

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Sistema di riparazione in materiale composito per tubazioni di acqua potabile**

Caratterizzazione dei materiali e ottimizzazione dei sistemi di incollaggio



**Politecnico  
di Torino**



**Relatore:**

Prof. Marco Sangermano

**Tutor aziendali CoRe:**

Eugenio Fossat

Dott.ssa Miriam Colli

**Candidata:**

Alessandra Quero

Ottobre 2022





# Indice

INTRODUZIONE .....	7
1. ADESIVI E ADESIONE .....	9
1.1 Adesivi e giunti incollati .....	9
1.2 Scelta dell'adesivo .....	13
1.2.1 Composizione delle formulazioni .....	13
1.2.2 Classificazione degli adesivi .....	14
1.3 Teorie dell'adesione e preparazione delle superfici .....	24
1.3.1 Teorie dell'adesione .....	24
1.3.2 Preparazione delle superfici .....	32
1.4 Configurazione del giunto .....	35
1.5 Incollaggio di materiali compositi .....	36
2. KIT PATCH MADFLEX .....	38
2.1 Introduzione al problema .....	38
2.2 Kit Patch MadFlex .....	39
3. MATERIALI .....	42
3.1 MadFlex .....	42
3.2 Pasta epossidica bicomponente .....	44
3.3 Biadesivo in schiuma acrilica .....	46
3.4 Biadesivo transfer tape .....	46
4. METODI E STRUMENTAZIONE .....	47
4.1 Prova di tenuta idraulica .....	47
4.2 Prova di peeling pre-invecchiamento .....	50
4.2.1 Preparazione dei provini T-Peel test .....	50
4.2.2 Esecuzione del T-Peel test .....	52
4.2.3 Preparazione dei provini ISO 21809-1 .....	53
4.2.4 Esecuzione prova di peeling ISO 21809-1 .....	54
4.3 Prove di invecchiamento .....	55

4.3.1 Invecchiamento in camera salina .....	56
4.3.2 Invecchiamento termico in camera climatica .....	58
4.4 Prova di peeling post-invecchiamento .....	61
4.5 Prova di migrazione globale .....	62
5. RISULTATI OTTENUTI .....	64
5.1 Prova di peeling pre-invecchiamento .....	64
5.2 Prove di invecchiamento .....	70
5.3 Prova di peeling post-invecchiamento .....	70
5.4 Prova di migrazione globale .....	75
CONCLUSIONE .....	80
BIBLIOGRAFIA .....	82



# INTRODUZIONE

L'acqua dolce è una risorsa vitale e limitata indispensabile sia per l'ambiente che per la vita dell'uomo, e l'Italia risulta essere fra i Paesi UE che ne fa più largo uso: nel rapporto Istat 2022, l'Italia emerge come il Paese Ue che preleva più acqua potabile, pari a 370 litri per abitante al giorno.

Purtroppo, molta di quest'acqua viene dispersa durante il trasporto, prima di raggiungere i rubinetti delle abitazioni dei cittadini, molto spesso a causa di impianti di distribuzione obsoleti e delle frequenti rotture degli stessi. Concentrandosi sulla perdita finale, cioè la percentuale di acqua potabile dispersa sul totale del volume immesso nelle reti di distribuzione, in Italia nel 2020 ammonta al 36,2% del totale, con una perdita giornaliera per km di rete pari a 41 metri cubi. [1]

Lo scopo di questa tesi, sviluppata in collaborazione con Composite Research S.r.l., è adattare un kit di riparazione in materiale composito, inizialmente brevettato e ideato per le tubazioni del gas metano, a quelle dell'acqua potabile.

Nel primo capitolo verrà presentata una panoramica generale atta a descrivere i concetti di adesione e, in secondo luogo di adesivi. Verranno descritte le varie tipologie di adesivi e le principali teorie dell'adesione, nonché le tecniche per l'opportuna preparazione delle superfici e le possibili configurazioni dei giunti. A conclusione del primo capitolo, verrà presentata una breve panoramica dei materiali compositi e sull'incollaggio di questi, evidenziando le caratteristiche e le principali criticità. Il secondo capitolo sarà dedicato alla presentazione del problema delle dispersioni all'interno dei sistemi di distribuzione e alla soluzione individuata da Composite Research S.r.l. per ridurre ed eliminare tali problematiche, attraverso l'impiego del composito MadFlex. In particolare, verrà presentato e descritto il Kit Patch MadFlex, inizialmente concepito per adattarsi alle basse (0,04 bar – 0,5 bar) e medie (1 bar) pressioni dei sistemi di condutture del gas metano: questo è stato rivisto ponendo particolare attenzione agli incollaggi necessari al funzionamento del kit stesso, in contatto con l'acqua potabile. Nel terzo capitolo verranno presentati i materiali costituenti il kit, mentre nel quarto capitolo saranno descritti i metodi utilizzati per la caratterizzazione di questi ultimi. I test effettuati prevedono di verificare il comportamento dei materiali a più alte pressioni attraverso prove di tenuta in pressione e tenuta idraulica. Successivamente, sono stati svolti una serie di prove su un set di adesivi opportunamente selezionati, atti a verificarne la resistenza e l'adesione sui diversi materiali costituenti le tubature, quali PE, acciaio zincato e acciaio bitumato. Inoltre, sono state eseguite prove di peeling prima e dopo i test di invecchiamento in camera climatica e in camera

salina. Nel passaggio finale, è stato eseguito un test di migrazione globale sulle paste epossidiche bicomponenti a diretto contatto con l'acqua potabile, in quanto costituenti il primo strato della riparazione, al fine di verificare l'eventuale rilascio di sostanze nocive all'interno dell'acqua potabile.



# Capitolo 1

## Adesivi e adesione

### 1.1 Adesivi e giunti incollati

La creazione di un giunto incollato si ottiene attraverso l'utilizzo di un adesivo: "sostanza non-metallica in grado di congiungere due substrati mediante incollaggio superficiale (adesione), e in modo tale che il legame possieda una adeguata resistenza interna (coesione)" (UNI EN 923: 2016 Adesivi – Termini e definizioni) [2] .

Il concetto di adesione trova diverse definizioni, una delle quali è stata proposta da Wu e ripresa da Ebnesajjad e Arthur [3]:

"L'adesione fa riferimento allo stato in cui due corpi dissimili vengono tenuti insieme grazie ad un intimo contatto interfacciale, affinché la forza meccanica possa essere trasferita attraverso l'interfaccia. La natura delle forze interfacciali che mantengono unite le due fasi può essere molteplice: esse possono essere forze di tipo Van der Waals, elettrostatiche, o veri e propri legami chimici, covalenti primari o ionici. La resistenza meccanica del sistema è quindi determinata non solo da tali forze interfacciali, ma anche dalle proprietà meccaniche della zona di interfaccia e delle due fasi bulk poste a contatto". In Tabella 1 sono riassunte le tipologie di forze interfacciali, le rispettive lunghezze d'azione ed energie [3].

Tipologia di forza interfacciale	Lunghezza [nm]	Energia [kJ/mol]
Van der Waals	0,4 – 0,5	2 -15
Elettrostatica	0,2	20 – 30
Legame covalente primario	0,1 – 0,2	150 – 9500
Legame ionico	0,2 – 0,3	400 – 800

Tabella 1. Tipologie di forze interfacciali, lunghezze d'azione ed energie.

Unitamente al concetto di adesione, è necessario definire i seguenti termini [4]:

- *coesione*: fa riferimento all'azione di attrazione tra molecole di tipo uguale, dovuta ad interazioni di tipo elettrostatico.
- *aderendo*, solido a cui l'adesivo aderisce.
- *interfase*, volume di materiale in cui le proprietà di una sostanza cambiano gradualmente verso le proprietà dell'altra. È possibile osservare fenomeni di diffusione, in particolare dall'adesivo verso l'aderendo.
- *interfaccia*, piano di contatto tra la superficie di un materiale e la superficie dell'altro. All'aumentare dei punti di contatto tra le superficie o del ricoprimento da parte dell'adesivo l'interfaccia viene migliorata, e, di conseguenza, risulta più performante per l'incollaggio.
- *overlap*, zona di sovrapposizione degli aderendi in cui è presente l'adesivo.

In Figura 1 è possibile osservare la differenza tra le forze di adesione e le forze di coesione [4]:

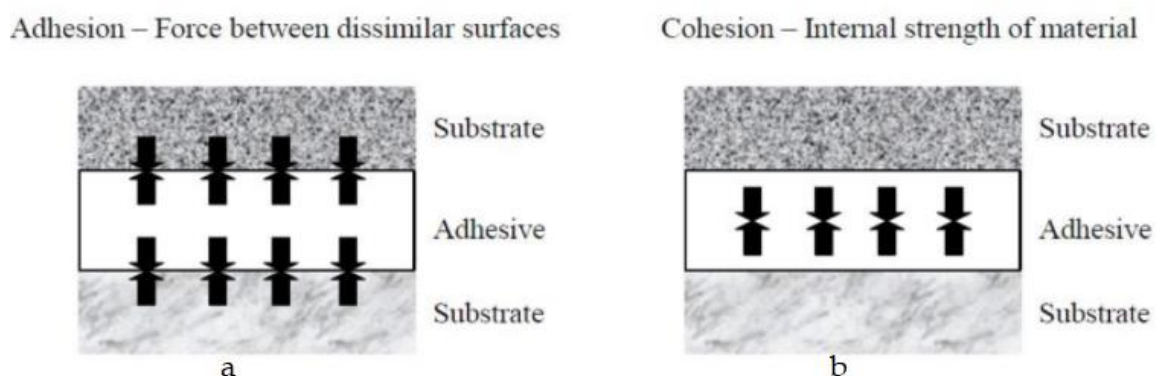


Figura 1. a) Adesione - forza tra materiali dissimili. b) Coesione - forza interna al materiale

Queste forze si sviluppano quando i due substrati sono posti in contatto mediante l'applicazione dell'adesivo, ed è quindi necessario un lavoro meccanico per separarli.

Si parla di *frattura coesiva* quando i legami tra adesivo e substrato sono più forti dei legami interni all'adesivo stesso. Conseguentemente, uno strato di adesivo rimane adeso al substrato dopo la frattura del giunto. Si parla di "frattura adesiva" nel caso in cui si sperimenta una rottura dei legami interfacciali tra l'adesivo e l'aderendo. In Figura 2 sono riassunti i due possibili metodi di frattura [4].

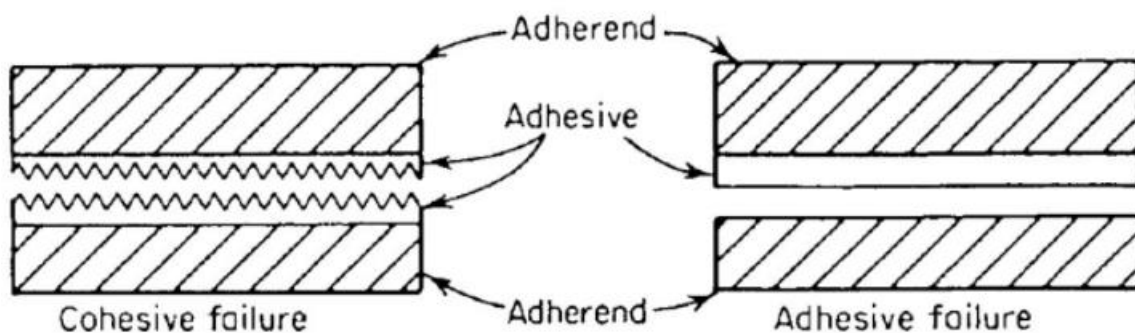


Figura 2. Frattura coesiva e adesiva del giunto incollato.

Le proprietà coesive dipendono dalla composizione chimica del materiale, dalla presenza di sistemi di rinforzo e filler e dalla densità di reticolazione. Le proprietà adesive invece sono determinate dalla composizione chimica superficiale dell'adesivo e dalla sua compatibilità con il substrato.

La funzione principale di un adesivo è quindi quella di unire due substrati [3]: ciò può essere ottenuto trasmettendo efficacemente gli sforzi da un materiale all'altro, in modo da distribuire tali sforzi in maniera più uniforme rispetto a ciò che accade in una giunzione meccanica. Infatti, l'area di incollaggio più estesa permette di minimizzare la concentrazione delle tensioni, le quali vengono distribuite in modo omogeneo per tutto l'overlap. In molti casi un giunto incollato è in grado di eguagliare e anche superare le performance meccaniche del giunto convenzionale, con l'ulteriore vantaggio di costi minori e maggior leggerezza della struttura. Tuttavia, i giunti incollati possono divenire elementi critici durante la progettazione, in quanto è sufficiente un difetto nella

realizzazione, anche piccolo, per determinare un crollo imponente delle proprietà meccaniche. In Tabella 2 vengono riassunti i principali vantaggi e svantaggi dei giunti incollati rispetto a quelli meccanici tradizionali [4].

Vantaggi	Svantaggi
Tecnica di giunzione veloce ed economica	Stabilità al calore limitata
Distribuzione uniforme degli sforzi	Adesivi ad elevata resistenza sono spesso fragili
Possibilità di giuntare grandi substrati	Possibile alterazione delle proprietà in caso di utilizzo a lungo termine
Abilità di giuntare materiali dissimili	In molti casi è necessaria una accurata preparazione e pulizia delle superfici
Possibilità di giuntare aderendi molto sottili	Molto spesso i giunti devono essere fissati con opportuni dispositivi di bloccaggio
Giunti a tenuta di gas e liquidi	
Assenza crevice corrosion	Difficoltà nel disassemblare substrati giuntati
Assenza corrosione da contatto	
Buone proprietà di smorzamento	

Tabella 2. Principali vantaggi e svantaggi dei giunti incollati.

È quindi necessario focalizzare l'attenzione su quattro principali aspetti per poter realizzare un giunto adesivo efficiente:

- Scelta dell'adesivo
- Preparazione delle superfici
- Applicazione dell'adesivo
- Configurazione del giunto

## 1.2 Scelta dell'adesivo

### 1.2.1 Composizione delle formulazioni

Gli adesivi sono molto spesso costituiti da diversi componenti oltre ai materiali adesivi stessi, chiamati anche leganti. [3] Non tutti i componenti sono sempre presenti in ogni formulazione: ad esempio, non tutti gli adesivi contengono un solvente o un filler. Ci sono tuttavia degli elementi chiave che possono essere ritrovati negli adesivi commerciali:

1. **Legante o base adesiva:** è il principale componente della formulazione e ha il compito di formare il legame vero e proprio, in modo tale da tenere insieme i substrati.
2. **Indurente (per adesivi termoindurenti):** tale sostanza viene aggiunta alla formulazione in modo da promuoverne la reazione di reticolazione attraverso un'azione catalitica o di cross-linking. Gli adesivi bicomponenti solitamente sono costituiti da una base e da un indurente; una volta miscelati, la solidificazione dell'adesivo è promossa dalla reazione chimica tra gli elementi. Tuttavia, è possibile incorporare in piccole concentrazioni nella formulazione un catalizzatore, al fine di promuovere la reazione tra la base e l'indurente.
3. **Solvente:** esso è utilizzato in modo da ridurre la viscosità dell'adesivo e promuoverne la spalmabilità. Spesso è necessaria la combinazione di solventi diversi per ottenere le caratteristiche di processabilità richieste.
4. **Diluente:** è un liquido che viene aggiunto all'adesivo in modo da ridurre la concentrazione del legante. Inoltre, ha lo scopo di diminuire la viscosità e di modificare le condizioni di processo di alcuni adesivi. I diluenti reattivi non subiscono evaporazione, al contrario dei solventi: infatti, reagiscono con il legante durante il processo di reticolazione e vengono incorporati all'interno del prodotto finale.
5. **Filler:** sono sostanze relativamente neutre aggiunte alla formulazione in modo da migliorare le proprietà di lavorabilità, la resistenza e la durabilità, ma anche per ridurre i costi dei materiali utilizzati. Utilizzando il filler più appropriato, è possibile modificare ah hoc e in modo considerevole le proprietà dell'adesivo, quali l'espansione termica, la conducibilità termica ed elettrica, la contrazione e la resistenza termica.

6. **Rinforzi:** sono solitamente materiali sottili come un film plastico, un tessuto o carta, utilizzati per supportare la composizione adesiva.
7. **Altri additivi:** la formulazione può includere altri componenti, volti ad ottenere specifiche proprietà. Sono inclusi in questa categoria i plasticizzanti, acceleranti, inibitori, ritardanti, addensanti, antiossidanti e tensioattivi.

## 1.2.2 Classificazione degli adesivi

In letteratura, è possibile individuare diverse classificazioni degli adesivi, basate su proprietà differenti quali: il metodo di indurimento, l'origine, il comportamento alla temperatura, il comportamento meccanico. Una prima classificazione permette di distinguere due grandi famiglie: adesivi strutturali e adesivi non strutturali [4]. Questi ultimi presentano bassa resistenza e performance meccaniche, e sono generalmente usati come fissaggio temporaneo o per giuntare superfici deboli. Il termine adesivi strutturali è invece utilizzato per definire quella classe di adesivi la cui resistenza è cruciale per la buona riuscita del giunto: sono caratterizzati da una elevata resistenza al taglio e alle condizioni ambientali. Si dividono principalmente in due gruppi a seconda del comportamento alla temperatura:

- **Adesivi termoplastici**, rammolliscono ad alte temperature. I più comunemente usati sono le poliamidi, i sistemi vinilici e le gomme non vulcanizzate.
- **Adesivi termoindurenti**, solitamente non rammolliscono ad alta temperatura poiché, una volta solidificati, non possono essere rifusi. Conseguentemente, un giunto fratturato non può essere risanato mediante un riscaldamento. Gli adesivi termoindurenti sono a loro volta divisi in due categorie: resine fenoliche e resine epossidiche.

In aggiunta, è possibile classificare gli adesivi secondo la loro origine:

- **Adesivi naturali**, ottenuti da risorse naturali quali amido o colle animali.
- **Adesivi sintetici**, ottenuti dalla chimica degli idrocarburi.

La classificazione per comportamento meccanico prevede invece di distinguere:

- **Adesivi elastomerici**, quali materiali gommosi naturali o sintetici, e adesivi sigillanti. Sono caratterizzati da un allungamento a rottura superiore al 100%.
- **Adesivi rigidi**, dotati di elevata resistenza meccanica. Possono avere diversa natura chimica e possiedono un allungamento a rottura molto inferiore al 100%.

Infine, particolare attenzione ai fini della scelta dell'adesivo è da porsi nella classificazione per metodo di indurimento, fortemente legato alla natura chimica dell'adesivo. È possibile individuare due principali categorie di adesivi: adesivi che induriscono mediante reazione chimica e adesivi che induriscono senza reazione chimica.

In Figura 3 è rappresentato uno schema riassuntivo delle varie tipologie di adesivi.

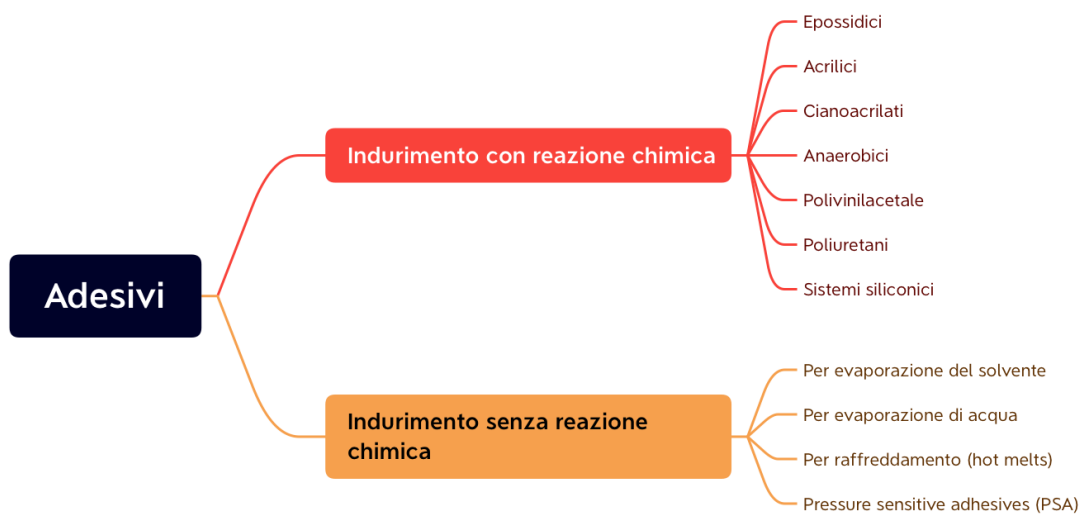


Figura 3. Schema riassuntivo delle varie tipologie di adesivi.

## Adesivi a indurimento con reazione chimica

- **Adesivi epossidici:** sono sistemi bicomponenti costituiti da resine epossidiche che vengono reticolate a temperatura ambiente da poliammine alifatiche (H<sub>2</sub>NRNH<sub>2</sub>). Se vengono impiegate ammine aromatiche è possibile ottenere adesivi dalle alte proprietà meccaniche che reticolano ad alta temperatura. Durante la fase iniziale di indurimento si perviene al 60% della resistenza totale del giunto, mentre successivamente la reticolazione viene terminata a caldo dai gruppi epossidici. Quelle più utilizzate si ottengono a partire dal bisfenolo-A e dall'epicloridrina. Le formule chimiche dei reagenti sono riportate in Figura 4 [5]:

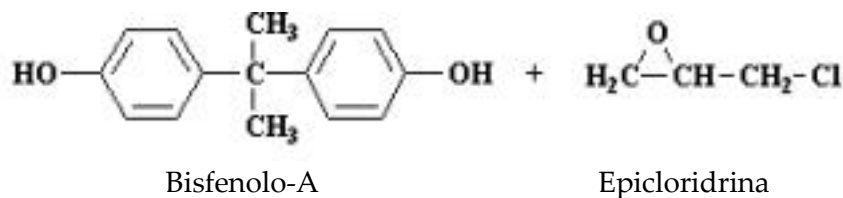


Figura 4. Strutture chimiche del Bisfenolo-A e dell'epicloridrina [5].

