 12** sono riportate le composizioni effettive dei campioni preparati in questo modo.

Tabella 12. Formulazione delle resine R-vG + I e R-vGO + I a diverso contenuto di G/GO

Sigla	EC157 (g)	R-vGO (g)	R-vG (g)	W61 (ml)	w% di G/GO nella resina finale
R + I	4,001	0	0	0,723	0
R-vGO500 + I	0	3,050	0	0,551	0,051
R-vGO375 + I	0,760	2,250	0	0,543	0,0376
R-vGO250 + I	1,530	1,540	0	0,554	0,0255
R-vGO125 + I	2,260	0,770	0	0,548	0,0126
R-vG500 + I	0	0	6,030	1,090	0,050
R-vG250 + I	3,010	0	3,030	1,900	0,0252

La formulazione viene mescolata manualmente per circa un minuto per cercare di rendere omogenea la dispersione dell'indurente nel prepolimero. Si procede quindi a colare la resina all'interno dello stampo d'alluminio, precedentemente preparato mediante l'applicazione di un agente distaccante. Lo stampo è quindi posto in muffola e sottoposto al seguente ciclo termico consigliato da scheda tecnica:

- ▲ 24h isoterma a 40°C;
- ▲ la temperatura aumenta fino a 120°C in un periodo di 8h;
- ▲ 6h isoterma a 120°C.

Resine con Grafene ed Ossido di Grafene dispersi direttamente nell'indurente I (R+I-G e R+I-GO)

Tutti i componenti utilizzati per la preparazione dei nanocompositi, R, I-G, I-GO e I, prima del loro utilizzo, sono stati essiccati sotto vuoto per 24h. In un contenitore di vetro del volume di 5ml o 10 ml, viene pesata la quantità di resina desiderata R. Nota la quantità di resina viene calcolato l'effettivo volume di indurente necessario secondo scheda tecnica, e che viene dispensato tramite micropipetta calibrata. Viene perciò aggiunto I-G oppure I-GO nelle quantità desiderate, ed eventualmente I tal quale per effettuare le diluizioni come riportato in **Tabella13**.

Nello stesso modo è sempre preparato anche un campione bianco di riferimento non contenente G o GO.

Tabella 13. Formulazione delle resine R + I-G e R + I-GO a diverso contenuto di G/GO

Sigla	R (g)	I (ml)	I-G (ml)	I-GO (ml)	w% di G/GO nella resina finale
R + I	4,012	0,725	0	0	0
R + I-G500	6,023	0	1,087	0	0,0502
R + I-G250	6,005	0,542	0,542	0	0,0250
R + I-GO500	6,014	0	0	1,086	0,0501
R + I-GO250	6,013	0,543	0	0,543	0,0251

La formulazione viene mescolata manualmente per circa un minuto per cercare di rendere omogenea la dispersione dell'indurente nel prepolimero. Si procede quindi a colare la resina all'interno dello stampo d'alluminio, precedentemente preparato mediante l'applicazione di un agente distaccante. Lo stampo è quindi posto in muffola e sottoposto al seguente ciclo termico consigliato da scheda tecnica:

- ⤴ 24h isoterma a 40°C;
- ⤴ la temperatura aumenta fino a 120°C in un periodo di 8h;
- ⤴ 6h isoterma a 120°C.