Dal momento che si tratta di polimeri termoindurenti, il polimero che si forma dai reagenti iniziali non è il prodotto finale ma un pre-polimero termoplastico a basso peso molecolare. Tale pre-polimero, opportunamente riscaldato, può essere lavorato nel suo stato liquido, e possiede dei gruppi altamente reattivi: essi sono costituiti da anelli con due atomi di carbonio e uno di ossigeno con un angolo di 60°, detti gruppi epossidici. In Figura 5 viene riportata la struttura chimica del pre-polimero.

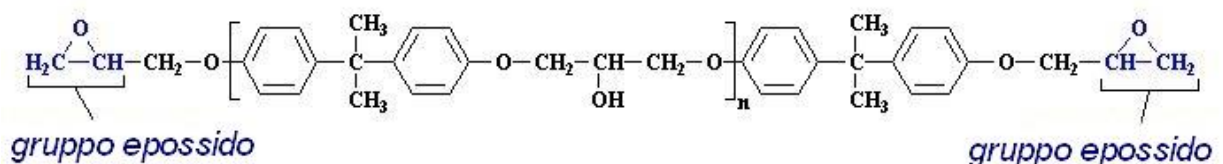


Figura 5. Struttura chimica del pre-polimero termoplastico [5].

Il polimero termoindurente finale è ottenuto attraverso la formazione di legami chimici tra le diverse catene che portano a una conseguente maggiore rigidità della struttura polimerica,



in modo da ottenere una struttura a reticolo tridimensionale. Tali legami trasversali contribuiscono positivamente alle proprietà meccaniche e alla formazione di gruppi ossidrilici che garantiscono una certa polarità favorendo l'adesione su superfici metalliche o ceramiche. In Figura 6 è riportata la reazione di reticolazione con una diammina.

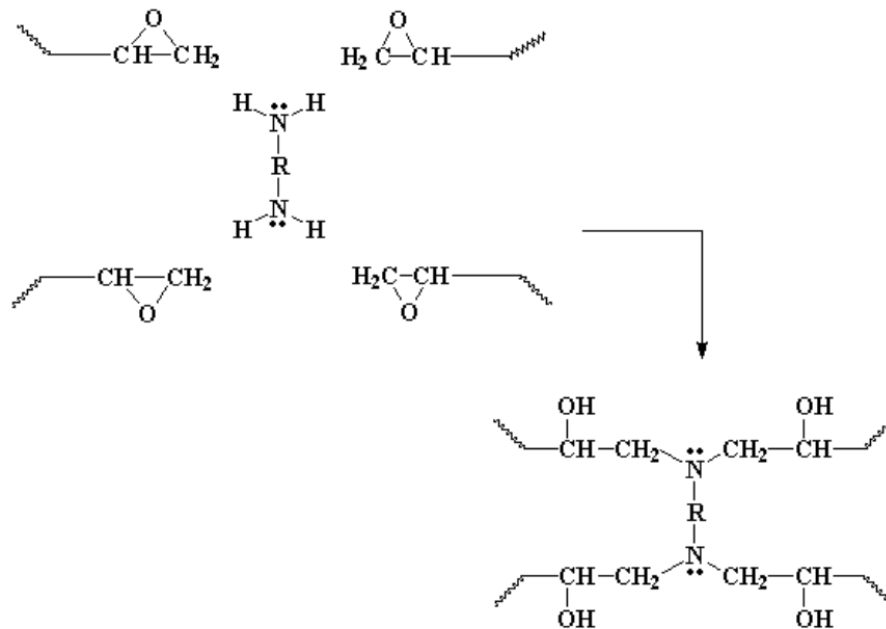


Figura 6. Reticolazione della resina epossidica con diammina [5].

Gli adesivi epossidici presentano diversi vantaggi, quali una buona affinità con quasi tutti i substrati e un buon riempimento dei giochi [4]. Sono anche dotati di resistenze a taglio e trazione molto elevate, e di una notevole rigidità. Nelle formule flessibili, è possibile inoltre riscontrare resistenza alla pelatura e agli urti. Presentano una buona resistenza ai solventi, alle sostanze chimiche e a temperature sino a 180°C. Sebbene siano materiali dielettrici ed isolanti termici, possono essere modificati ad hoc in modo da condurre elettricità e calore: vengono aggiunti riempitivi e cariche per migliorare le prestazioni meccaniche (sono utilizzate le fibre di vetro) o per diminuire la densità (attraverso microsfere di aria).

- **Adesivi acrilici:** sono costituiti da miscele di MMA (metilmetacrilato) con altri monomeri acrilici e diacrilici, in presenza di un idroperossido e di un'ammina (i catalizzatori sono mantenuti separati in due componenti diversi). [4] L'idroperossido reagisce a formare dei

radicali in presenza dell'ammina, i quali propagano e formano un reticolo. In Figura 7 è possibile osservare la reazione tra un l'idroperossido e l'ammina.

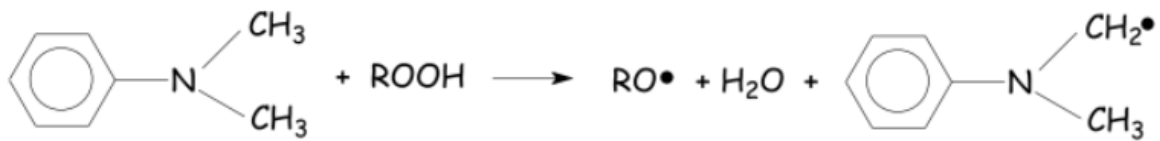


Figura 7. Reazione tra idroperossido e ammina [4].

Con gli adesivi acrilici è possibile conseguire una resistenza al taglio a trazione fino a oltre 30 MPa. Essi polimerizzano come materie termoplastiche e sono in grado di resistere a temperature comprese tra  $-50^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$  circa e anche fino a  $180^\circ\text{C}$  per brevi periodi. Aderiscono bene su molte superfici plastiche e sono anche adatte ad incollare superfici che contengono una certa quantità di olii/grassi. Applicazioni tipiche di questa classe di adesivi riguardano la produzione automobilistica e i veicoli ferroviari [6].

- **Adesivi cianoacrilici:** polimerizzano con l'umidità dell'aria attraverso un meccanismo di polimerizzazione anionica generata dagli ioni  $\text{OH}^-$  [4]. Tali colle cianoacriliche non contengono solventi e non ritirano durante l'indurimento, in modo da garantire un contatto ottimale tra le superfici e senza provocare tensioni interne. La polimerizzazione avviene con la formazione di un film plastico tenace, altamente resistente agli olii, ai carburanti, ai fluidi idraulici, alle sollecitazioni meccaniche, alle vibrazioni e agli urti [7]. In Figura 8 è riportata l'unità ripetitiva del cianoacrilato.

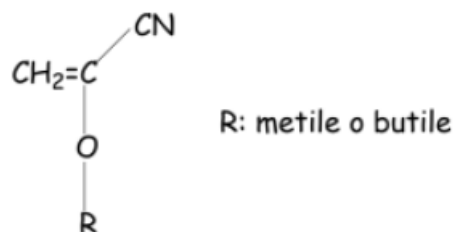


Figura 8. Unità ripetitiva del cianoacrilato [4].

- **Adesivi anaerobici:** sono costituiti da oligomeri acrilici, stabili all'aria e che polimerizzano in assenza di ossigeno. In queste condizioni, si ha l'inizio di una reazione di polimerizzazione radicalica, molto veloce soprattutto se avviene in presenza di superfici metalliche (processo di catalisi redox) [4]. In Figura 9 si riporta la reazione di riduzione.

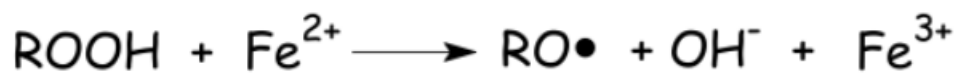


Figura 9. Reazione di riduzione [4].

- **Polivinilacetali:** vengono sintetizzati a partire da alcool polivinilico che viene fatto reagire con formaldeide o butirraldeide [4]. Sono solitamente utilizzati per le costruzioni in legno e cartone e per l'incollaggio di tessuti, in quanto efficaci su materiali porosi. Presentano inoltre un tempo di essiccamento piuttosto lento [8]. In Figura 10 è raffigurata l'unità ripetitiva del polivinilacetale.

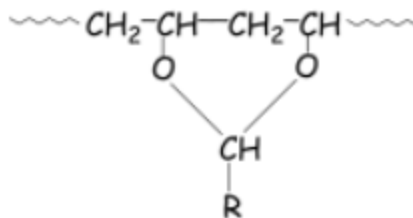


Figura 10. Unità ripetitiva del polivinilacetale [4] Il gruppo R rappresenta la generica catena polimerica a cui è legato il polivinilacetale.

- **Poliuretani:** nella maggior parte dei casi si tratta di sistemi bicomponente costituiti da oligomeri contenenti -OH e un componente contenente gruppi -NCO (gruppo isocianato), che vengono mescolati e applicati all'aderendo [4]. È possibile trovare in commercio anche delle formulazioni monocomponente, igroindurenti, che reticolano in presenza dell'umidità dell'aria, senza la necessità di utilizzare un catalizzatore per l'indurimento [8]. La presenza dei gruppi isocianato -NCO rende questo tipo di adesivi molto versatili, in quanto capaci di

reagire con i gruppi ossidrilici superficiali di diversi materiali, quali carta, legno e vetro. Tale possibilità garantisce la creazione di legami covalenti [4]. Gli adesivi poliuretanici sono relativamente flessibili, caratteristica che permette di conferire al giunto un'eccellente resistenza agli urti e alle vibrazioni. Tuttavia, tendono ad avere una resistenza limitata ai solventi e alle alte temperature [9]. In Figura 11 è riportata l'unità ripetitiva del poliuretano.

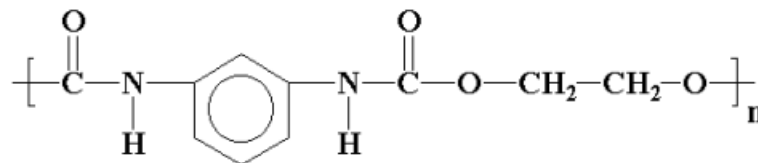


Figura 11. Unità ripetitiva del poliuretano [4].

- **Adesivi siliconici:** solitamente si tratta di polimeri di policondensazione a base di gomme al silicone che subiscono un processo di vulcanizzazione a temperatura ambiente, e commercializzati sotto il nome RTV. Inizialmente, si trattava di prodotti a due e più componenti (RTV-2), mentre successivamente furono formulati sistemi di tipo monocomponente (RTV-1). I siliconi RTV-1 sono composti liquidi o che presentano una consistenza pastosa morbida, dal carattere igroscopico che permette la reazione di reticolazione con l'umidità dell'aria, a dare un elastomero siliconico. I siliconi RTV-2 sono composti anch'essi liquidi o a pasta morbida che polimerizzano soltanto dopo l'opportuna miscelazione di un secondo componente, la quale darà poi origine al prodotto elastomerico. In alcuni casi, per accelerare il processo, la vulcanizzazione viene eseguita ad alte temperature [4]. Dal momento che la reazione di polimerizzazione dei siliconi genera sottoprodotti di reazione, è possibile classificare gli adesivi siliconici in base al sottoprodotto generato:

- **Acetici:** rilasciano acido acetico.
- **Alcossilici:** rilasciano alcoli.
- **Amminici:** rilasciano ammine.
- **Ossimici:** sono anche chiamati "neutri", dal momento che il sottoprodotto rilasciato (ossime) viene riutilizzato nella reazione di polimerizzazione.

Gli adesivi siliconici sono spesso utilizzati sia come incollanti che come sigillanti, soprattutto in settori quali l'edilizia. Tuttavia, non risultano adatti ad applicazioni di tipo strutturale a

causa dell'elevato allungamento a rottura che ne compromette le prestazioni meccaniche [8].

In Figura 12 è raffigurata la struttura chimica di un sistema siliconico.

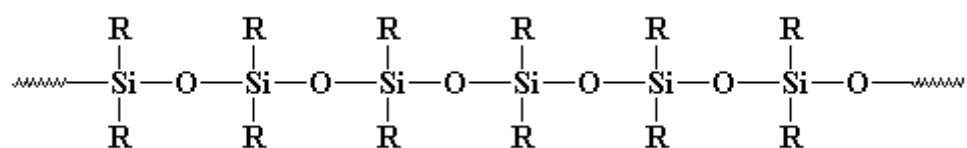


Figura 12. Struttura chimica di un sistema siliconico [4].

### Adesivi a indurimento senza reazione chimica

- Indurimento per evaporazione del solvente:** la presenza di un opportuno solvente permette di avere un sistema polimerico a bassa viscosità in modo da bagnare in modo ottimale il substrato. Tuttavia, l'utilizzo di un solvente organico comporta diversi svantaggi, legati a conseguenti problemi di sicurezza degli operatori e ambientali, in quanto questo tipo di adesivi, seppure siano i più comunemente utilizzati, non risultano una scelta eco-friendly. Infatti, durante il processo di evaporazione, tali solventi rilasciano prodotti tossici, difficili da manipolare e che necessitano processi di smaltimento dedicati. È quindi in atto, da alcuni anni, una transizione verso la sostituzione dei solventi organici con l'acqua. In certi casi, si cercano anche nuove formulazioni che non richiedano l'utilizzo del solvente. La principale criticità legata all'utilizzo dei solventi organici va ricercata nella loro entalpia di vaporizzazione  $\Delta H_v$ , cioè la quantità di calore richiesta per vaporizzare una mole di sostanza al suo punto di ebollizione a pressione standard [10]. In Tabella 3 sono riassunti i valori di entalpia di vaporizzazione  $\Delta H_v$  per i più comuni solventi organici e per l'acqua.

Solvente	Entalpia di vaporizzazione $\Delta H_v$ (J/g)
Acqua	2440
Acetone	534
Toluene	413
Tetracloroetilene	242

Tabella 3. Entalpie di vaporizzazione  $\Delta H_v$  dei più comuni solventi organici e dell'acqua [4].

Dall'analisi della Tabella 3 risulta quindi evidente che è necessaria una minor quantità di calore affinché i solventi organici passino in fase vapore rispetto all'acqua, da qui il loro vantaggio nell'impiego come regolatori della viscosità nelle formulazioni polimeriche. Inoltre, l'utilizzo di acqua come solvente richiede prodotti idrosolubili, limitandone ulteriormente l'impiego.

Tali adesivi impiegano diversi tipi di elastomeri, tra cui la gomma naturale, la gomma butilica, il copolimero a blocchi stirene-butadiene detto SBS e la gomma a base di policloroprene (detta anche neoprene) che garantisce proprietà ottimali di adesione e di resistenza agli olii. In riferimento a quest'ultima, si riporta inoltre una buona resistenza all'acqua e buone caratteristiche meccaniche, in particolare resistenza alla pelatura del giunto e al taglio maggiori rispetto ad altri adesivi. Dal momento che l'applicazione avviene mediante un pennello, un rullo o attraverso una tecnica a spruzzo, tale adesivo risulta indicato nel caso di materiali espansi [8].

- **Indurimento per evaporazione di acqua:** ne fanno parte le emulsioni acquose di polivinilacetato e polivinilalcol, in presenza di opportuni plastificanti [8]. In Figura 13 sono raffigurate le unità ripetitive dei due polimeri:

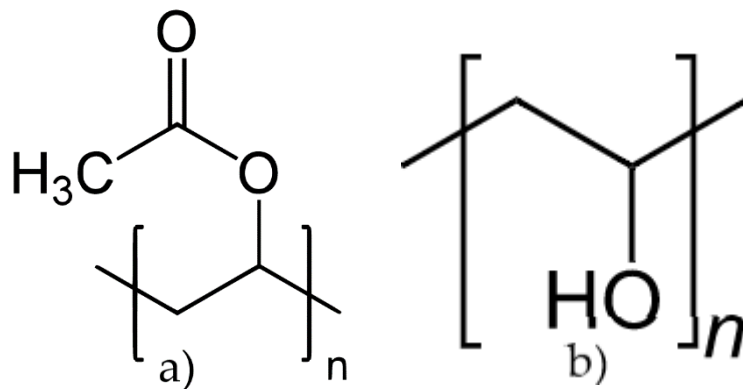


Figura 13. Unità ripetitive del a) polivinilacetato, b) polivinilalcol [4].

Per l'evaporazione dell'acqua, le particelle polimeriche tendono a coalescere e a formare un sottile film adesivo. Questa classe di adesivi è particolarmente adatta all'incollaggio di materiali porosi, come il legno [8].

- **Indurimento per raffreddamento (hot melts):** sono materiali termoplastici che vengono applicati allo stato fuso e che, una volta solidificati per raffreddamento, pervengono allo stato solido che conferisce loro resistenza meccanica. Questi polimeri presentano un intervallo di temperature di fusione che si estende dai 65°C ai 180°C [3]. Proprio per queste caratteristiche, a livello teorico ogni polimero termoplastico potrebbe essere un adesivo hot melt, tuttavia i più diffusi sono quelli a base del copolimero EVA (etilenevinilacetato), le cui unità ripetitive sono raffigurate in Figura 14:

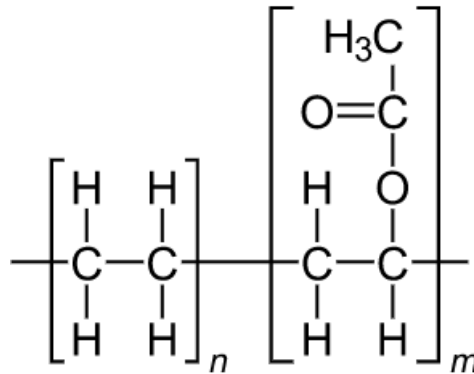


Figura 14. Unità ripetitiva dell'etilenevinilacetato (EVA) [4].

Oltre alla base termoplastica, vengono aggiunti alla formulazione altri prodotti per migliorarne le caratteristiche di lavorabilità, di adesione o di processo [3].

- **Pressure sensitive adhesives (PSA):** sono sistemi polimerici caratterizzati da una sorta di adesività permanente a temperatura ambiente. Essi sono in grado di aderire saldamente a una grande varietà di substrati con la sola pressione delle dita della mano. La loro tenuta adesiva non dipende dalla presenza di acqua, solventi o calore utilizzati come attivatori. La maggior parte dei PSA è a base di gomma naturale, alla quale vengono aggiunte resine idrogenate per migliorarne l'invecchiamento a lungo termine. In alternativa, è possibile trovare in commercio adesivi di questo tipo a base di polimeri acrilici, caratterizzati da una buona resistenza alle radiazioni UV, all'idrolisi, all'ingiallimento e all'invecchiamento. Tuttavia, la base acrilica non permette le stesse proprietà di scorrimento della gomma naturale [3]. Il film che costituisce il PSA presenta una faccia rivestita dall'adesivo, mentre l'altra viene trattata con uno speciale agente di rilascio che consente l'arrotolamento e il distacco stesso [4].

## 1.3 Teorie dell'adesione e preparazione delle superfici

Al fine di descrivere al meglio gli step di processo di preparazione delle superfici che precedono l'applicazione dell'adesivo, è necessario comprendere quali meccanismi fisici o chimici intervengono nella creazione di un giunto incollato, attraverso la descrizione delle varie teorie dell'adesione.

### 1.3.1 Teorie dell'adesione

**Teoria dell'adesione meccanica:** l'adesione avviene mediante la penetrazione dell'adesivo all'interno di porosità, cavità e microvuoti presenti sul substrato. In particolare, l'adesivo sostituisce l'aria intrappolata nell'interfaccia. Infatti, la superficie di un substrato non è mai idealmente liscia, ma costituita da un insieme di deviazioni dalla condizione ideale che definiscono la struttura tridimensionale geometrica della superficie stessa. La struttura della superficie può essere anisotropa (con picchi e valli orientati, tipica delle lavorazioni meccaniche), o isotropa (priva di qualsiasi orientazione). Tale insieme di irregolarità è definito dal parametro geometrico detto rugosità superficiale. Un ulteriore contributo alla forza di adesione è dato dal vero e proprio incastro meccanico dell'adesivo e gli aderendi che viene creato durante la formazione del giunto, come è possibile osservare in Figura 15 [3].

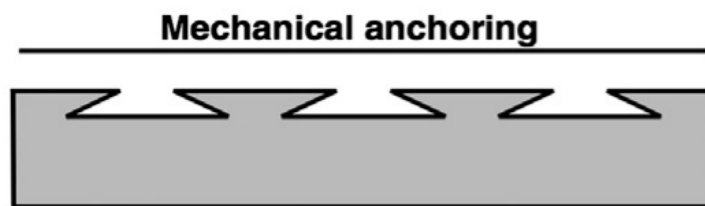


Figura 15. Rappresentazione delle zone di ancoraggio meccanico sulla superficie.

È quindi importante distinguere la superficie ideale, detta anche superficie nominale, da quella reale, in quanto la superficie di quest'ultima, proprio a causa della rugosità, risulta maggiore. Di conseguenza, gli adesivi spesso formano legami più forti con le superfici abrase e porose rispetto



alle superfici lisce, dal momento che la forza di adesione  $F_{ad}$  [N] risulta direttamente proporzionale all'area reale di contatto  $A_r$  [m<sup>2</sup>] [11], come espresso dall'equazione (1):

$$F_{ad} \propto \frac{A_r W_{12}}{H} \quad (1)$$

In cui  $W_{12}$  rappresenta il lavoro di adesione tra fase 1 e fase 2 [N/m] e  $H$  [HV] la durezza. Dal momento che l'adesivo è bloccato sulle asperità della superficie, si evidenzia un crescente numero di punti di contatto per il trasferimento dello sforzo meccanico, all'aumentare del parametro della rugosità superficiale. Infine, è importante valutare che l'adesivo riempia completamente le valli, in modo da impedire la formazione di bolle d'aria che costituirebbero zone di criticità, come mostrato in Figura 16.

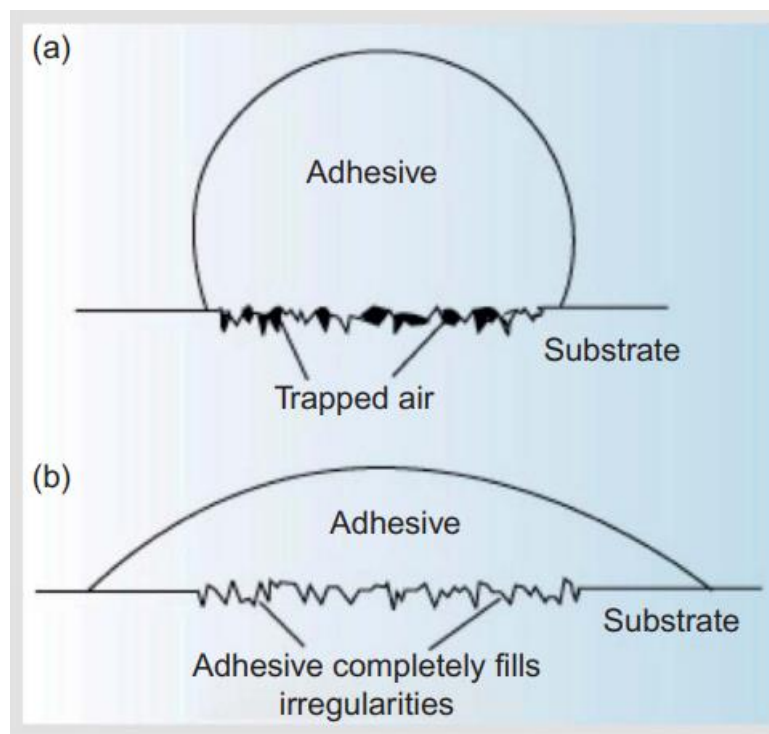


Figura 16. a) Formazione di zone di aria intrappolata; b) Adesivo che riempie completamente le valli [3].

**Teoria della bagnabilità:** secondo questa teoria, l'adesione risulta essere il risultato del contatto molecolare tra due materiali e le forze superficiali che quindi si sviluppano, dal momento che tali forze agiscono in corrispondenza di substrati distanti tra loro non più di 5 Ångström.

Conseguentemente, l'adesivo deve realizzare un contatto intimo con la superficie, la quale deve essere completamente *bagnabile* dall'adesivo stesso [4]. Il termine bagnabilità è legato a una proprietà delle superfici, chiamata *tensione superficiale*  $\gamma$  [N/m], definita come "la forza per unità lineare che tiene uniti i lembi di un ipotetico taglio praticato perpendicolarmente sulla superficie libera del fluido", come descritto nell'equazione (2):

$$\gamma = \frac{dF}{dl} \quad \left[ \frac{N}{m} \right] \quad (2)$$

In cui dF indica la forza infinitesima perpendicolare al taglio e dl il tratto infinitesimo del taglio. Il concetto di tensione superficiale è generalizzabile nel concetto di *tensione interfacciale*, definita come "la forza per unità di lunghezza che, agendo tangenzialmente alla superficie di separazione tra liquido e un'altra fase (solida o liquida), si oppone all'incremento dell'interfaccia" [4]. È possibile, inoltre, fornire una definizione termodinamica del fenomeno, considerando il lavoro di creazione di una superficie o di una interfaccia dW compiuto contro le forze di tensione superficiale, in maniera reversibile, a temperatura e pressione costanti, come espresso dall'equazione (3):

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad \left[ \frac{N}{m^2} \right] \quad (3)$$

In cui dA esprime l'aumento infinitesimo di superficie. Considerando un sistema in cui un solido e un liquido si trovano a contatto, è necessario tenere in considerazione non solo le forze di coesione interne al liquido stesso, ma anche le forze di adesione che si originano dal contatto con il solido. Infatti, ogni molecola interna al liquido, è ugualmente sollecitata in tutte le direzioni dalle altre molecole di liquido, e la risultante di queste sollecitazioni è nulla. Al contrario, nella zona superficiale, le molecole di liquido non presentano tutti i legami saturati a causa della presenza dell'interfaccia, risultando quindi più energetiche rispetto a quelle del bulk. Ne risulta la formazione di forze di adesione sulle molecole dello strato superficiale del liquido. In Figura 17 è possibile osservare la presenza dei legami insaturi sulla superficie:

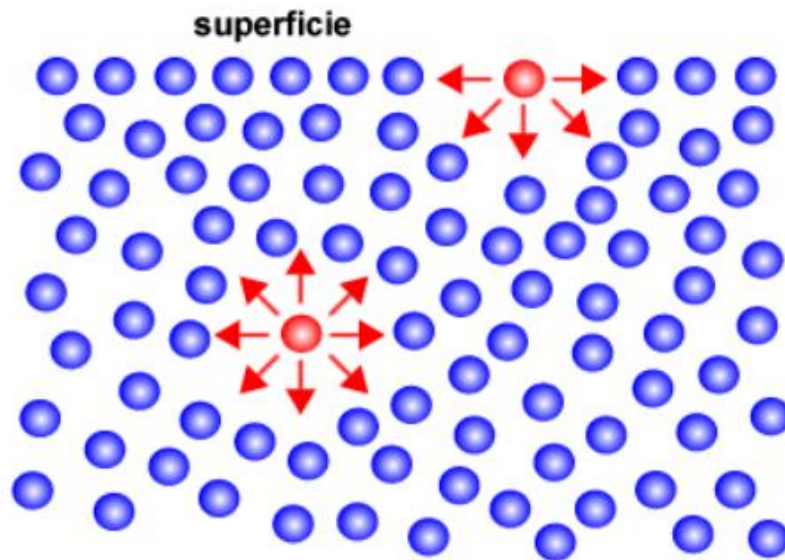


Figura 17. Legami insaturi in superficie e saturi nel bulk [12]

Considerando un sistema costituito da un liquido deposto su un solido a formare un'interfase solido-liquido, si creano diverse tensioni superficiali solido-liquido ( $\gamma_{SL}$ ), liquido-vapore ( $\gamma_{LV}$ ), solido-vapore ( $\gamma_{SV}$ ), come mostrato in Figura 18 [4]:

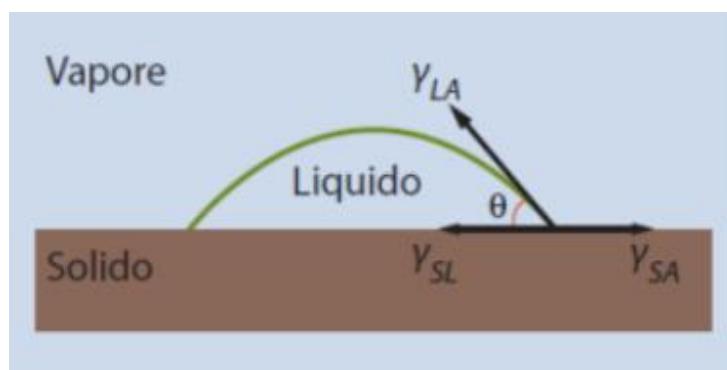


Figura 18. Sistema solido-liquido-vapore e relative tensioni superficiali.

La superficie del liquido tende, di conseguenza, a contrarsi, ed ogni quantità di liquido a ridurre al minimo la propria superficie, non spandendosi in modo omogeneo sul solido, ma formando una goccia caratterizzata da un certo angolo di contatto  $\theta$  compreso tra  $\gamma_{LV}$  e  $\gamma_{SL}$ , come espresso dall'equazione di Young (4):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \vartheta \quad (4)$$

Il coseno dell'angolo di contatto definisce la bagnabilità della superficie. Se la goccia di liquido si spande completamente sulla superficie solida si avrà un valore di angolo di contatto  $\theta$  pari a  $0^\circ$ , mentre se viceversa la goccia non bagna affatto la superficie solida l'angolo di contatto  $\theta$  vale  $180^\circ$ . In Figura 19 è possibile osservare delle condizioni di bagnabilità crescente (da sinistra a destra), di un substrato solido da parte di tre liquidi diversi [4]:

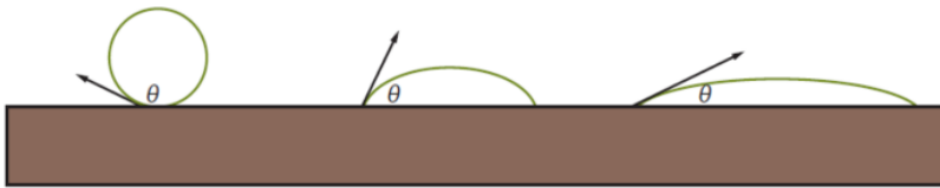


Figura 19. Condizioni di bagnabilità crescente.

La bagnabilità, e così la buona adesione, viene favorita quando la tensione superficiale del substrato ( $\gamma_{SV}$ ) è elevata e la tensione superficiale del liquido bagnante,  $\gamma_{LV}$ , bassa. In generale, per ottenere una buona adesione, è valida la relazione (5):

$$\gamma_{adesivo} \ll \gamma_{substrato} \quad (5)$$

In molti casi, accoppiamenti liquido – solido risultano sconvenienti dal punto di vista della bagnabilità e, di conseguenza, i substrati necessitano di opportuni trattamenti superficiali atti a migliorare la bagnabilità, come verrà descritto successivamente.

**Teoria elettrostatica:** questa teoria propone che l'adesione avvenga a causa di effetti elettrostatici che si sperimentano tra l'adesivo e il substrato. Si ritiene che si instauri un trasferimento di elettroni tra adesivo e aderendo a causa di un disallineamento delle strutture a banda elettroniche dei due materiali in contatto [3]. Di conseguenza, all'interfaccia tra adesivo e substrato, tali forze elettrostatiche si sperimentano sottoforma di un doppio strato elettrico, descritto in letteratura da diverse teorie, quali la Teoria di Helmholtz, la teoria di Gouy-Chapman e la Teoria di Stern. Per

maggior chiarezza, si riporta la trattazione di Stern, la quale considera la presenza di un solo elettrolita di supporto e di un unico tipo di ione adsorbito e la relativa dimensione. Si osserva quindi la presenza di un doppio strato elettrico, a distanza crescente dalla superficie, formato da:

- Un primo strato chiamato piano interno di Helmholtz o strato di Stern, in cui la mobilità degli ioni specificatamente adsorbiti è molto limitata a causa della vicina superficie. In corrispondenza di questo strato si ha la maggior caduta di potenziale elettrico, che decresce esponenzialmente.
- Un secondo strato chiamato strato diffuso o strato di Gouy-Chapman, nel quale vengono adsorbiti anche gli ioni dell'elettrolita di supporto. Questo strato è caratterizzato da una maggior mobilità delle molecole adsorbite e minor caduta di potenziale elettrico.

La struttura del doppio strato elettrico di Stern e l'andamento del potenziale elettrico sono schematizzati in Figura 20 [13]:

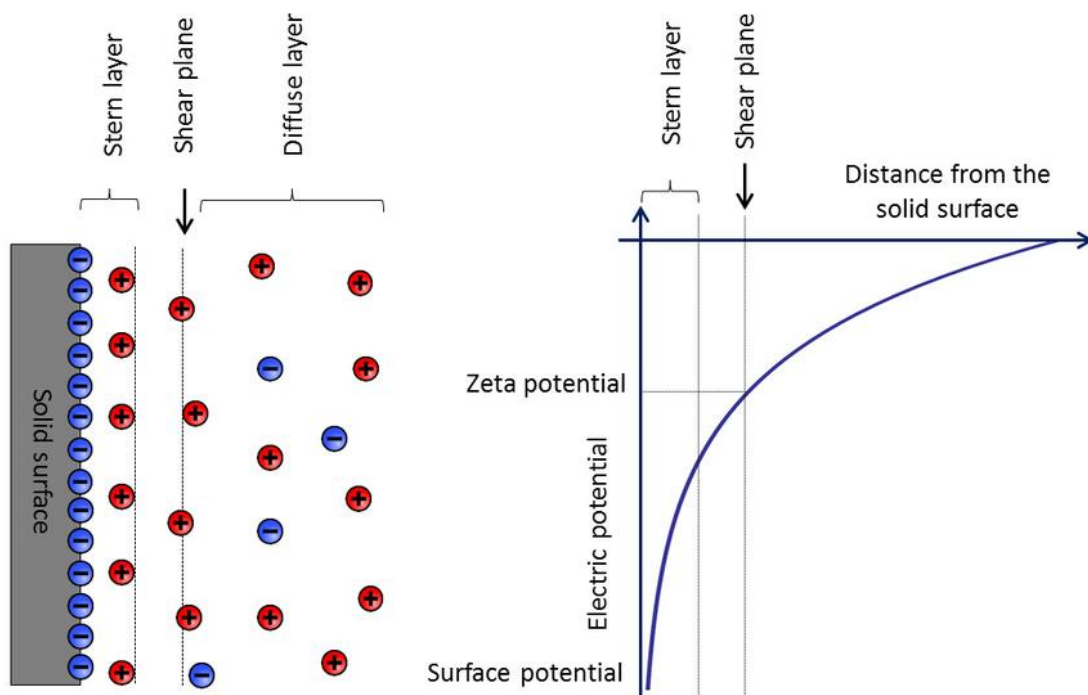


Figura 20. Struttura del doppio strato elettrico di Stern (a sinistra) e andamento del potenziale elettrico (a destra).

Secondo questa teoria, il giunto può essere assimilato ad un condensatore a facce piane parallele: l'energia di adesione del sistema equivale all'energia di separazione delle due armature del condensatore  $W_a$ , come descritto dall'equazione (6):

$$W_a = \frac{\delta s^2 h}{2\epsilon} \quad (6)$$

In cui  $\delta s$  è la densità di carica superficiale [ $C/m^2$ ],  $h$  è la distanza tra le due armature del condensatore [m] e  $\epsilon$  la costante dielettrica del mezzo tra le armature [ $C^2/Nm^2$ ] [4].

Inoltre, questa teoria è supportata dal fatto che si sono notate delle scariche elettriche nel momento in cui l'adesivo viene staccato dal substrato. Il meccanismo elettrostatico è una possibile spiegazione per i legami che si instaurano tra metallo e polimero [3].

**Teoria della diffusione:** questa teoria suggerisce che l'adesione si sviluppa all'interfaccia attraverso l'inter-diffusione di molecole tra l'adesivo e l'aderendo. Tale teoria è applicabile quando sia l'adesivo che l'aderendo sono polimeri con molecole a catena lunga e quindi dotati di mobilità elevata. La natura dei materiali e le condizioni di adesione influenzeranno se e in quale misura la diffusione avrà luogo. Infatti, affinché la diffusione possa avvenire, l'adesivo e il substrato devono essere chimicamente compatibili in termini di miscibilità, cioè essere mutuamente solubili. Durante il processo di diffusione, si formerà lo strato di interfase, di spessore variabile tra 10 e 1000 Ångström (1 – 100 nm) [3], come mostrato in Figura 21 [4]:

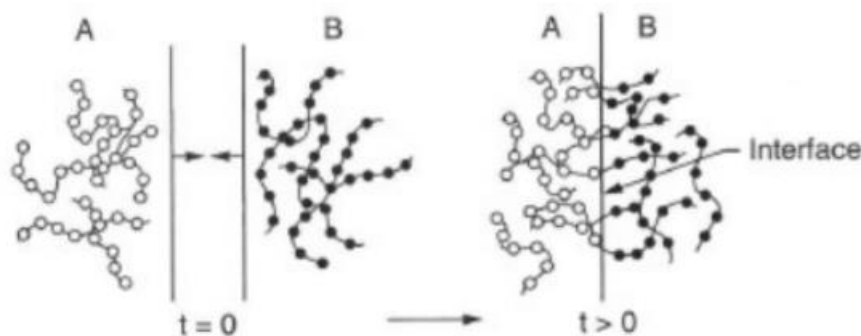


Figura 21. Formazione dell'interfase grazie al processo di diffusione di molecole della fase A e della fase B.

Il parametro che può essere utilizzato per interpretare il legame creato dalla diffusione è la densità di energia coesiva (CED), definita dall'equazione (7):

$$CED = \frac{E_{coh}}{V} \quad (7)$$

In cui  $E_{coh}$  è la quantità di energia necessaria per separare le molecole a distanza infinita,  $V$  è il volume molare. A sua volta,  $E_{coh}$  dipende dal parametro di solubilità  $\delta$  precedentemente citato, come descritto dall'equazione (8):

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}} \quad (8)$$

Ne risulta che più due sostanze sono compatibili, cioè con valori di  $\delta$  simili, più le interazioni che si creano tra i due sono forti, andando a migliorare le prestazioni del giunto e quindi la sua resistenza. Inoltre, il requisito dato dalla mobilità delle macromolecole suggerisce che solitamente i materiali polimerici, quindi l'adesivo, si debbano trovare allo stato di fuso o debbano essere disciolti all'interno di una soluzione di solvente. Ciò implica la necessità di valutare attentamente parametri importanti quali la polarità del substrato ricevente, dal momento che, generalmente, gli adesivi sono sistemi polari [3].

**Teoria del legame chimico:** questa teoria descrive l'adesione attraverso la formazione di un legame chimico covalente tra adesivo e substrato, in cui gli atomi coinvolti nel legame stesso condividono una coppia di elettroni. Affinché si formi un legame di questo tipo, è necessaria la presenza di gruppi funzionali mutuamente reattivi sia sul substrato che nell'adesivo. Questi legami forti e durevoli (150 – 900 kJ/mol) sono generalmente il risultato di uno stretto contatto o adsorbimento dell'adesivo sulla superficie del substrato. Per questo motivo, ci si può riferire a questo meccanismo con il termine "chemisorbimento". I legami chimici covalenti che si formano quindi attraverso l'interfaccia spesso coinvolgono adesivi reticolati o coatings termoindurenti [4]. Tale teoria è utilizzata nello studio e

nella caratterizzazione degli agenti di coesione nell'ambito dei materiali compositi, o in generale giunzioni incollate tra materiali chimicamente dissimili, come quelli considerati in questo lavoro di tesi [14].

**Concetto di strato limite debole (weak boundary layers o WBL):** questa teoria, descritta per la prima volta da Bikerman, afferma che il cedimento del legame interfacciale è causato da una frattura coesiva o da uno strato limite debole. Gli strati limite deboli (WBL) possono essere distinti in tre classi principali [14]:

- Bolle d'aria
- Impurità all'interfaccia
- Reazioni chimiche indesiderate tra i materiali della giunzione e l'adesivo.

I WBL si possono formare se, ad esempio, un'impurità si concentra vicino alla superficie di incollaggio e forma un legame debole con il substrato. Quindi, quando si verifica un cedimento del giunto, è proprio questo labile legame a rompersi, sebbene la rottura sembri aver luogo nell'interfaccia adesivo – substrato [3]. Quindi, la presenza di un WBL sulle superfici della giunzione, è indice di bassa resistenza della giunzione stessa. Tuttavia, se vengono rispettate le metodologie di preparazione delle superfici, che verranno descritte nel prossimo capitolo, il rischio di incorrere in un WBL è molto basso [14].

### 1.3.2 Preparazione delle superfici

Una corretta preparazione superficiale è essenziale per la creazione di un giunto incollato efficiente. In funzione della natura del substrato, sarà quindi necessario trattare chimicamente e fisicamente la superficie, intrinsecamente dotata di impurezze superficiali che, se non opportunamente rimosse, possono compromettere la tenuta del giunto stesso e abbassarne notevolmente le performance meccaniche. Affinché un giunto incollato si possa considerare efficiente, devono essere rispettate cinque caratteristiche principali, quali resistenza, pulizia, continuità, stabilità e bagnabilità. Infatti, tutti gli eventuali WBL presenti come sporchie e olii devono essere preventivamente rimossi dal substrato a cui sono debolmente legati. Anche le discontinuità della superficie, di natura chimica o fisica, possono influire negativamente sulla resistenza del giunto, in quanto capaci di generare delle



zone caratterizzate da deboli forze di adesione, oppure zone di concentrazione degli sforzi. Infine, gioca un ruolo fondamentale la bagnabilità dell'adesivo: l'energia superficiale del substrato deve essere sufficientemente alta da garantire un corretto spandimento dell'adesivo stesso. Ad esempio, substrati come il PP (polipropilene) e il PTFE (politetrafluoroetilene), caratterizzati da basse energie superficiali, necessitano di essere trattati chimicamente o fisicamente in modo da incrementarne l'energia.

Le superfici metalliche consistono in diverse regioni non ben separate tra loro da confini netti. Immaginando di muoversi dal materiale bulk verso l'esterno, è possibile individuare una regione che, di fatto, è ancora metallica, ma dotata di una composizione chimica differente da quella del metallo bulk, generata dalla segregazione di leghe o di impurità [4]. Proseguendo verso la superficie, si incontra poi una zona costituita da ossidi misti di metalli, seguita da un layer di idrossido. Lo strato più esterno è infine composto da uno strato adsorbito di acqua. In Figura 22 è schematizzata la struttura stratificata della superficie metallica [4]:

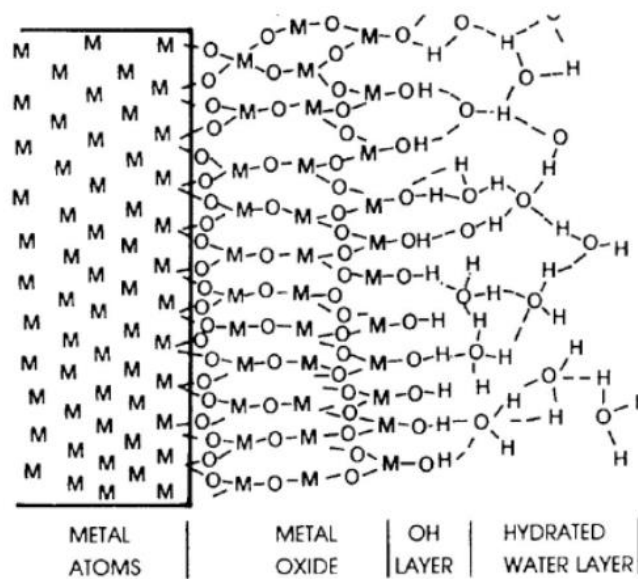


Figura 22. Struttura a strati della superficie metallica.