Reference List

- (1) Chawla, K. K. *Composite materials science and engineering*; Springer: 1998.
- (2) Lee, H.; Neville, K. *Handbook of epoxy resins*; McGraw Hill: New York, 1982.
- (3) Shechter, L.; Wynstra, J.; Kurkijy, R. P. *Industrial & Engineering Chemistry* **1956**, 48, 94-97.
- (4) Cole, K. C.; Hechler, J. J.; Noel, D. *Macromolecules* **1991**, 24, 3098-3110.
- (5) Horie, K.; Hiura, H.; Sawada, M.; Mita, I.; Kambe, H. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1970**, 8, 1357-1372.
- (6) Opalicki, M.; Kenny, J. M.; Nicolais, L. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 61, 1025-1037.
- (7) Barton, J. *Advances in Polymer Science* **1985**, 72, 111-154.
- (8) Alzina, C.; Sbirrazzuoli, N.; Mija, A. *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 114, 12480-12487.
- (9) Hsiao, K. T.; Little, R.; Restrepo, O.; Minaie, B. *Composites Part A* **2006**, 37, 925-933.
- (10) Li, J.; Joshi, S. C.; Lam, Y. C. *Composites Science and Technology* **2002**, 62, 457-467.
- (11) Bogetti, T. A.; Gillespie, J. W. *Journal of Composite Materials* **1991**, 25, 239-273.
- (12) Sourour, S.; Kamal, M. R. *Thermochimica Acta* **1976**, 14, 41-59.
- (13) Perrin, F. X.; Nguyen, T. M. H.; Vernet, J. L. *European Polymer Journal* **2007**, 43, 5107-5120.
- (14) Lopez, L. M.; Cosgrove, A. B.; Hernandez-Ortiz, J. P.; Osswald, T. A. *Polymer Engineering & Science* **2007**, 47, 675-683.
- (15) Vyazovkin, S.; Burnham, A. K.; Criado, J. M.; Pérez-Maqueda, L. A.; Popescu, C.; Sbirrazzuoli, N. *Thermochimica Acta* **2011**, 520, 1-19.
- (16) Bacon, R.; Moses, C. T. *High Performance Polymers: Their Origin and Development*; Springer: 1987, pp 341-353.
- (17) Gupta, V. B.; Kothari, V. K. *Manufactured Fibre Technology*; Springer Netherlands: 1997; pp 1-13.
- (18) Frank, E.; Hermanutz, F.; Buchmeiser, M. R. *Macromol.Mater.Eng.* **2012**, 297, 493-501.
- (19) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162-163.

- (20) P.K. Mallick *Author*; CRC Press: 2007.
- (21) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, 102, 10451-10453.
- (22) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, 306, 666-669.
- (23) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 228-240.
- (24) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nature Materials* **2007**, 6, 183-191.
- (25) Kim, H.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **2012**, 43, 6515-6530.
- (26) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, 321, 385-388.
- (27) Li, D.; Muller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. *Nature Nanotechnology* **2008**, 3, 101-105.
- (28) Land, T. A.; Michely, T.; Behm, R. J.; Hemminger, J. C.; Comsa, G. *Surface Science* **1992**, 264, 261-270.
- (29) Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J. H.; Kim, P.; Choi, J. Y.; Hong, B. H. *Nature* **2009**, 457, 706-710.
- (30) Sinitskii, A.; Dimiev, A.; Kosynkin, D. V.; Tour, J. M. *ACS Nano* **2010**, 4, 5405-5413.
- (31) Brodie, B. C. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1859**, 149, 249-259.
- (32) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. B. T.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2007**, 45, 1558-1565.
- (33) Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. *Nature Chemistry* **2009**, 1, 403-408.
- (34) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. *Adv.Mater.* **2010**, 22, 3906-3924.
- (35) Lurf, A.; He, H.; Riedl, T.; Forster, M.; Klinowski, J. *Solid State Ionics* **1997**, 101ΓÇô103, Part 2, 857-862.
- (36) Zaman, I.; Kuan, H. C.; Dai, J.; Kawashima, N.; Michelmore, A.; Sovi, A.; Dong, S.; Luong, L.; Ma, J. *Nanoscale* **2012**, 4, 4578-4586.
- (37) Compton, O. C.; Nguyen, S. B. T. *Small* **2010**, 6, 711-723.
- (38) Jeong, H. Y.; Kim, J. Y.; Kim, J. W.; Hwang, J. O.; Kim, J. E.; Lee, J. Y.; Yoon, T. H.; Cho, B. J.; Kim, S. O.; Ruoff, R. S.; Choi, S. Y. *Nano Letters* **2010**, 10, 4381-4386.

- (39) Gómez-Navarro, C.; Burghard, M.; Kern, K. *Nano Letters* **2008**, 8, 2045-2049.
- (40) Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Polymer* **2011**, 52, 5-25.
- (41) Dmitriev, O.; Mischenko, S. *Advances in Composite Materials - Ecodesign and Analysis*; InTech: 2011, pp 141-160.
- (42) Secord, T. W.; Mantell, S. C.; Stelson, K. A. *Journal of Manufacturing Science and Engineering* **2011**, 133, 011005.
- (43) Antonucci, V.; Giordano, M.; Hsiao, K. T.; Advani, S. G. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2002**, 45, 1675-1684.
- (44) Radford, D. W. *Journal of Composites Technology & Research* **1993**, 15, 290-296.
- (45) Shan, F. L.; Gu, Y. Z.; Li, M.; Liu, Y. N.; Zhang, Z. G. *Polym.Compos.* **2013**, 34, 41-50.
- (46) Si, Y.; Samulski, E. T. *Nano Letters* **2008**, 8, 1679-1682.
- (47) McCrum, N. G.; Read, B. E.; Williams, G. *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*; John Wiley & Sons, Inc.: London, 1991.
- (48) Kamal, M. R.; Sourour, S. *Polymer Engineering & Science* **1973**, 13, 59-64.
- (49) Villière, M.; Lecointe, D.; Sobotka, V.; Boyard, N.; Delaunay, D. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2013**, 46, 60-68.