È possibile individuare fino a tre possibili step per la pulizia di una superficie metallica, quali la pulizia attraverso l'uso di un solvente, una pulizia intermedia e un trattamento chimico. Il primo step prevede di rimuovere la sporcizia dalla superficie grazie all'utilizzo di un solvente, ma senza

alterare la superficie a livello fisico o chimico. Successivamente, si può ulteriormente procedere con una pulizia intermedia, atta a rimuovere i contaminanti attraverso metodi fisici, chimici o meccanici: tale step prevede che la chimica superficiale del substrato non venga alterata. Esempi di tecniche applicabili ai materiali metallici sono la sabbiatura e la levigatura. Infine, è possibile modificare la natura chimica della superficie in modo da migliorare le sue qualità adesive. A tale scopo, è possibile utilizzare dei primer adesivi, ovvero delle soluzioni di adesivo in solvente organico che vengono applicate sull'aderendo, in modo da produrre un film solido di spessore variabile tra 0,0015 mm e 0,05 mm. Oltre a favorire l'adesione attraverso la creazione di un'interfaccia affine al materiale polimerico che costituisce l'adesivo stesso, il primer ha numerosi altri vantaggi, tra i quali quello di protezione della superficie dall'ossidazione e dalla corrosione. Inoltre, i primer garantiscono una barriera che impedisce reazioni indesiderate tra l'adesivo e la superficie.

La situazione si complica passando ai substrati organici, come quelli polimerici: tali materiali possiedono energie superficiali e resistenze meccaniche più basse, nonché risultano essere substrati molto più dinamici rispetto a quelli metallici. Tali caratteristiche potrebbero quindi compromettere la performance del giunto. Al fine di incrementare le prestazioni del sistema adesivo, è possibile trattare le superfici polimeriche in modo da innalzarne l'energia superficiale e promuoverne la bagnabilità e l'adesione finale [4].

- **Trattamento corona:** durante il trattamento, scariche elettriche ad alta tensione generano del gas plasma, un gas ionizzato estremamente reattivo. Vengono quindi creati elettroni liberi e ioni che possono impattare sul substrato da trattare con una energia sufficiente a rompere i legami molecolari. Questa collisione genera radicali liberi che reagiscono molto rapidamente con l'ossigeno, a dare gruppi polari sulla superficie del substrato che ne aumentano l'energia superficiale.
- **Trattamento con fiamma:** viene eseguito mediante una breve esposizione del substrato ad una fiamma, in modo da indurre un'ossidazione superficiale grazie ad un meccanismo radicalico. Di conseguenza, vengono introdotti superficialmente dei gruppi ad alta energia come i gruppi idrossile e carbonile.

- **Trattamento al plasma:** anche in questo caso viene sfruttato un gas plasma per trattare la superficie del polimero. Diversamente dai precedenti metodi di trattamento, questo processo avviene a pressione inferiore di quella atmosferica e con gas diversi dall'aria.

## 1.4 Configurazione del giunto

Affinché il giunto risulti efficiente, in aggiunta a tutte le caratteristiche già affrontate nei precedenti capitoli, è necessario analizzarne anche la sua configurazione. È quindi preferibile evitare geometrie oltremodo complesse e asimmetriche, in modo da garantire una tenuta ottimale. È possibile individuare cinque tipologie di stress che agiscono principalmente sui giunti incollati, anche in combinazione tra loro: compressione, trazione, taglio, peeling e clivaggio (cioè fessurazione lungo la linea di interfaccia dell'adesivo). Una rappresentazione schematica di tali stress è rappresentata in Figura 23 [3]:

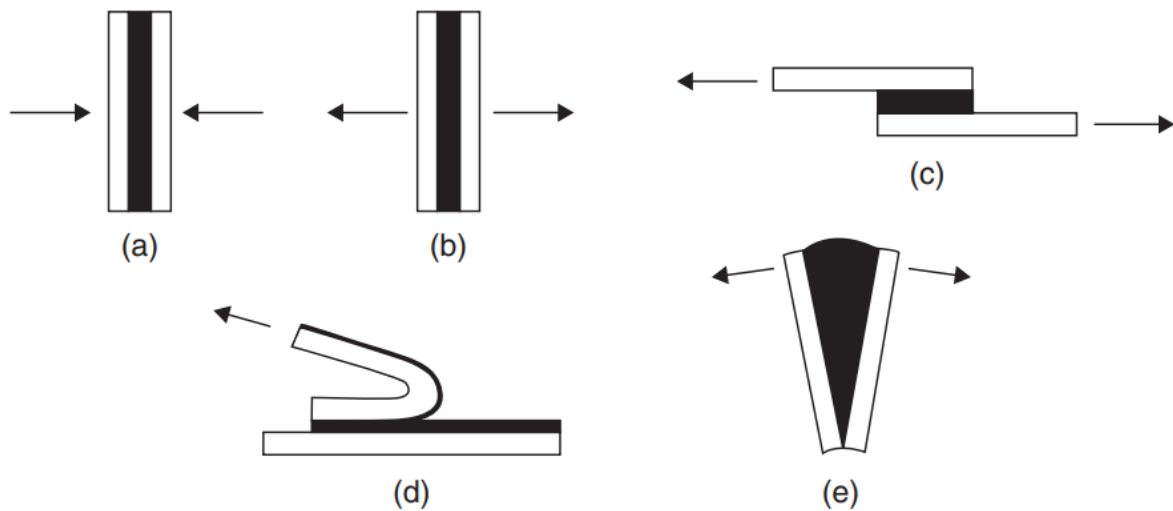


Figura 23. Tipologie di stress presenti in un giunto adesivo: (a) compressione, (b) trazione, (c) taglio, (d) peeling, (e) clivaggio.

I giunti adesivi progettati seguendo i seguenti criteri risultano essere molto efficienti:

- L'area del giunto deve essere massimizzata entro i possibili vincoli dati dalla geometria e dal peso;
- La massima percentuale dell'area del giunto deve contribuire alla resistenza del giunto;
- L'adesivo deve essere sollecitato nella direzione in cui possiede massima resistenza;

- Le tensioni devono essere minimizzate nella direzione in cui l'adesivo possiede minor resistenza.

Gli adesivi termoindurenti, come i sistemi epossidici, sono relativamente rigidi e mostrano elevate resistenze a trazione e a taglio, nonché una buona resistenza alla fatica. Tuttavia, tali adesivi estremamente fragili e rigidi non sono la scelta migliore nel caso in cui il giunto sia sollecitato a peeling. Al contrario, gli adesivi elastomerici hanno minori proprietà meccaniche, ma sono in grado di sviluppare elevate resistenze al peeling. In aggiunta, dovrebbero essere evitati i tipi di carichi e, quindi i giunti, che concentrano le sollecitazioni in piccole aree o sui bordi. I giunti che invece sollecitano l'adesivo a taglio sono da preferire perché, in generale, gli adesivi mostrano una resistenza considerevole a questo tipo di stress.

Ne consegue che i parametri essenziali per la progettazione di una giunzione incollata risultano essere:

- 1) Resistenza, rigidità e coefficienti di dilatazione termica delle parti da unire;
- 2) Resistenza dell'adesivo;
- 3) Direzione di applicazione del carico.

## **1.5 Incollaggio di materiali compositi**

I materiali compositi rappresentano l'avanzamento e l'evoluzione della scienza e delle tecnologie di materiali, dal momento che permettono di coniugare al loro interno le migliori caratteristiche di più materiali diversi, in modo da ottenere proprietà uniche. Per distinguere un materiale composito da un materiale tradizionale, possiamo fare riferimento ad alcuni aspetti. I materiali compositi sono storicamente nati successivamente, e le loro proprietà non sono descrivibili esattamente con le leggi che si applicano ai materiali convenzionali. La loro microstruttura, e di conseguenza le loro caratteristiche, sono frutto di un'ipotesi progettuale (sviluppati quindi con la volontà di creare infinite varianti di materiali, in grado di presentare qualsivoglia combinazione di proprietà). Infine,

in molti casi, questi materiali garantiscono proprietà non altrimenti conseguibili. Tutti i compositi sono costituiti da una matrice (fase maggioritaria), continua in ogni direzione, e da una fase dispersa (con funzione di rinforzante, tenacizzante, ecc..), che non è continua in ogni direzione all'interno del materiale e che può assumere forme geometriche diverse (fibre lunghe e corte, whiskers, particelle). In questo elaborato di tesi, verranno prese in considerazione applicazioni di materiali compositi a matrice termoplastica rinforzati con fibre lunghe: essi presentano diversi vantaggi rispetto ad altri materiali tradizionali e compositi, quali rigidità, riciclabilità ed eccellente resistenza alla fiamma. Tuttavia, vengono maggiormente utilizzati per una ragione di vantaggio economico riguardante il processo produttivo: dei laminati consolidati oppure pre-impreganti possono essere scaldati fino alla temperatura di melting e quindi formati rapidamente attraverso l'applicazione di una pressione, riducendo di molto i costi del processo produttivo. [15] Tuttavia, i materiali compositi richiedono particolari e innovativi metodi di incollaggio e unione, oltre ai tradizionali metodi di tipo meccanico e termico, al fine di garantire un design ottimizzato e prestazioni strutturali adeguate. I recenti sviluppi nel campo degli adesivi strutturali hanno permesso di sostituire i dispositivi di fissaggio meccanici, rivetti o saldature, assicurando i requisiti di integrità strutturale richiesti, e permettendo di giuntare substrati diversi quali plastica, metalli e compositi. L'uso di adesivi presenta notevoli vantaggi quali la distribuzione uniforme del carico, l'assorbimento degli urti, l'elevato rapporto peso/resistenza, la riduzione della corrosione galvanica, l'estetica migliorata e l'incollaggio di substrati diversi.

## Capitolo 2

### Kit Patch MadFlex

#### 2.1 Introduzione al problema

Negli ultimi dieci anni, il gas naturale è diventata una fonte di energia sempre più importante, in gran parte grazie ai progressi nella facilità di estrazione e al basso costo. Il metano ( $\text{CH}_4$ ) è il componente principale del gas naturale ed è un potente gas serra, con un potenziale di riscaldamento globale in 20 anni che risulta essere 84 volte maggiore di quello della  $\text{CO}_2$ . Di conseguenza, a causa del potente effetto riscaldante del metano, sono stati condotti numerosi studi per stimare le emissioni di metano dalla filiera del gas naturale [16]. Ad oggi, 3/5 delle emissioni totali di gas metano nel mondo derivano dalla distribuzione. Circa 106 miliardi di  $\text{m}^3/\text{anno}$  di  $\text{CH}_4$  nel mondo sono rilasciati da tubazioni danneggiate: questi equivalgono ad una emissione di 2655 miliardi di  $\text{m}^3/\text{anno}$  di  $\text{CO}_2$  e contribuiscono inevitabilmente all'inquinamento ambientale e all'effetto serra [17]. Nel grafico in Figura 24 viene presentata la situazione delle emissioni totali di gas metano, divisa per settori specifici:

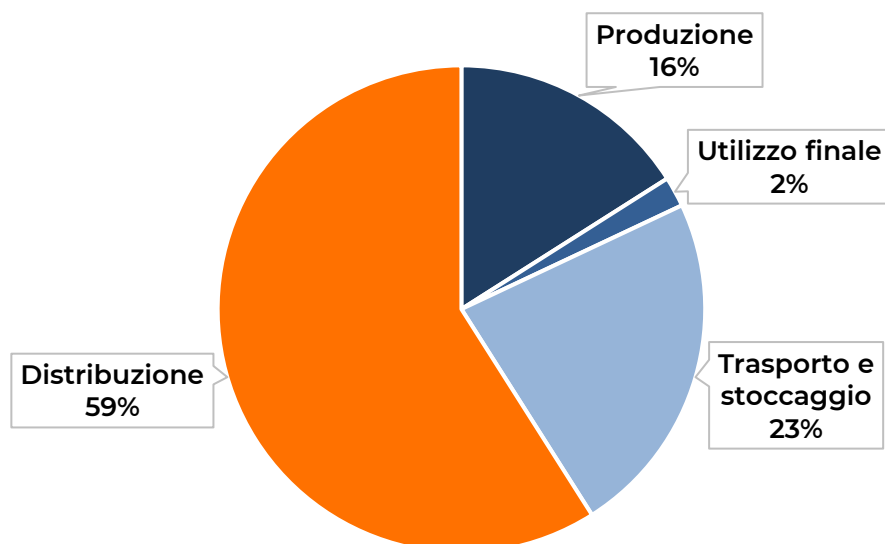


Figura 24. Emissioni di gas metano durante la filiera del gas naturale.

Da come è possibile osservare, la maggior parte delle perdite di gas metano viene riscontrata nella fase di distribuzione, a causa di sistemi di tubazioni molto spesso obsolete e danneggiate. Risulta quindi fondamentale intervenire durante questa fase della filiera del gas, attraverso la riparazione oppure la sostituzione dei tratti danneggiati. Nel prossimo paragrafo, verrà descritta e presentata la soluzione ideata da Composite Research, il kit di riparazione MadFlex Patch Repair.

## 2.2 Kit Patch MadFlex

Al fine di eliminare le dispersioni di gas, Composite Research ha sviluppato un kit di pronto intervento realizzato in materiali compositi resistenti all'out-gassing. Oltre al problema delle emissioni, infatti, gli attuali metodi di riparazione risultano inefficienti per diversi motivi:

- Le tubazioni realizzate in materiali differenti richiedono tecniche di riparazione diverse
- Le tubazioni in PE (polietilene) possono essere riparate soltanto tagliando e rimuovendo la parte danneggiata, affinché questa possa essere sostituita. Tale soluzione risulta però costosa ed inefficiente
- La maggior parte delle riparazioni devono essere effettuate interrompendo temporaneamente la fornitura di CH<sub>4</sub>, provocando quindi disagi agli utenti

- La procedura standard prevede di riparare il danno mediante un doppio intervento, aumentando notevolmente le tempistiche di risoluzione del danno

Alla luce di queste osservazioni, è stata sviluppata la tecnologia MadFlex Patch Repair, un kit di rapida installazione per la riparazione delle tubature di gas metano, realizzato in materiale composito e costituito da 3 strati principali, rappresentati in Figura 25:

- 1) Pasta epossidica bicomponente facilmente applicabile e che necessita di un tempo di attivazione di 5-10 minuti, a cui segue indurimento nelle ore successive all'applicazione
- 2) Tessuti MadFlex A e B accoppiati a nastri biadesivi, in grado di impedire l'out-gassing, con caratteristiche di adesività e resistenza a trazione
- 3) Composito MadFlex accoppiato a nastro biadesivo

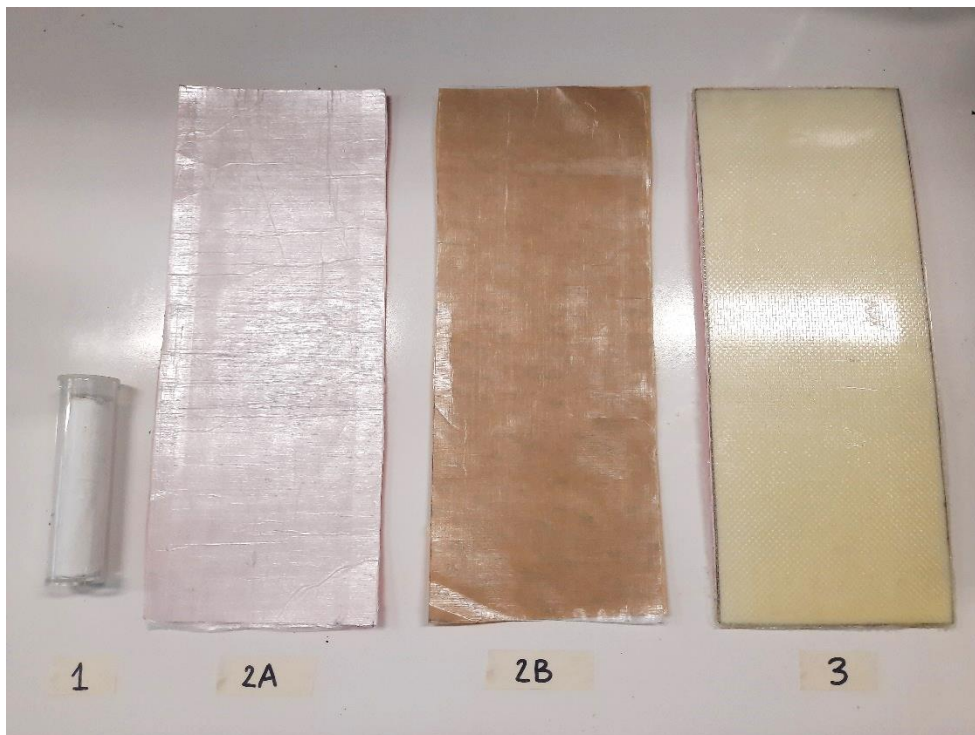


Figura 25. Componenti Kit Patch MadFlex [17].

La riparazione applicata conferisce resistenza alla flessione e allo stesso tempo non influisce sul comportamento elastico, offrendo inoltre protezione catodica e assicurando l'isolamento elettrico.



Oltre alla riduzione delle dispersioni, questa soluzione assicura riduzione di tempi, materie e costi, nonché si presenta come una riparazione universale idonea per ogni tipo di tubazione (da quelle in acciaio a quelle in PE). Un ulteriore vantaggio è rappresentato dall'attuazione di un unico e definitivo intervento che non necessita della sostituzione del tratto di tubazione danneggiato, né di una interruzione del flusso di gas e quindi della fornitura (nei casi di bassa pressione, fino a 1 bar, quindi di riparazione di 7° specie). Infine, in accordo con gli obiettivi recentemente fissati dalla transizione energetica e dalla decarbonizzazione, il Kit Patch MadFlex risulta utilizzabile sulle tubazioni che trasporteranno miscele di CH<sub>4</sub> e idrogeno.

Alla luce di quanto descritto, la riparazione di una tubazione deve adattarsi non solo alla tipologia di tubazione stessa e alle sue caratteristiche in termini di materiali, diametro e pressione, ma anche alla tipologia di difetto. Le potenzialità di questa tecnologia la rendono utilizzabile con opportuni adattamenti e dimensionamenti ad ogni tipologia di riparazione.

In Figura 26 vengono rappresentati i diversi componenti del kit una volta applicati alla tubazione [17]:

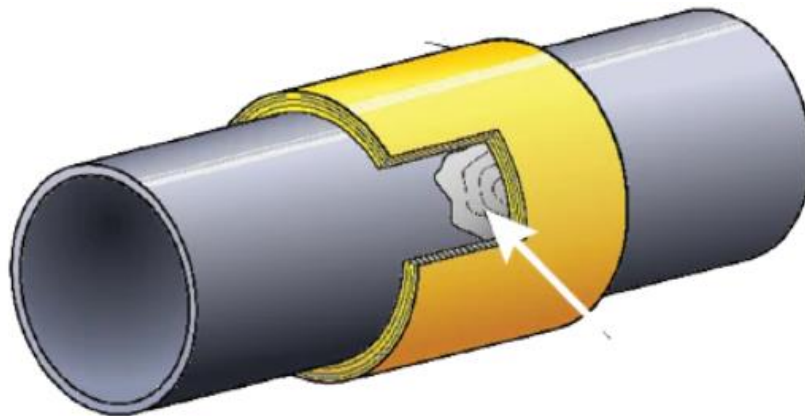


Figura 26. Rappresentazione del Kit Patch MadFlex applicato alla tubazione.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di ottimizzare e migliorare l'adesione reciproca degli strati in materiale composito, attraverso la scelta più opportuna degli adesivi, nonché di individuare materiali alternativi per l'adattamento della tecnologia al sistema di distribuzione dell'acqua potabile.

Nel Capitolo 3 verranno analizzati e descritti tutti i materiali componenti il kit e verranno indagati possibili materiali alternativi per l'adattamento del kit stesso alle tubature dell'acqua potabile.

## Capitolo 3

### Materiali

In questo capitolo sarà analizzato il Kit Patch MadFlex in tutti i suoi componenti: particolare attenzione verrà posta sui nastri biadesivi utilizzati al fine di indagarne le proprietà di adesione e di resistenza in condizioni ambientali estreme.

#### 3.1 MadFlex

Il nome MadFlex rappresenta una famiglia di materiali compositi innovativi ideati da Composite Research, caratterizzati da una struttura a sandwich di tipo asimmetrico. La peculiarità nel comportamento di questi materiali compositi così sviluppati è evidenziata dalla possibilità di flettersi e addirittura arrotolarsi se vengono sollecitati da un lato, mentre risultano rigidi se sollecitati dall'altro lato, come mostrato in Figura 27 [18]. È possibile realizzare il sandwich attraverso l'impiego di materiali differenti in base alle esigenze specifiche dell'applicazione: in particolare, si possono utilizzare fibre di carbonio, fibre di vetro, fibre aramidiche, Kevlar, e molti altri materiali.

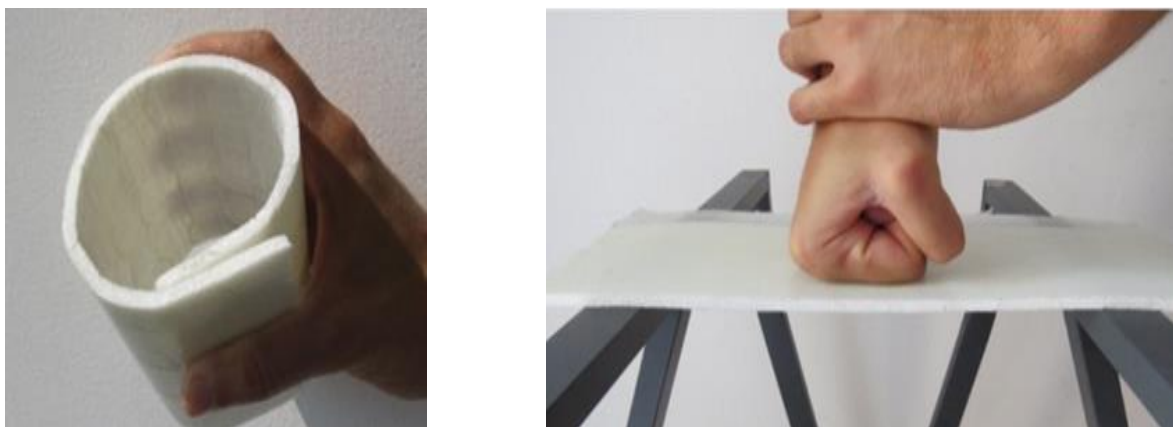


Figura 27. Comportamento del composito MadFlex in due diverse condizioni di carico.

Il sandwich MadFlex è inoltre dotato di caratteristiche funzionali e meccaniche che lo rendono un sostituto competitivo ai materiali consolidati, quali la resistenza alla temperatura e agli agenti chimici, la resistenza alla fiamma, la resistenza strutturale, la leggerezza, la facilità di produzione e l’impatto ambientale contenuto. Particolare attenzione viene riservata alle proprietà meccaniche del sandwich, riportate in Tabella 4 [18]:

	<b>Spessore [mm]</b>	<b>Peso [kg/m<sup>2</sup>]</b>	<b>Resistenza meccanica [kN/m]</b>	<b>Bending stiffness “lato rigido” [Nm<sup>2</sup>/m]</b>	<b>Bending stiffness “lato flessibile” [Nm<sup>2</sup>/m]</b>
<b>Normativa</b>			ASTM D3039/D3039M	ASTM D7250/7250M	ASTM D7250/7250M
<b>Valore</b>	11	1.8	500	240	1.5

Tabella 4. Proprietà meccaniche del MadFlex.

Per quanto concerne l’applicazione del Kit Patch MadFlex, il pannello di materiale composito arrotolabile viene accoppiato ad un biadesivo in schiuma acrilica di spessore circa 1 mm, e applicato come ultimo strato, in modo da fornire resistenza strutturale alla riparazione. Lo spessore totale di questo ultimo strato risulta essere di circa 5-8 mm. In Figura 28 viene rappresentata l’applicazione del sandwich accoppiato al nastro biadesivo [17]:



Figura 28. Applicazione del sandwich MadFlex accoppiato al nastro biadesivo.

Il nastro biadesivo è sensibile alla pressione su entrambi i lati e consente di fissare insieme la parte flessibile del sandwich al tubo da riparare. Considerazioni più approfondite e specifiche per l'applicazione descritta da questo lavoro di tesi saranno valutate nel paragrafo 3.4.

### **3.2 Pasta epossidica bicomponente**

L'applicazione della pasta epossidica bicomponente sul danno da riparare costituisce il primo step del protocollo di applicazione del Kit Patch MadFlex. Il ruolo della pasta è quello di penetrare nella cavità prodotta dal danno in modo da occluderlo, e di facilitare la successiva applicazione dei tessuti.

È tuttavia importante considerare che, come già discusso nel paragrafo 1.3.2, la superficie del tubo deve essere preventivamente e opportunamente pulita da contaminanti e sporcizia che potrebbero modificare l'adesione della pasta alla tubazione stessa, e quindi compromettere l'efficacia della riparazione. La pasta epossidica è costituita da due componenti, una resina epossidica e un attivatore

poliammidico: fino a quando i due costituenti non vengono posti a contatto tra loro, l'indurimento non avviene. L'innesco della reazione è provocato dalla manipolazione della pasta bicomponente stessa, ed è riscontrabile sperimentalmente attraverso la percezione di un aumento di temperatura del materiale durante la manipolazione generato dalla reazione esotermica tra i due componenti. La miscelazione può essere conclusa nel momento in cui la pasta assume una colorazione uniforme, risulta duttile al tatto e, come già affermato, sviluppa calore: il tempo richiesto per il mixing dipende da diversi fattori, quali la temperatura e l'umidità relativa dell'ambiente di lavoro. Il tempo di miscelazione in condizioni di UR tra il 30% e il 40% e a temperatura ambiente è stato stimato in 10 minuti. In Figura 29 è rappresentato l'aspetto della pasta epossidica prima (A e B) e dopo (C) la manipolazione [17].

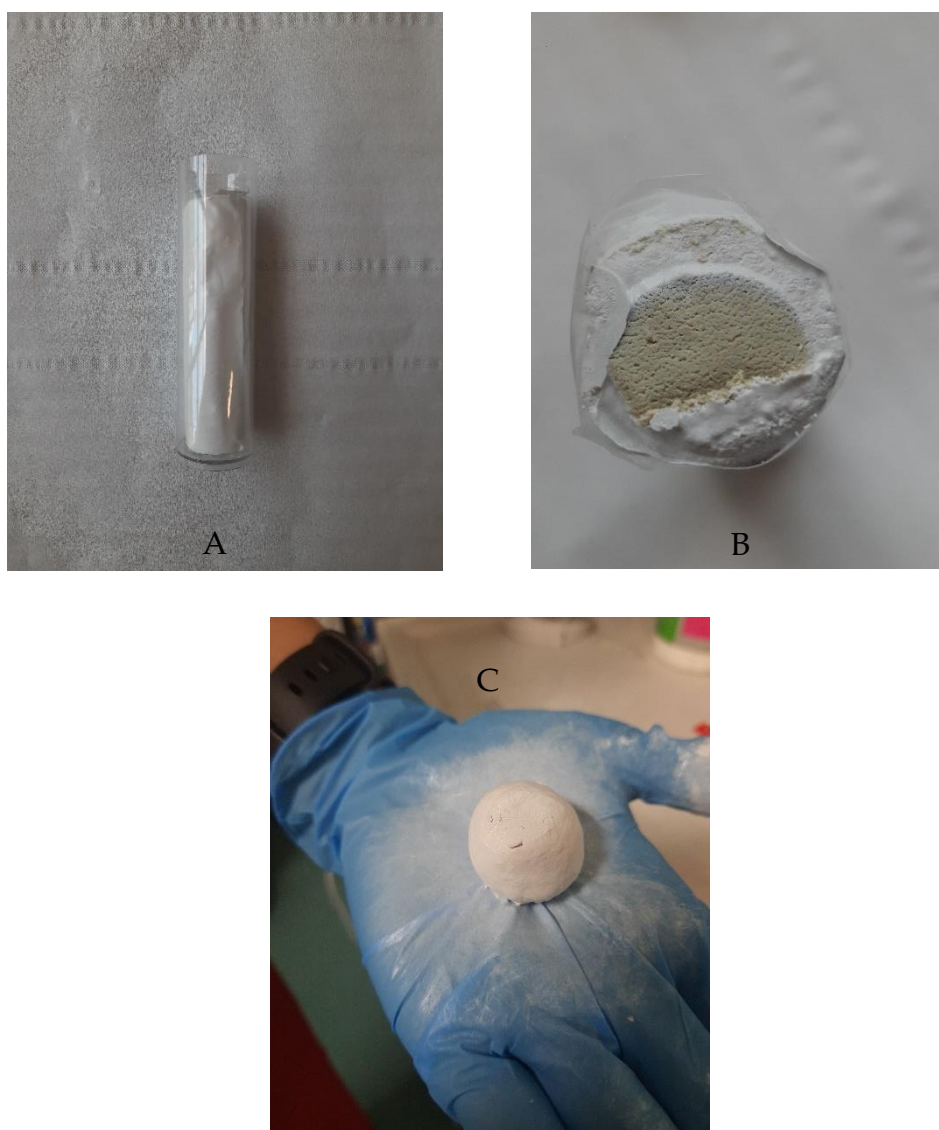


Figura 29. Aspetto della pasta epossidica bicomponente prima (A e B) e dopo (C) la manipolazione.

### **3.3 Biadesivo in schiuma acrilica**

Il nastro biadesivo in schiuma acrilica viene applicato al tessuto MadFlex A in modo da costituire una garza fibrorinforzante in grado di impedire l'out gassing. Per quanto concerne invece le tubazioni di acqua, il ruolo di questo tessuto è quello di conformarsi in modo solidale al tubo, in modo da impedire eventuali perdite dal primo strato della riparazione nelle condizioni normali di esercizio. È il primo strato adesivo ad essere applicato sopra la pasta epossidica: lo spessore del biadesivo acrilico varia tra 0.8 e 1 mm, mentre lo spessore totale della garza risulta essere circa 1-1.5 mm. È essenziale selezionare il tipo di adesivo corretto: in questo caso specifico, è necessario che il nastro biadesivo sia costituito da un sistema adesivo acrilico con elevata tenuta, specifico per materiali a bassa energia superficiale come le plastiche poliolefiniche. Inoltre, deve essere assicurata un'elevata resistenza al taglio.

### **3.4 Biadesivo transfer tape**

Il terzo strato del kit è costituito dal tessuto MadFlex B che viene realizzato accoppiando un nastro biadesivo transfer tape a un tessuto deformabile, elastico e morbido al tatto. Lo strato ha uno spessore variabile tra 50 e 127  $\mu\text{m}$  e si presenta come un tessuto elastico e deformabile. Questo terzo componente è in grado di assicurare resistenza a trazione all'intera riparazione. La garza dovrà ricoprire interamente il diametro del tubo danneggiato fino a sovrapposizione per assicurare una corretta applicazione del kit. Come per il tessuto precedente, sarà opportuno selezionare l'adesivo corretto: anche in questo caso, particolare attenzione deve essere riservata alla scelta di un materiale in grado di aderire su superfici a bassa energia. La presenza di una struttura acrilica è stata individuata come la miglior soluzione per questo tipo di giunzione, al fine di garantire un'ottima adesione e un'elevata flessibilità.

# Capitolo 4

## Metodi e strumentazione

In questo capitolo verranno descritti i metodi di test a cui sono stati sottoposti i campioni di nastro biadesivo e di pasta epossidica bicomponente, la strumentazione e i protocolli utilizzati, secondo le normative vigenti di riferimento.

### 4.1 Prova di tenuta idraulica

La prova di tenuta idraulica è stata eseguita secondo le indicazioni della normativa di riferimento ASTM A106 Gr. B/API 5L Gr. B (Standard Specification for Seamless Carbon Steel Pipe for High-Temperature Service). La prova è stata svolta presso l'azienda CTA S.P.A.: una figura terza ha provveduto a certificare l'intera procedura. La normativa prevede di replicare su una tubazione standard in acciaio le 4 tipologie di difetti mostrate in Figura 30 e di testare la tenuta della tubazione stessa ad una pressione di 68 bar.

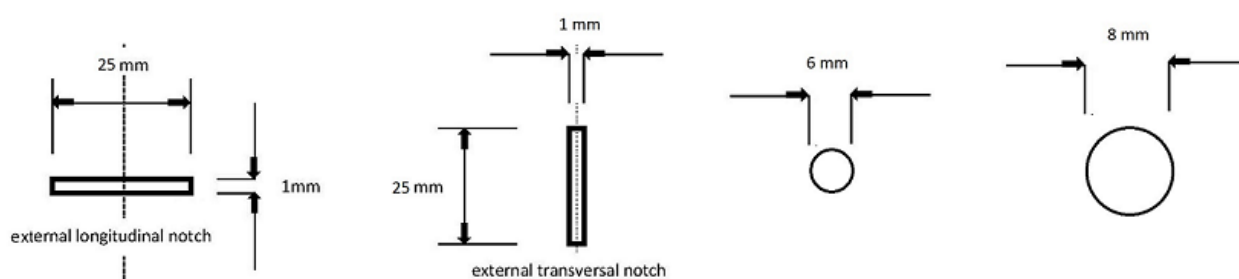


Figura 30. Difetti replicati sul tubo secondo la normativa ASTM A106 Gr. B/API 5L Gr. B: due intagli di lunghezza 25 mm e larghezza 1 mm e due fori passanti, rispettivamente di 6 mm e di 8 mm di diametro.

È stata utilizzata una tubazione in acciaio standard così dimensionata: 95 cm in lunghezza, 6,33 cm in spessore, 23 cm in diametro. Il dimensionamento della riparazione è stato svolto facendo riferimento alla normativa ASTM A999 Standard Specification for General Requirements for Alloy

and Stainless Steel Pipe: secondo le indicazioni dello standard ASTM A106 Gr. B/API 5L Gr. B, la pressione di lavoro durante la prova di tenuta è stata portata a 68 bar e, di conseguenza, le riparazioni sono state dimensionate per sopportare tali condizioni di esercizio. Come mostrato in Figura 31, sono state aggiunte delle fascette metalliche per mantenere in posizione la riparazione, in modo da permettere la corretta polimerizzazione dei materiali.

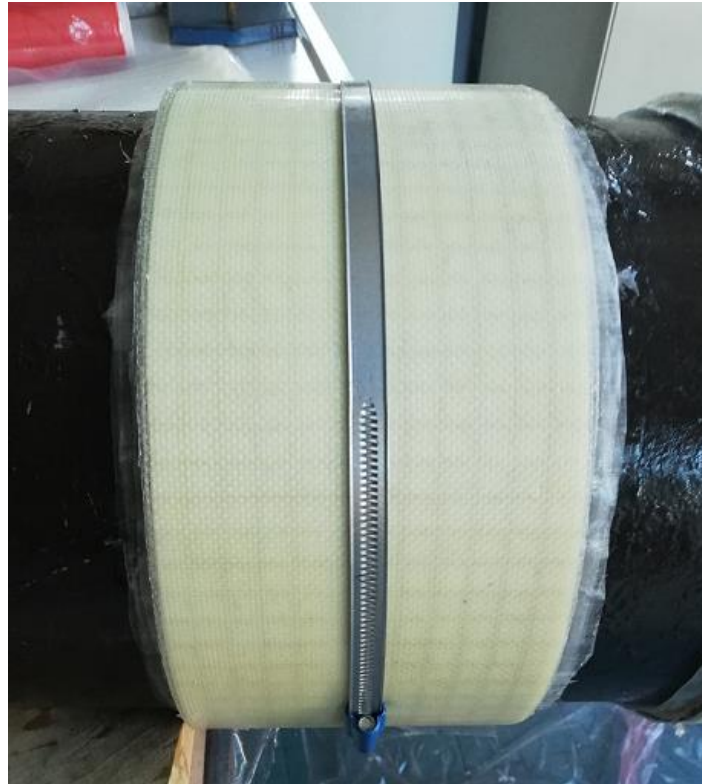


Figura 31. Riparazione MadFlex Patch Repair con fascetta metallica posizionata sul tubo in acciaio.

Una volta applicate le riparazioni sulle 4 tipologie di difetto, il tubo è stato posto all'interno del macchinario utilizzato per la prova, come mostrato in Figura 32.





Figura 32. Tubo posizionato all'interno del macchinario.

Come primo step, è stata eliminata l'aria all'interno del tubo in modo da creare il vuoto: una volta ottenuta la pressione negativa desiderata, si è provveduto ad inserire l'acqua all'interno del tubo. Nel momento in cui è stato riempito di acqua, il tubo ha raggiunto fin da subito una pressione di circa 4 bar, derivata dalla forza di spinta esercitata dalla prima pompa, che viene utilizzata per riempire il tubo ed evitare la formazione di bolle d'aria. Terminata la fase iniziale, si è provveduto ad avviare la macchina per la prova. Al fine di osservare il comportamento delle riparazioni ed eventuali problemi di perdite, è stata eseguita una salita graduale di pressione attraverso diversi step intermedi selezionati, quali:

- 20 bar per 30 minuti
- 40 bar per 30 minuti
- 68 bar per 30 minuti (valore da raggiungere per superare il test e ottenere la certificazione secondo la normativa, considerando un fattore di sicurezza pari a 2)
- 98 bar per 3 ore

Quest'ultimo step di permanenza in pressione a 98 bar per 3 ore è stato effettuato per testare se la riparazione poteva essere paragonata a un tubo nuovo senza difetti e riparazioni. Tutte le prove hanno dato esito positivo, non hanno mostrato quindi perdite secondo gli standard normativi, anche mantenendo la riparazione a 98 bar per 3 ore.

## 4.2. Prova di peeling pre-invecchiamento

Il test di peeling viene utilizzato per determinare la forza adesiva del materiale o la forza del legame adesivo tra due materiali. Il valore in output può essere utilizzato per valutare se il legame adesivo è abbastanza forte o troppo forte per l'applicazione e se è necessario un diverso processo di incollaggio o un diverso adesivo. A questo proposito, sono stati testati i nastri biadesivi attualmente utilizzati nella produzione del Kit Patch MadFlex per gli strati in tessuto MadFlex A e B. In particolare, il biadesivo transfer tape del tessuto MadFlex B è stato testato facendo riferimento alla normativa ASTM D1876-08(2015)e1 Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test). Il nastro biadesivo in schiuma acrilica utilizzato per il tessuto MadFlex A è stato invece testato secondo le direttive della normativa ISO 21809-1:2018 Petroleum and natural gas industries — External coatings for buried or submerged pipelines used in pipeline transportation systems — Part 1: Polyolefin coatings (3-layer PE and 3-layer PP), specifica per i materiali a contatto con le tubature. Al fine di ottimizzare l'utilizzo del kit ed estenderlo alla riparazione delle tubature dell'acqua potabile, questo lavoro di tesi si propone di individuare opportune alternative ai nastri biadesivi attualmente in uso, secondo le specifiche necessità funzionali e meccaniche richieste dall'applicazione. Tali alternative sono costituite da nastri biadesivi reperibili in commercio, che sono stati testati al fine di valutarne l'adesione sui materiali dei tubi quali PE, acciaio zincato e acciaio bitumato (una volta rimosso lo strato di rivestimento in bitume). Per completezza, si è scelto di eseguire la prova di peeling del nastro in schiuma acrilica non appena l'adesivo è stato posizionato sul tubo (0 h), e dopo completa polimerizzazione (72 h), mentre il T-Peel test è stato eseguito dopo 72 h dall'applicazione dell'adesivo. Tutte le prove sono state eseguite a temperatura ambiente.

### 4.2.1 Preparazione dei provini T-Peel test

I provini di nastro biadesivo transfer sono stati realizzati seguendo la normativa ASTM D1876 (T-Peel test), la quale prevede un test di trazione eseguito su due substrati flessibili di tessuto di supporto che sono incollati per una lunghezza di 80 mm, mentre sono lasciati liberi all'altra

estremità, e piegati a formare angoli retti. Durante la prova, le estremità libere vengono agganciate agli afferraggi della macchina a trazione, fino al momento in cui il giunto adesivo risulta essere diviso in due parti. In Figura 33 viene mostrata la configurazione di test [3].

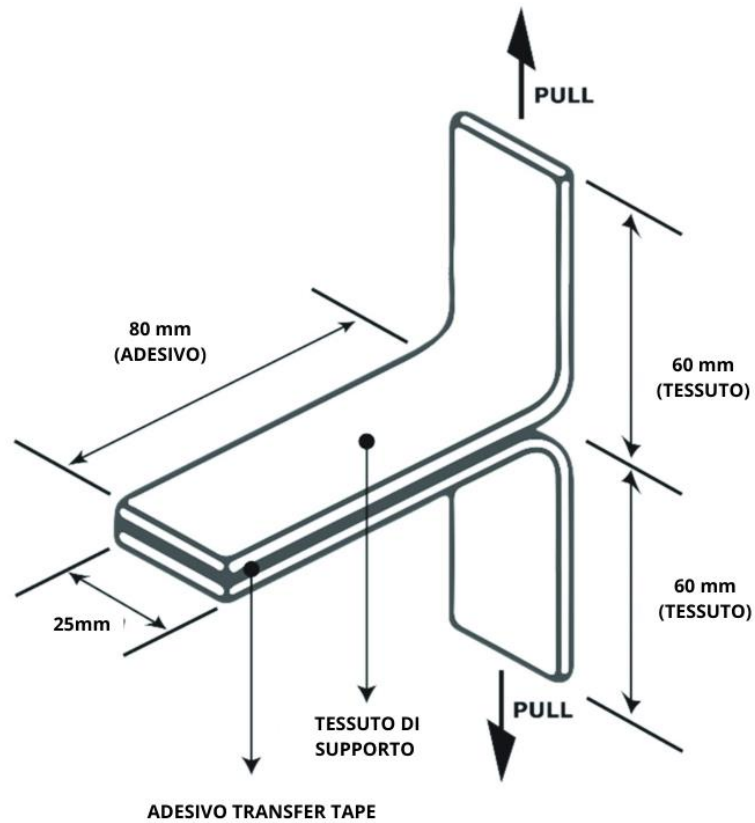


Figura 33. Configurazione del provino T-Peel test

Sono stati testati 3 transfer tape differenti 72 h dopo l'applicazione di questi al tessuto di supporto, in modo da garantire completa polimerizzazione. Ai fini di una trattazione statistica, sono stati realizzati 15 provini per ognuno dei 3 tipi di nastro testati, denominati A-C.

## 4.2.2 Esecuzione del T-Peel test

I provini così realizzati sono stati agganciati negli afferraggi della macchina a trazione (Figura 34), secondo la configurazione mostrata in Figura 35.



Figura 34. Macchina a trazione utilizzata per il test di peeling.

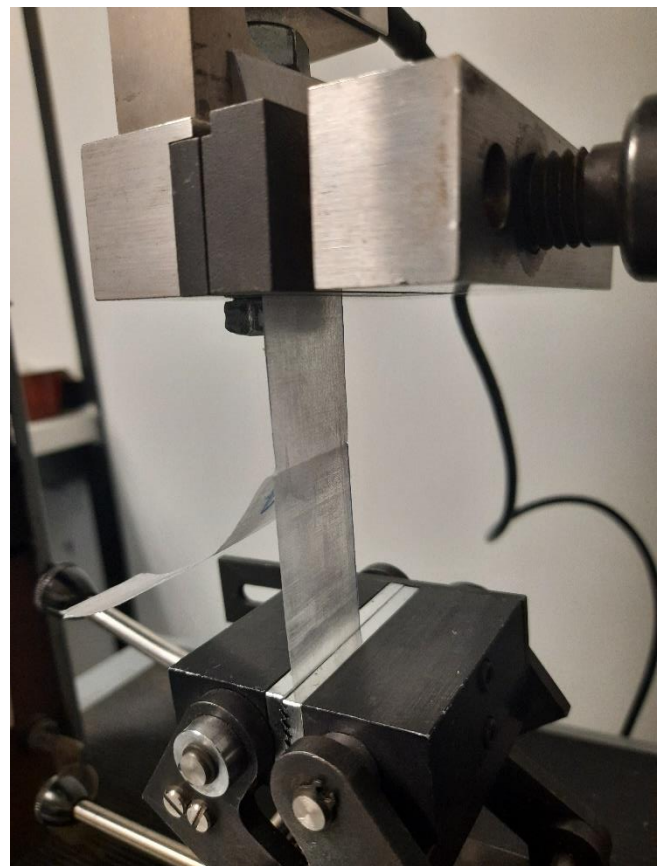


Figura 35. Configurazione T-Peel test.