Ringraziamenti

Ringrazio sentitamente i miei genitori e tutti coloro che mi hanno permesso di raggiungere questo traguardo importante. In particolar modo ringrazio il professor Loris Giorgini e la dottoressa Laura Mazzocchetti che mi hanno insegnato molto e mi hanno dato la possibilità di realizzare questo lavoro. Ringrazio inoltre i professori Tiziana Benelli, Daniele Caretti, Elisabetta Salatelli e Massimiliano Lanzi. Ringrazio ELANTAS s.r.l. e RIBA Composites s.r.l. e il CNR di Bologna per aver fornito i materiali, ed in particolar modo ringrazio Simone Ligi, Enrico Dolcini, Ezequiel Poodts e Fabrizio Tarterini.

Allegato 1

IT

Product Information

Elan-tech®

EC 157/W 61

100:17

Sales office South Europe:

ELANTAS Italia S.r.l.

Strada Antolini n° 1 loc. Lemignano

43044 Collecchio (PR)

Italy

Tel +39 0521 304711

Fax +39 0521 804410

EEMEurope.ELANTAS@altana.com

www.elantas.com

Sales office North Europe:

ELANTAS Beck GmbH

Grossmannstr. 105

20539 Hamburg

Germany

Tel +49 40 78946 0

Fax +49 40 78946 349

info.elantas.beck@altana.com

www.elantas.com

Resina
EC 157

Indurente
W 61

Rapporto in peso
100:17

Applicazioni: Manufatti compositi ad alte prestazioni di medio-grandi dimensioni. Realizzazione di parti strutturali di imbarcazioni ed articoli sportivi.

Metodo di utilizzo: Miscelazione manuale o miscelazione meccanica con macchine miscelatrici/dosatrici. Impregnazione manuale con la tecnica della infusione o infusione sotto vuoto (SCRIMP) di tessuti di vetro, carbonio, fibra aramidica. Indurimento a TA (al di sopra dei 25°C) ma si richiede post indurimento a caldo per sformatura del pezzo.

Descrizione: Sistema epossidico bicomponente non caricato. Lungo tempo di utilizzo. Bassa viscosità. Esente da solventi. Buona resistenza termica. Il sistema indurito a T.A. si presenta fragile e necessita del primo indurimento a 40°C prima di procedere alla sformatura del modello.

CARATTERISTICHE TIPICHE DEL SISTEMA

Resina

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

Indurente

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

Dati di lavorazione

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

EC 157/W 61

CARATTERISTICHE TIPICHE DEL SISTEMA FINALE

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

Densita' 25°C	IO-10-54 (ASTM D 792)	g/ml	1,07	1,11
Durezza 25°C	IO-10-58 (ASTM D 2240)	Shore D/15	90	94
Transizione vetrosa (Tg) 6 hrs at 60°C Ciclo consigliato	IO-10-69 (ASTM D 3418)	°C	84	90
		°C	114	120
Tg massima	IO-10-69 (ASTM D 3418)	°C	126	132
Assorbimento d'acqua (24hTA)	IO-10-70 (ASTM D 570)	%	0,05	0,10
Assorbimento d'acqua (2h 100° C)	IO-10-70 (ASTM D 570)	%	0,45	0,55
Resistenza a flessione	IO-10-66 (ASTM D 790)	MN/m ²	110	120
Deformazione massima	IO-10-66 (ASTM D 790)	%	5,5	8,5
Deformazione a rottura	IO-10-66 (ASTM D 790)	%	6,5	11,0
Modulo di elasticita' a flessione	IO-10-66 (ASTM D 790)	MN/m ²	2.600	3.000
Resistenza a trazione	IO-10-63 (ASTM D 638)	MN/m ²	70	80
Allungamento a rottura	IO-10-63 (ASTM D 638)	%	5,0	7,5

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

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

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

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

(**) il segno di parentesi indica la facoltatività

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

EC 157/W 61

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

data di emissione
revisione n° 00

Marzo

2011

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