Il carico è stato applicato ad una velocità della traversa superiore costante di 0,400 mm/s, fino ad allungamento di 15 mm.

### 4.2.3 Preparazione dei provini ISO 21809-1

I provini di nastro biadesivo in schiuma acrilica sono stati realizzati seguendo la normativa ISO 21809-1, la quale prevede un test di trazione eseguito su adesivi a contatto con tubazioni utilizzate nell'industria dell'*oil & gas*. Sono stati realizzati 45 provini per ognuno dei 7 tipi di adesivi testati (denominati A-G). I suddetti provini sono stati opportunamente divisi tra tubi in PE, acciaio zincato e acciaio bitumato. In Tabella 5 viene riportata la legenda per l'identificazione dei provini ISO 21809-1.

<b>Materiale del tubo</b>	<b>Denominazione provini</b>
PE	Dall'1 al 15
Acciaio zincato	Dal 16 al 30
Acciaio bitumato	Dal 31 al 45

Tabella 5. Legenda per l'identificazione dei provini di nastro biadesivo in schiuma acrilica.

Come da normativa, l'adesivo di larghezza 20 mm è stato sovrapposto al tessuto di supporto per una lunghezza di 50 mm, in modo da ricavare un tratto libero di solo tessuto di 110 mm. Le specifiche del provino sono mostrate in Figura 36.

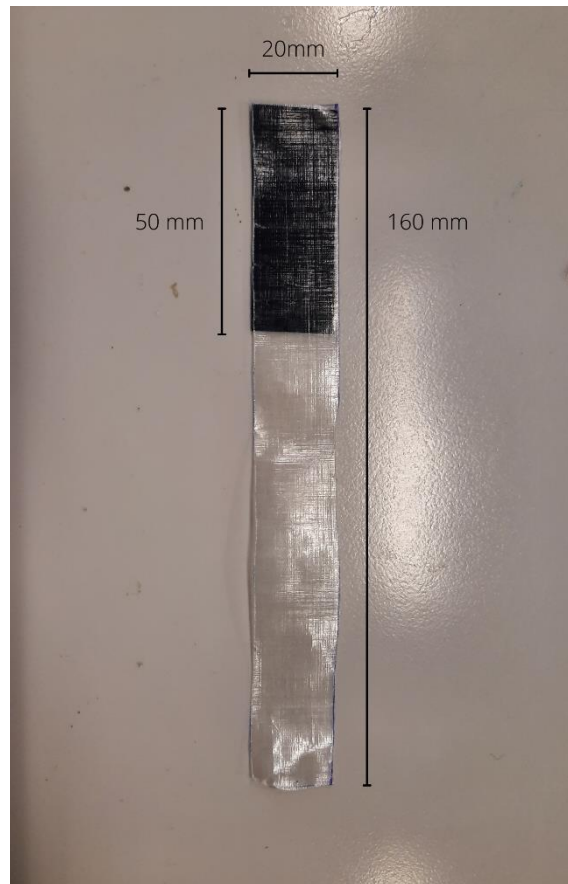


Figura 36. Provino per la prova di peeling ISO 21809-1.

#### 4.2.4 Esecuzione prova di peeling ISO 21809-1

I provini così realizzati sono stati incollati sui tubi previa pulizia di questi ultimi con un opportuno solvente, e sono stati sottoposti ad uno sforzo di trazione perpendicolare alla superficie generato dall'innalzamento della traversa superiore ad una velocità costante di 0,400 mm/s, secondo la configurazione mostrata in Figura 37 [19]. Il test è stato arrestato una volta raggiunto un allungamento di 15 mm.

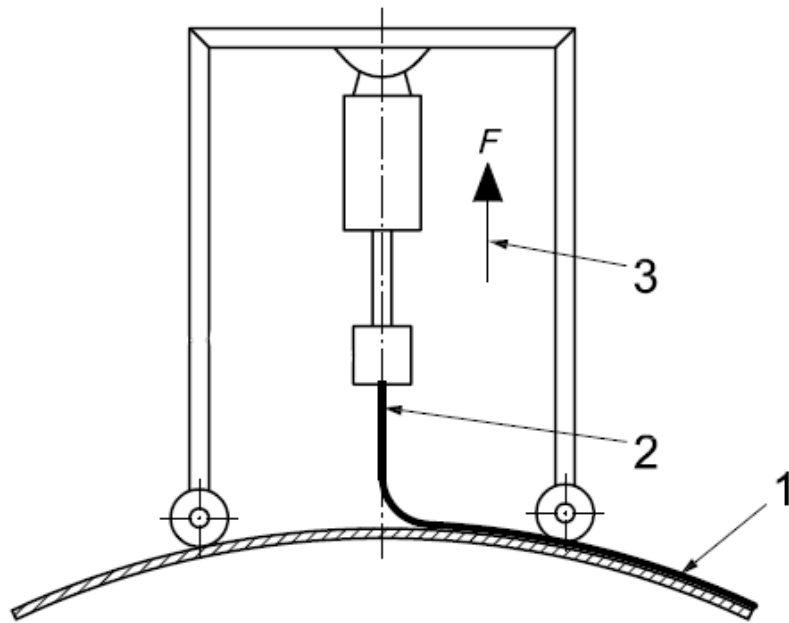


Figura 37. Configurazione di test: 1) superficie del tubo rivestita di nastro adesivo e tessuto di supporto; 2) tratto libero di solo tessuto di supporto; 3) sforzo di trazione applicato.

### 4.3 Prove di invecchiamento

I test di invecchiamento vengono utilizzati per analizzare il comportamento dei materiali in condizioni ambientali particolari e in presenza di agenti atmosferici e chimici. Sono sfruttate per studiare il processo di usura e deterioramento che può subire un materiale durante il suo utilizzo. Infatti, l'azione aggressiva nel tempo di agenti quali ossigeno, luce, vento, polvere, inquinanti atmosferici, microorganismi e acqua salata può provocare la prematura perdita delle proprietà chimiche, strutturali e funzionali del materiale. In particolare, i materiali polimerici sono estremamente sensibili a questo tipo di meccanismo degradativo durante la loro vita operativa, dal momento che le sollecitazioni ambientali portano alla rottura delle catene polimeriche, con conseguente perdita delle proprietà e funzionalità del componente stesso, rendendolo inadatto a

sopportare le sollecitazioni a cui era stato destinato [20]. Al fine di valutare le performance della riparazione all'invecchiamento, sono state eseguite prove di invecchiamento in camera salina e test termici in camera climatica, come verrà descritto nei paragrafi 4.3.1 e 4.3.2 rispettivamente. Entrambi i test sono stati svolti presso ISC Lab.

### 4.3.1 Prova di invecchiamento in camera salina

Il test in camera salina (o nebbia salina) è un metodo di prova di corrosione utilizzato per verificare e studiare la resistenza alla corrosione dei materiali, in questo caso dei nastri biadesivi potenzialmente utilizzabili nel Kit Patch MadFlex. Il test produce un attacco corrosivo accelerato al fine di valutare l'idoneità del materiale per l'uso come finitura protettiva. I provini sono stati preparati seguendo le indicazioni precedentemente indicate nei paragrafi 4.2.1 e 4.2.3, in modo da poterli sottoporre a test di peeling post-invecchiamento. Ai fini dell'ottenimento di un campione statistico di dati, si è scelto di testare 45 campioni per ognuno dei 7 nastri biadesivi in schiuma acrilica selezionati, secondo la medesima suddivisione e denominazione riportata in Tabella 5. Analogamente, sono stati testati 15 campioni per ognuno dei 3 transfer tape scelti. La normativa di riferimento considerata è la ISO 9227:2017 Corrosion tests in artificial atmospheres – Salt spray tests: in Tabella 6 sono definite le specifiche utilizzate per eseguire la prova secondo lo standard preso a riferimento.

<b>Normativa di riferimento</b>	<b>Riferimenti macchinario</b>	<b>Condizioni di test</b>
ISO 9227	Camera in nebbia salina Marca: Weiss Tipo: SaltEvent SC 500	96 ore alle seguenti condizioni: Temperatura: 35°C ± 2°C Concentrazione NaCl: 50 g/l ± 5 g/l pH: 6,5 – 7,2 velocità media di acquisizione dati per un'area orizzontale di 80 cm <sup>2</sup>

Tabella 6. Riferimenti del test di nebbia salina.



Come specificato in Tabella 6, l'apparecchiatura per il test è costituita da una cabina di prova chiusa, in cui viene atomizzata una soluzione di acqua salata ( $\text{NaCl}$  50 g/l  $\pm$  5 g/l) mediante uno o più ugelli spruzzatori utilizzando aria pressurizzata. Ciò produce un ambiente corrosivo di nebbia salata nella camera, e i campioni inseriti all'interno, esposti a queste condizioni, subiscono condizioni altamente corrosive. In Figura 38 e in Figura 39 sono raffigurati rispettivamente i campioni di nastro in schiuma acrilica e i campioni di nastro transfer tape prima del test in camera salina. I campioni sono stati posti ad adeguata distanza tra loro in modo da ottenere una dispersione di acqua salata il più omogenea possibile.

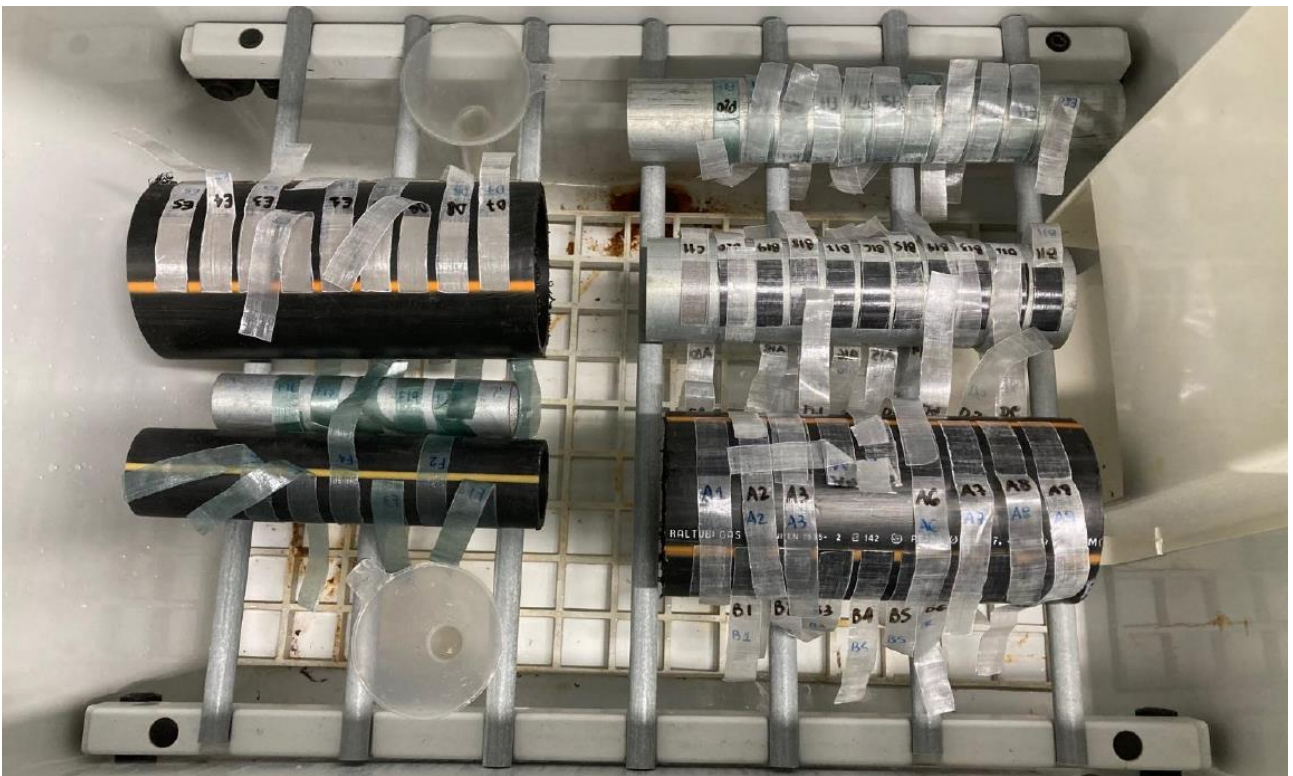


Figura 38. Campioni di nastro biadesivo in schiuma acrilica all'interno della camera di test.



Figura 39. Campioni di nastro biadesivo transfer all'interno della camera di test.

### 4.3.2 Prova di invecchiamento termico in camera climatica

Al fine di valutare le performance di adesione degli strati in tessuto MadFlex A e B, è stata eseguita una prova di invecchiamento termico accelerato seguendo come normativa di riferimento lo standard WV PV 2005 (Method A) Testing of Resistance to Environmental Cycle Test: i campioni

vengono esposti a 28 cicli di 12 ore in cui si alternano temperature da 80°C a -35°C, e condizioni di umidità relativa variabili dal 30% all'80%, in modo da simulare un invecchiamento accelerato delle riparazioni mediante calore. In Tabella 7 sono riassunte le specifiche utilizzate per eseguire il test secondo la normativa di riferimento.

<b>Normativa di riferimento</b>	<b>Riferimenti macchinario</b>	<b>Condizioni di test</b>
PV 2005 Method A	Camera climatica Marca: Weiss Tipo: VC 4150	28 cicli di 12 ore ciascuno, alle seguenti condizioni: - 40 minuti a 23°C e 30% R.H. - 90 minuti in raffreddamento fino a -35°C e 30% H.R. - 60 minuti a -35°C e un massimo di 30% R.H. - 80 minuti in riscaldamento fino a 50°C e 80% R.H. - 120 minuti a 50°C e 80% R.H. - 30 minuti in riscaldamento fino a 80°C e 30% R.H. - 240 minuti a 80°C e 30% R.H. - 60 minuti in raffreddamento fino a 23°C e 30% R.H.

Tabella 7. Riferimenti del test in camera climatica.

Il grafico in Figura 40 rappresenta i cicli termici applicati ai campioni: l'asse delle ordinate è utilizzato per indicare temperatura e umidità residua, mentre sull'asse delle ascisse viene rappresentato il tempo.

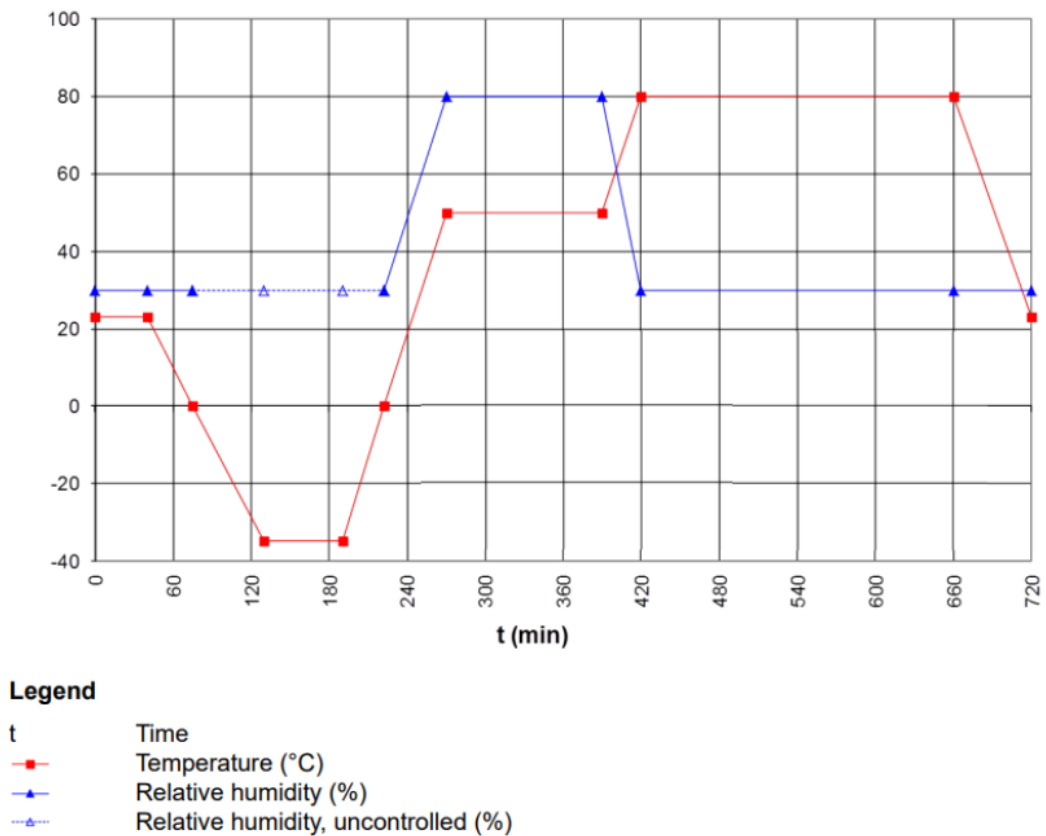


Figura 40. Ciclo termico applicato secondo la normativa PV 2005.

I campioni subiscono una degradazione a velocità dipendente dalla resistenza termica del materiale preso in esame. Mediante questo test, viene valutato il comportamento degli adesivi durante lo stress ciclico ambientale, con particolare attenzione alla suscettibilità della riparazione alle cricche, alla deformazione osservata e alla possibile delaminazione del materiale composito.

## 4.4. Prova di peeling post-invecchiamento

Una volta terminati gli step di invecchiamento in camera salina e in camera climatica, i campioni di nastro biadesivo in schiuma acrilica e di transfer tape sono stati nuovamente testati a peeling, facendo riferimento rispettivamente alle normative ISO 21809-1 e ASTM D1876 (T-Peel test). La prova di peeling dopo l'invecchiamento è necessaria al fine di valutare l'adesione dei nastri biadesivi dopo la messa in opera della riparazione, soggetta al naturale processo degradativo dato dagli agenti atmosferici. In Figura 41 sono raffigurati i campioni di nastro biadesivo in schiuma acrilica post-invecchiamento, prima di essere sottoposti alla prova di peeling.



Figura 41. Campioni post-invecchiamento prima della prova di peeling.

## 4.5 Prova di migrazione globale

La prova di migrazione globale è necessaria al fine di verificare la compatibilità degli oggetti e dei materiali con le caratteristiche delle acque destinate al consumo umano. Tali materiali non devono, nel tempo, in condizioni normali o prevedibili di impiego, alterare l'acqua con cui sono a contatto. Tali alterazioni comprendono il rilascio di sostanze nocive per la salute e la modifica delle caratteristiche organolettiche, fisiche, chimiche e microbiologiche. Questo test risulta quindi fondamentale per l'applicabilità del Kit Patch MadFlex agli impianti di tubazioni di acqua potabile destinata al consumo umano. In questo lavoro di tesi si è proceduto a valutare l'eventuale rilascio di sostanze nocive nell'acqua da parte dei materiali costituenti il kit, in particolare è stata analizzata la migrazione globale delle paste epossidiche bicomponenti utilizzate come primo strato della riparazione. Come già riportato nel paragrafo 3.2, la pasta epossidica bicomponente ha lo scopo di occludere velocemente il punto in cui la tubatura è danneggiata, entrando in diretto contatto con l'acqua al suo interno. La normativa presa come riferimento è il D.M. 06-04-2004, n. 174, All IIIc, Sezione 1, Regolamento concernente i materiali e gli oggetti che possono essere utilizzati negli impianti fissi di captazione, trattamento, adduzione e distribuzione delle acque destinate al consumo umano. (*G.U. 17-07-2004, n. 166, Serie Generale*): tale normativa indica "la concentrazione massima nel prodotto finito delle sostanze suscettibili di migrare nell'acqua, nonché i valori limite di cessione delle stesse da rispettare nell'acqua posta a contatto con il prodotto finito medesimo" [21]. Le prove sono state svolte presso il Laboratorio Chimico della Camera di Commercio di Torino: sono state fornite campionature di 7 paste epossidiche opportunamente selezionate, per un totale di 21 provini realizzati e testati. La prova prevede di determinare la migrazione globale espressa in mg/kg dalle paste epossidiche poste in contatto statico in acqua distillata per 24 ore a 40°C, previo lavaggio di queste ultime in acqua corrente per 30 minuti e successivo risciacquo rapido con acqua distillata. Come specificato dalla normativa, è stato adottato per ogni provino un rapporto superficie/volume compreso nel rapporto 2 e 0,5. In Figura 42 sono raffigurati i provini di paste epossidiche prima del test di migrazione globale. Al fine di determinare le sostanze rilasciate nell'acqua, "il liquido proveniente dalla prova di migrazione, riunito all'occorrenza, è evaporato (o distillato) fino a un volume molto piccolo, quindi travasato in capsula tarata, nella quale si completa l'evaporazione a

bagnomaria. Le ultime tracce di acqua sono eliminate in stufa, a 105°C fino a peso costante. Raffreddare in essiccatore per 30 minuti e pesare.” [21].



Figura 42. Provini per la prova di migrazione globale delle paste epossidiche.

Prima di eseguire il test, i 21 provini sono stati pesati mediante bilancia analitica e i risultati sono stati riassunti in Tabella 8:

Campione	Peso medio prima della prova	Rapporto
	[g]	superficie/volume
1	10,323	2
2	7,275	2
3	11,312	1,5
4	10,104	2
5	11,954	2
6	14,093	2
7	12,762	1,6

Tabella 8. Pesate dei campioni di pasta epossidica prima del test di migrazione globale.

## Capitolo 5

### Risultati ottenuti

In questo capitolo verranno riportati i risultati ottenuti dai test effettuati sui materiali componenti il Kit Patch MadFlex, nonché le prestazioni ottenute dai possibili materiali alternativi testati, le cui procedure operative sono state descritte nel Capitolo 4.

#### 5.1 Prova di peeling pre-invecchiamento

Di seguito sono riassunti i risultati ottenuti per le prove di peeling eseguite sui campioni di nastro biadesivo in schiuma acrilica MadFlex A prima dei test di invecchiamento: si precisa che sono stati eseguiti i test non appena l'adesivo è stato applicato sui tubi (indicato come 0h, Tabella 9) e dopo completa polimerizzazione di quest'ultimo (indicato come 72h, Tabella 10).

Campione	Spessore adesivo [mm]	Carico medio massimo 0h [N/cm]		
		PE	Acciaio zincato	Acciaio bitumato
A	0,5	7,1	9,4	9,4
B	1	8,5	14,8	9,6
C	0,6	7,8	10,9	9,7
D	0,6	15,7	20	30,9
E	1,1	16,9	30,9	19,9
F	1	14,9	25,3	16,9
G	0,4	4,5	3	2,4

Tabella 9. Peel strength 0h pre-invecchiamento per i campioni di adesivo MadFlex A.



Alla luce dei risultati ottenuti, sono necessarie alcune precisazioni in merito ai contenuti della Tabella 9. I risultati sperimentali hanno mostrato che per quanto concerne i test effettuati sull'acciaio bitumato, al fine di effettuare le prove e quindi la riparazione, è stato necessario rimuovere completamente lo strato di bitume che avvolge la tubazione nella sua circonferenza, e di una lunghezza necessaria a permettere l'applicazione dell'adesivo direttamente sull'acciaio e non a contatto con la superficie bitumata. Ciò è necessario in quanto non rimuovendo lo strato di bitume non venivano rispettati i valori minimi del fattore di sicurezza. Inoltre, è necessario precisare che il campione G presenta natura differente dagli altri: esso, infatti, appartiene sempre alla famiglia degli adesivi acrilici modificati; tuttavia, non presenta morfologia schiumogena a celle chiuse ma è supportato da emulsione acquosa. Dai dati ottenuti, riportati in Tabella 9, si può valutare come il campione G presenti prestazioni decisamente inferiori.

In Tabella 10 vengono riportati i risultati di peel strength dopo completa polimerizzazione degli adesivi MadFlex A, indicata dai produttori dopo 72h dall'applicazione:

Campione	Spessore adesivo [mm]	Carico medio massimo 72h [N/cm]		
		PE	Acciaio zincato	Acciaio bitumato
A	0,5	9,1	19,9	14,2
B	1	15,9	16,5	15,7
C	0,6	11,7	22,2	13,3
D	0,6	15,5	28,6	32,8
E	1,1	24,8	45,5	39,5
F	1	20,4	28	23,9
G	0,4	8,5	14,9	6,8

Tabella 10. Peel strength 72h pre-invecchiamento per i campioni di adesivo MadFlex A.

Per ogni adesivo testato e per tutti i materiali delle tubazioni, è stata ricavata una curva carico – deformazione, tipicamente utilizzata per descrivere la prova di peeling. Da tali curve sono stati estrapolati i valori di carico massimo, espressi in Tabella 9 e in Tabella 10 come carico medio

massimo, ottenuti dalla media aritmetica dei risultati presi in esame. A titolo di esempio, si riporta in Figura 43 la curva carico – deformazione per l’adesivo E MadFlex A applicato sul tubo di acciaio zincato, dopo 72 h dall’applicazione.

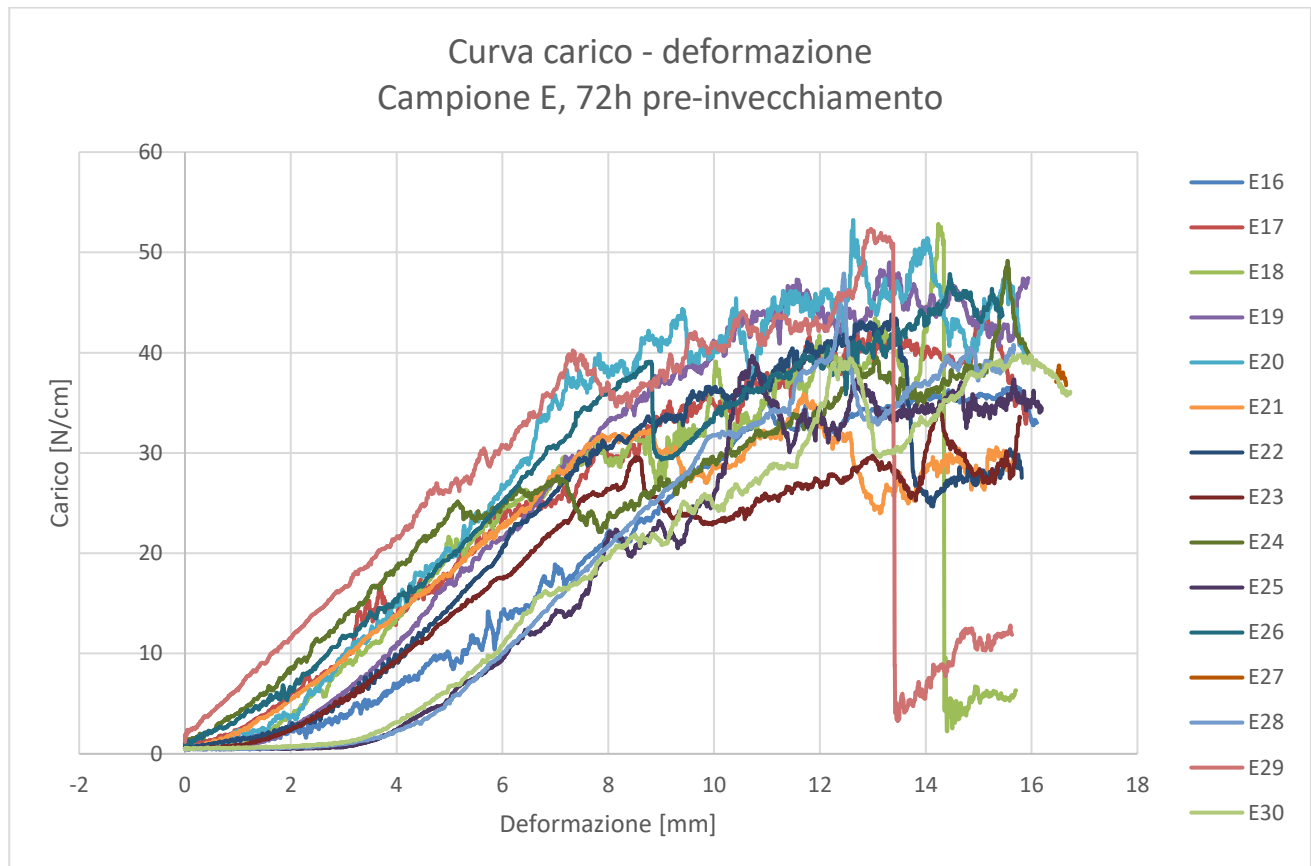


Figura 43. Curva carico - deformazione per il campione E MadFlex A su acciaio zincato, 72h pre-invecchiamento.

Tale andamento è rappresentativo per la classe di adesivi acrilici testati, in quanto mostra un andamento generale di tipo duttile, con una crescita di carico pressoché lineare, tipico della natura acrilica. Successivamente, è stato inoltre valutato, per ogni materiale costituente le tubazioni e per ogni adesivo MadFlex A testato, un corrispettivo fattore di sicurezza, facendo riferimento a una resistenza al peeling prevista di 5 N/cm e una pressione di riferimento di 20 bar. Tali valori sono stati considerati in riferimento alla funzione che la garza MadFlex A, a cui è accoppiato il nastro biadesivo, dovrà garantire, quale la resistenza all’out gassing. È bene ricordare, come descritto nel paragrafo 3.3, per quanto concerne le tubazioni di acqua potabile, il ruolo del tessuto MadFlex A sarà quello di evitare eventuali perdite dal primo strato della riparazione. Per questo motivo, è stato considerato come valore di riferimento la pressione di 20 bar, nettamente superiore alle pressioni

utilizzate nelle reti di gas metano (da 0,04 bar a 0,5 bar per la bassa pressione, fino a 5 bar per la media pressione), ma anche superiore ai valori di pressione riscontrabili nelle reti cittadine di tubazioni di acqua potabile (superiori a 5 bar). I fattori di sicurezza ottenuti sono stati riassunti in Tabella 11: tali valori sono stati ricavati considerando la peel strength misurata dopo 72h dall'applicazione dell'adesivo.

Campione	Fattore di sicurezza		
	PE	Acciaio zincato	Acciaio bitumato
<b>A</b>	1,8	3,9	2,8
<b>B</b>	3,2	3,3	3,1
<b>C</b>	2,3	4,4	2,7
<b>D</b>	3,1	5,7	6,6
<b>E</b>	4,9	9,1	7,9
<b>F</b>	4,1	5,6	4,8
<b>G</b>	1,7	2,9	1,4

Tabella 11. Fattori di sicurezza adesivi Madflex A pre-invecchiamento.

Alla luce dei dati riassunti in Tabella 11, è possibile affermare che tutti e 7 gli adesivi MadFlex A selezionati soddisfano i requisiti di pressione e di resistenza al peeling richiesti per l'applicazione. Si riscontrano i maggiori valori di fattore di sicurezza per gli incollaggi sugli acciai, mentre sul PE si riscontrano valori minori, probabilmente a causa della grande stabilità della struttura molecolare. In particolare, il campione E mostra le prestazioni migliori in termini di peel strength. Infatti, il campione E ha mostrato frattura coesiva su tutti e 3 i substrati testati, indice della creazione di forti legami con i substrati stessi. Un esempio di tale frattura è mostrato in Figura 44. È interessante notare che l'adesivo E presenti spessore maggiore di tutti i campioni testati: tale caratteristica potrebbe aver influenzato positivamente la peel strength. Tuttavia, la letteratura non è uniformemente allineata per quanto riguarda l'influenza dello spessore dell'adesivo sulla resistenza del giunto: in particolare, Gardon [22] ha condotto un test di peeling per un adesivo acrilico su un substrato di cellophane, ed ha riportato che la peel strength, proporzionale all'energia di frattura, diminuiva in modo monotono

quando lo strato di adesivo si assottigliava. Contrariamente, dallo studio condotto da Kim [23], è possibile concludere che peel strength e spessore dell'adesivo siano inversamente proporzionali. È possibile constatare, già in questa prima fase di test e dai valori ottenuti e riportati in Tabella 11, che il campione E presenta le prestazioni meccaniche migliori, anche in relazione allo spessore di quest'ultimo e alla risposta ottenuta dalle prove di peeling pre-invecchiamento.



Figura 44. Esempio di inizio di frattura coesiva.

I risultati del test di peeling pre-invecchiamento sui nastri transfer tape MadFlex B sono riportati in Tabella 12: si precisa che, in questo caso, la prova è stata eseguita dopo completa polimerizzazione degli adesivi, cioè dopo 72h come indicato dai produttori.

Campione	Spessore adesivo [ $\mu\text{m}$ ]	Carico medio massimo 72h [N/cm]
A	51	6,3
B	50	1,9
C	51	2,9

Tabella 12. Peel strength 72h pre-invecchiamento per i campioni di adesivo MadFlex B.

Il terzo strato in tessuto MadFlex B ha il compito di conferire resistenza a trazione all'intera riparazione: il nastro biadesivo transfer tape viene quindi testato facendolo aderire nelle sue due facce a due strati di tessuto costituenti la garza. Dai dati sperimentali ottenuti si può affermare che tutti e 3 gli adesivi sottoposti a test di peeling sono risultati idonei all'applicazione, in particolare il campione A presenta carico medio massimo superiore rispetto agli altri, pari a 6,3 N/cm. Per completezza di trattazione, viene proposta la Figura 45 che mostra la curva carico - deformazione del campione C MadFlex B.

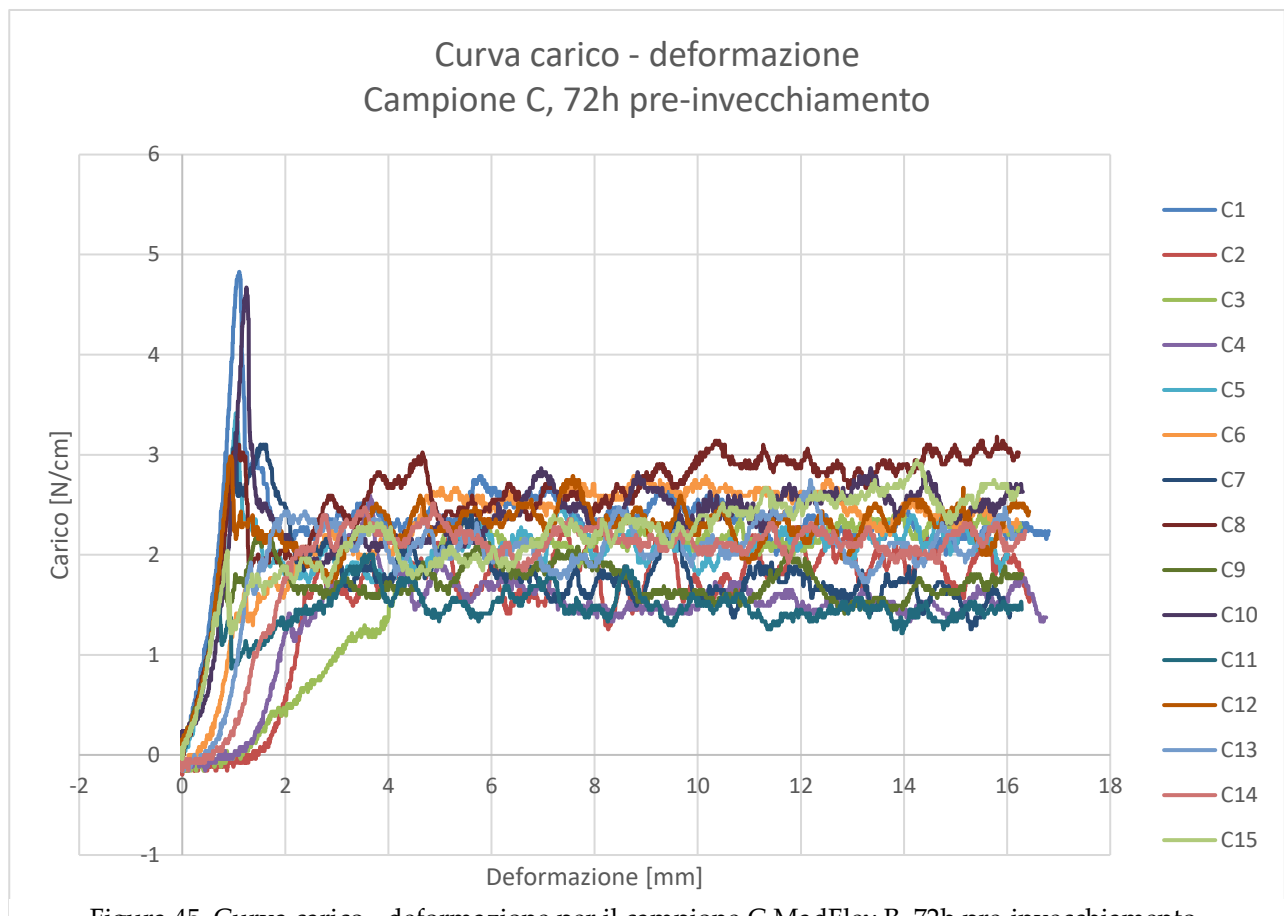


Figura 45. Curva carico - deformazione per il campione C MadFlex B, 72h pre-invecchiamento.

Gli andamenti raffigurati in Figura 45 mostrano un iniziale picco di carico, riscontrato mediamente in corrispondenza di una deformazione di 1,5 mm, e un successivo assestamento del carico. Inoltre, una possibile spiegazione atta a chiarire le differenti performance di questi adesivi mostrate in Tabella 12 può essere ritrovata nella differenza di formulazione chimica: infatti, dal momento che tutti e tre i campioni possiedono il medesimo spessore, il campione A, più performante, potrebbe presentare una maggiore concentrazione di gruppi funzionali acrilici, molto affini al tessuto MadFlex B in PE utilizzato come supporto. Dal punto di vista chimico, le interazioni che si creano tra gruppi simili risultano molto forti, portando a una stereoisomeria stabile e collaborazione tra i gruppi funzionali stessi che incrementa le performance di adesione.

## 5.2 Prove di invecchiamento

Come precedentemente evidenziato nei paragrafi 4.3.1 e 4.3.2, le prove di invecchiamento sono state eseguite al fine di valutare la resistenza della riparazione e, in particolare, le performance degli adesivi in condizioni ambientali estreme, simulando la messa in opera della riparazione in sistemi di tubazioni sotterranee e aeree. Questo test viene effettuato al fine di determinare la vita del prodotto, ricreando in laboratorio il degrado e l'usura (lesioni, formazioni di crepe, disgregazione, ruggine, etc.) subiti per mano di agenti esterni o in relazione alle proprietà fisiche del tubo stesso. Ciò permette di comprendere come le condizioni ambientali influenzino l'integrità del prodotto in test. In particolare, è stata selezionata la normativa PV 2005 Method A come riferimento per il test in camera climatica dal momento che, essendo questo uno standard tipicamente utilizzato nel settore automotive, risulta porre condizioni più restrittive, assicurando quindi la resistenza dei materiali in condizioni di invecchiamento estreme. I requisiti necessari al fine di superare tale test comprendono l'assenza di deformazioni, rigonfiamenti, distacchi superficiali, crepe o rotture: tali problematiche non sono state riscontrate nei provini MadFlex A e B testati, così come non si sono verificati distacchi delle strisce adesive. Per quanto riguarda il test in camera salina, a seguito della prova sono stati individuati fenomeni di post-trattamento quali l'ossidazione degli acciai: tuttavia, questo evento sembra non aver inficiato significativamente la resistenza al peeling degli adesivi, come verrà esplicitato nel paragrafo 5.3.

## 5.3 Prova di peeling post-invecchiamento

A seguito delle prove di invecchiamento, è stata nuovamente testata la resistenza al peeling degli adesivi accoppiati ai tessuti MadFlex A e B. In Tabella 13 sono riassunti i valori di peel strength riscontrati per i nastri biadesivi in schiuma acrilica MadFlex A sui tubi in PE e in acciaio zincato dopo i test di invecchiamento. Non è stato preso in considerazione l'acciaio bitumato perché in quest'ultimo caso è stata osservata la necessità di eliminare la parte di bitume e lasciare soltanto la zona in acciaio scoperta.

Campione	Spessore adesivo [mm]	Carico medio massimo Post-invecchiamento [N/cm]	
		PE	Acciaio zincato
A	0,5	7,7	17,2
B	1	11,2	10,5
C	0,6	7,6	20
D	0,6	9,4	33,4
E	1,1	9,4	41,2
F	1	9,6	16,8
G	0,4	15	13,7

Tabella 13. Peel strength post-invecchiamento per i campioni di adesivo MadFlex A.

Come è possibile osservare analizzando i dati in Tabella 13, le performance dei nastri in schiuma acrilica rimangono elevate anche dopo i cicli di invecchiamento in camera salina e in camera climatica, che inevitabilmente vanno ad intaccare negativamente le prestazioni di adesione. Inoltre, come nei test condotti prima dell'invecchiamento, è possibile riscontrare per tutti i biadesivi testati una differenza sostanziale tra i valori di peel strength ottenuti sul PE e quelli ottenuti sull'acciaio zincato. Infatti, ciò trova riscontro nella difficoltà di reperire in commercio adesivi adatti all'incollaggio della categoria delle cosiddette "plastiche difficili", di cui il PE fa parte, a causa della sua apolarità e dell'elevata stabilità della struttura molecolare. Per tale ragione, solitamente queste

plastiche vengono trattate a livello industriale per ottenere incollaggi più efficaci. Una ulteriore conferma delle elevate performance degli adesivi MadFlex A è data dai rispettivi fattori di sicurezza, ricalcolati nelle nuove condizioni ed espressi in Tabella 14.

Campione	Fattore di sicurezza	
	PE	Acciaio zincato
A	1,5	3,4
B	2,2	2,1
C	1,5	4
D	1,9	6,7
E	1,9	8,2
F	1,9	3,4
G	3	2,7

Tabella 14. Fattori di sicurezza adesivi Madflex A post-invecchiamento.

È interessante notare come, dopo aver sottoposto i campioni di nastro acrilico ad invecchiamento, alcuni di questi mostrino un incremento del fattore di sicurezza (si confrontino i valori per l'adesivo D su acciaio zincato e per l'adesivo G su PE). Tale aumento risulta essere positivo, in quanto è indice di un miglioramento delle proprietà adesive e quindi della forza del giunto dopo l'invecchiamento. In Figura 46 vengono riportati i confronti tra le curve carico – deformazione per l'adesivo D su

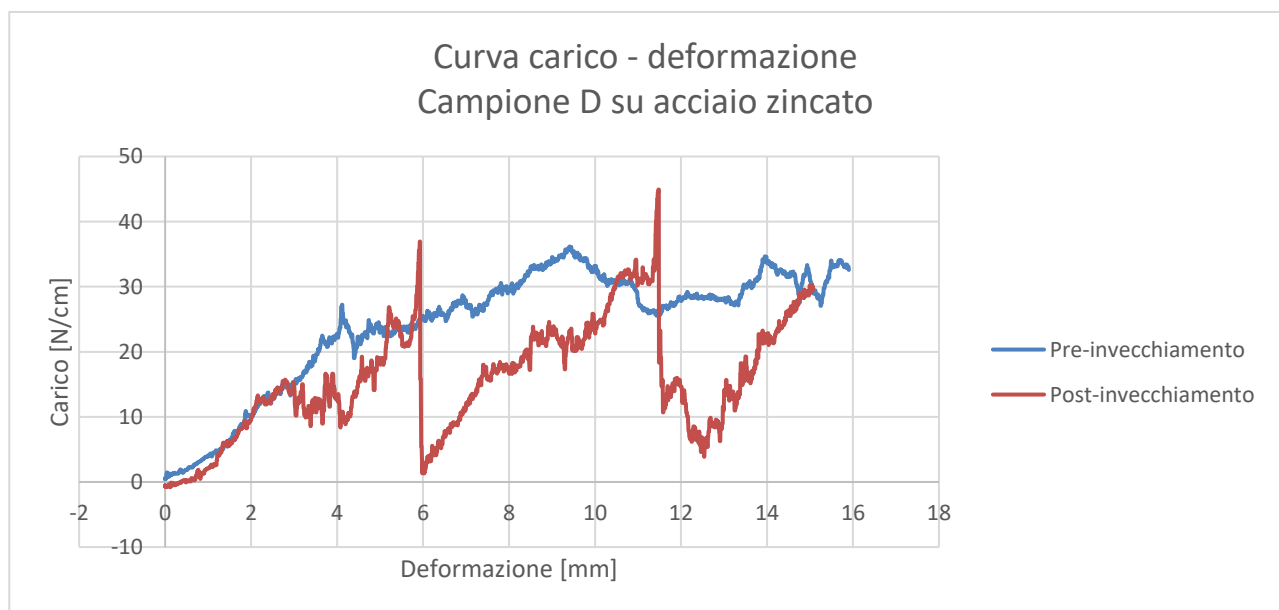


Figura 46. Curve carico – deformazione per l'adesivo D su acciaio zincato prima e dopo il test di invecchiamento.



acciaio zincato, prima e dopo l'invecchiamento. Rispetto agli andamenti sempre crescenti riscontrati prima dei test di invecchiamento e mostrati in Figura 43, in Figura 46 si evidenzia un comportamento più rigido e fragile della schiuma costituente gli adesivi e, di conseguenza, a seguito di un primo distaccamento del nastro biadesivo dalla tubazione, si sperimentano cali di carico seguiti da bruschi incrementi, necessari a distaccare il restante adesivo. Inoltre, si evidenziano picchi di carico molto più elevati rispetto al test effettuato prima delle prove di invecchiamento, indice di una miglior adesione. In Figura 47 è invece presentato il confronto tra le curve carico - deformazione per l'adesivo G su PE, prima e dopo l'invecchiamento. Come ci si aspetta, entrambe le curve possiedono un andamento simile, privo dei cali di carico e dei rispettivi incrementi che si riscontrano nel campione D dopo l'invecchiamento. Tale differenza potrebbe essere spiegata da una rigidità inferiore dell'adesivo G risultante dai test di invecchiamento.

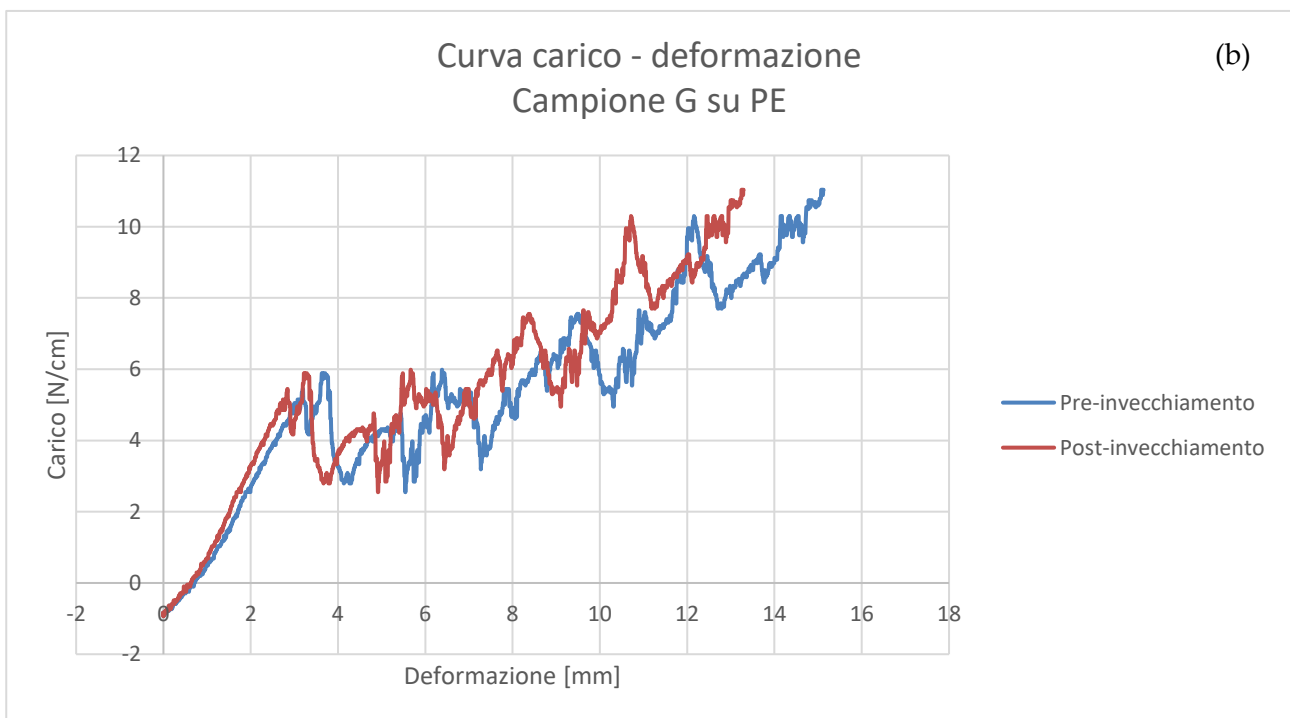


Figura 47. Curve carico - deformazione per l'adesivo G su PE prima e dopo il test di invecchiamento.

Osservando le curve in Figura 47 e i dati in Tabella 14, è possibile riscontrare una migliore affinità dell'adesivo G nei confronti del PE rispetto all'adesivo D, verificata sperimentalmente in funzione del carico massimo ottenuto necessario a distaccare gli adesivi. L'adesivo G risulta il più affine al PE rispetto a tutti i campioni testati, nonostante il ridotto spessore (0,4 mm). Ciò potrebbe essere ricondotto alla sua natura chimica, in quanto differente da quella di tutti gli altri adesivi testati: il

campione G, infatti, risulta essere un biadesivo acrilico da emulsione acquosa, privo della natura schiumogena caratterizzante gli altri adesivi.

Infine, in Tabella 15 sono riassunti i valori di peel strength riscontrati per i nastri biadesivi transfer tape MadFlex B dopo i test di invecchiamento.

<b>Campione</b>	<b>Spessore adesivo [<math>\mu\text{m}</math>]</b>	<b>Carico medio massimo Post-invecchiamento [N/cm]</b>
<b>A</b>	51	8,3
<b>B</b>	50	1,2
<b>C</b>	51	2,6

Tabella 15. Peel strength post-invecchiamento per i campioni di adesivo MadFlex B.

Dai dati riportati in Tabella 15 è possibile riscontrare l'aumento dell'adesione a seguito dell'invecchiamento per il campione A (di cui si riporta il confronto con i dati prima dell'invecchiamento in Figura 48), mentre si riscontra un lieve calo di performance per i campioni B e C, i cui dati tuttavia risultano comunque idonei all'applicazione richiesta. Analizzando la Figura 48, si osserva uno shift verso più alte deformazioni del picco di carico nel campione post-invecchiamento, ulteriore indicazione di un aumento di adesione a seguito dell'invecchiamento. Anche in questo caso, l'andamento della curva viene rispettato dopo l'invecchiamento, con un picco iniziale di carico e un assestamento di questo all'aumentare della deformazione, segno che l'adesivo ha mantenuto il suo carattere estremamente duttile nonostante i cicli di invecchiamento.

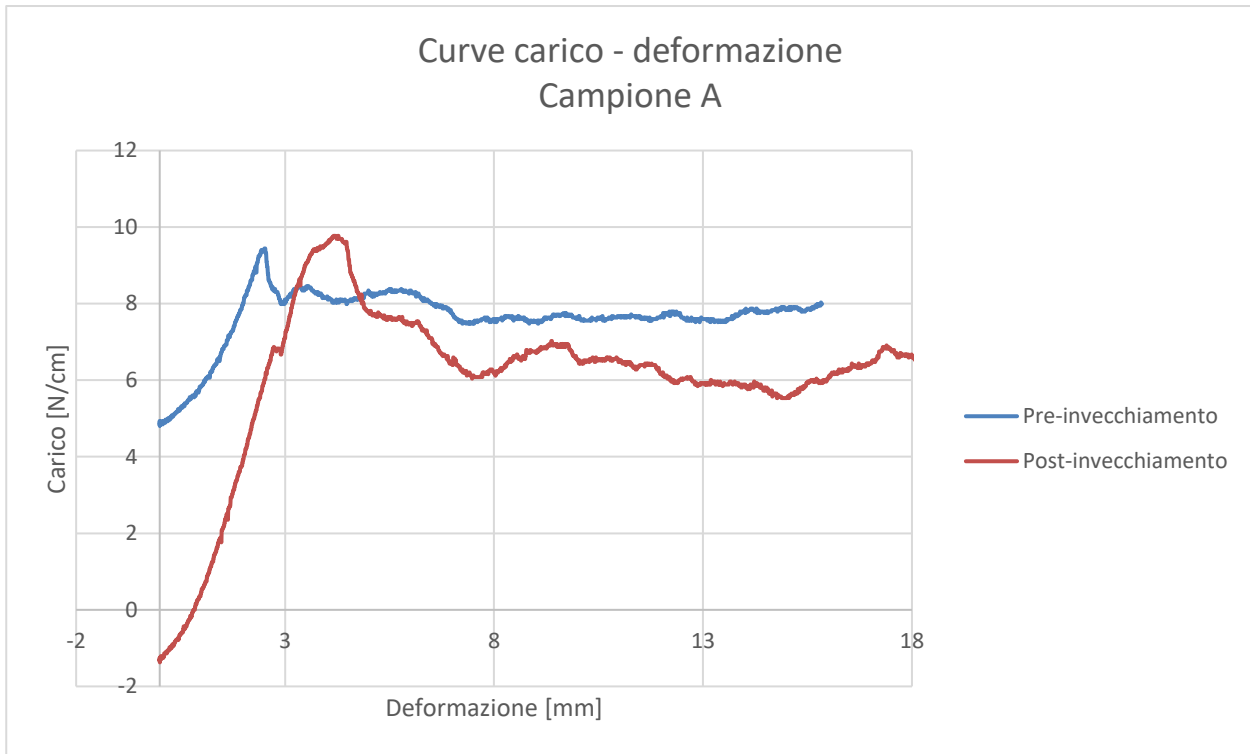


Figura 48. Confronto curve carico – deformazione per il campione di transfer tape A prima e dopo il test di invecchiamento.

## 5.4 Prova di migrazione globale

I risultati della prova di migrazione globale sulle paste epossidiche sono stati ricavati secondo la formula (9) fornita dalla normativa di riferimento [21]:

$$M = \frac{m * a2}{a1 * q} * 1000 \quad \left[ \frac{mg}{kg} \right] \quad (9)$$

in cui  $M$  rappresenta il risultato espresso in [mg/kg],  $m$  è la massa in mg di sostanza ceduta dal campione come risulta dalle prove di migrazione,  $a1$  rappresenta l'area della superficie in  $dm^2$  del campione in contatto durante la prova di migrazione,  $a2$  è l'area della superficie in  $dm^2$  del materiale

o dell'oggetto nelle effettive condizioni di impiego, mentre  $q$  è la quantità in g di acqua a contatto con il materiale o con l'oggetto nelle effettive condizioni di impiego.

In Figura 49 sono raffigurati i provini di paste epossidiche dopo il test di migrazione globale.

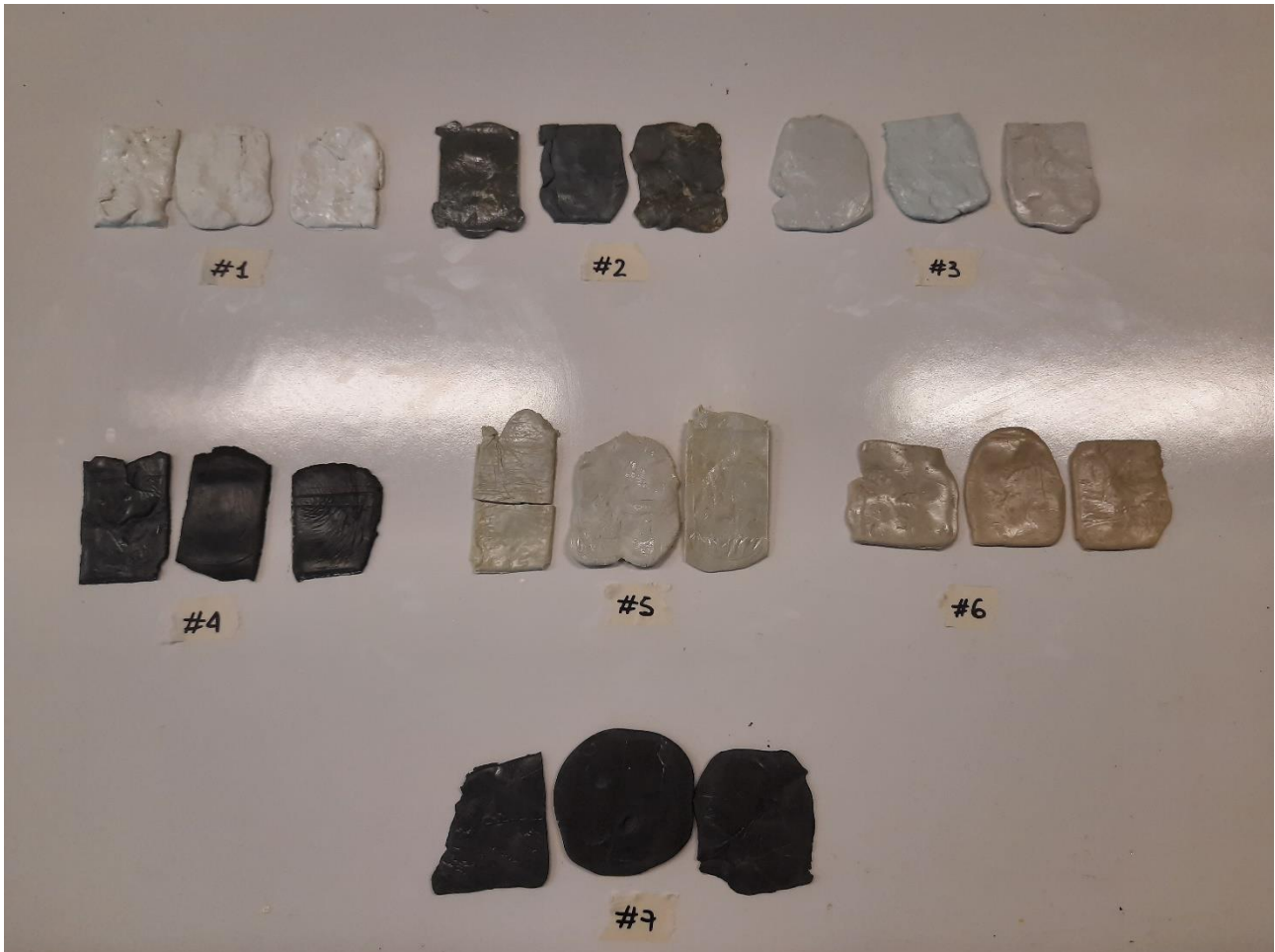


Figura 49. Provini di paste epossidiche dopo il test di migrazione globale.

I risultati ottenuti per i campioni testati sono stati riassunti in Tabella 16: è possibile osservare che 6 dei 7 campioni analizzati soddisfano la normativa di riferimento [21], in quanto vi è un rilascio in acqua inferiore o uguale a 50 mg/kg.

Campione	Peso medio dopo la prova [g] <sup>1</sup>	Valore rilevato [mg/kg]	Prezzo [€/kg]
1	10,329	28,7	139
2	7,274	207,8	201
3	11,329	37,3	192
4	10,113	24,1	264
5	11,969	46,2	192
6	14,104	10,2	122
7	12,779	21,6	273

Tabella 16. Risultati della prova di migrazione globale sulle paste epossidiche: peso medio dei campioni dopo la prova, valore rilevato e prezzo dei materiali.

Il campione 1 rappresenta la pasta epossidica attualmente in uso nel kit: dopo la prova di migrazione, questo mantiene una rigidità elevata, pur rimanendo leggermente flessibile. È stato utilizzato come standard di riferimento per valutare le possibili alternative, tenendo in considerazione la quantità di sostanze rilasciate e il prezzo al kg del materiale. Il campione 2 rilascia in acqua una quantità di sostanze superiore al valore limite imposto dalla normativa (50 mg/kg), e pertanto non potrà essere selezionato come possibile alternativa di impiego all'interno del Kit Patch MadFlex per le tubazioni di acqua potabile. Dal rapporto di prova, si evidenziano un odore sgradevole al contatto con il simulante e visibili macchie di colore giallastro, come osservabile in Figura 50.

<sup>1</sup> Il peso dei campioni sia prima che dopo la prova di migrazione globale è stato riportato per sola completezza di trattazione, in quanto non rilevante ai fini della valutazione della quantità di sostanza ceduta in acqua. Il ridotto incremento di peso riscontrabile è assimilabile all'assorbimento di acqua da parte di campioni sotto forma di umidità.



Figura 50. Campione 2 dopo il test di migrazione globale: si evidenziano macchie giallastre dopo il contatto con il simulante.

Il campione 3 risulta il più morbido e flessibile al tatto, contrariamente ai campioni 4 e 7 che sono estremamente rigidi. Tuttavia, tutti e 3 i campioni citati non risultano idonei a sopportare le pressioni di esercizio delle tubazioni di acqua: il campione 3 subirebbe un facile distacco, mentre i campioni 4 e 7 cederebbero in quanto più inclini alla formazione di cricche. Anche il campione 5 non potrà essere preso in considerazione come possibile alternativa, dal momento che, pur rispettando la normativa di riferimento, rilascia in acqua una quantità di sostanze molto vicina al limite imposto. Infine, la pasta epossidica 6 si propone come una ottima alternativa rispetto alla pasta attualmente in uso, in quanto possiede una rigidità leggermente maggiore rispetto al campione 1, che garantisce una miglior tenuta alla pressione interna della tubazione durante l'uso. Questa risulta caratterizzata dalla minore quantità di sostanze cedute in acqua, con soli 10,2 mg/kg.



# CONCLUSIONE

In questo elaborato di tesi, sviluppato in collaborazione con Composite Research S.r.l., è stato descritto un sistema di riparazione per le tubazioni di gas metano in materiale composito, ed è stata eseguita la caratterizzazione dei materiali costituenti il sistema. L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di ottimizzare e migliorare l'adesione reciproca degli strati in materiale composito, attraverso la scelta più opportuna degli adesivi, nonché di individuare materiali alternativi per l'adattamento della tecnologia al sistema di distribuzione dell'acqua potabile. I risultati sperimentali descritti nel quinto capitolo sono stati positivi, evidenziando una tenuta idraulica fino a 98 bar e valori di resistenza al peeling superiori rispetto alla soglia dei 5 N/cm (calcolata su una pressione interna di 20 bar), riscontrati anche dopo i test di invecchiamento. Grazie al lavoro di caratterizzazione descritto in questo elaborato di tesi è stato possibile individuare delle alternative performanti ai nastri biadesivi attualmente utilizzati. La selezione è stata svolta in base alle proprietà meccaniche e funzionali degli stessi, ponendo particolare attenzione ai risultati delle prove di peeling. Questi test hanno evidenziato come il nastro biadesivo più performante da accoppiare alla garza MadFlex A sia il campione E, che mostra ottime proprietà adesive su tutti e tre i materiali costituenti le tubazioni. Tuttavia, le analisi effettuate si sono focalizzate su adesivi in schiuma acrilica di produttori differenti, e non è stato quindi possibile valutare l'andamento delle tensioni e della peel strength in funzione dello spessore: sarebbe interessante, per sviluppi futuri, approfondire tale aspetto, al fine di ottimizzare gli spessori dei vari strati e quindi del materiale composito finale. Un altro aspetto che potrebbe essere sviluppato in futuro riguarda le differenze di performance di adesione correlate alla diversa natura dei nastri acrilici biadesivi accoppiati alla garza MadFlex A. Infatti, dai dati ottenuti è stato possibile riscontrare come il campione G da emulsione acquosa presenti un comportamento opposto, se confrontato con tutti gli altri adesivi testati, caratterizzati da una natura schiumogena a celle chiuse. In particolare, le prestazioni dell'adesivo G aumentano dopo i cicli di invecchiamento, contrariamente a ciò che si potrebbe ipotizzare e al comportamento degli altri campioni. Sarebbe quindi interessante approfondire tale aspetto in relazione alle caratteristiche chimiche e di processo. Per quanto riguarda il nastro biadesivo transfer tape accoppiato alla garza MadFlex B, l'alternativa più valida è stata ritrovata nel campione A, che mostra un incremento delle proprietà adesive dopo i cicli di invecchiamento. A tal proposito, è interessante notare come i provini di garza MadFlex B e biadesivo transfer tape invecchiati non mostrino, come ci si potrebbe aspettare,



un sostanziale infragilimento, quanto più un comportamento di tipo duttile anche a seguito dei test di invecchiamento. Al fine di caratterizzare in modo completo gli incollaggi di questo sistema, e migliorare le prestazioni a pressioni più alte, potrebbe essere utile dedicare studi futuri ad una analisi tomografica degli adesivi e dei substrati, prima e dopo i test di invecchiamento e di peeling, in modo da poter osservare la modalità di frattura e comprendere come eventuali vuoti e porosità possano influenzare le performance dell'incollaggio. Infine, il test di migrazione globale sulle paste epossidiche bicomponenti ha mostrato valori di rilascio sotto la soglia prevista dalla normativa per 6 delle 7 formulazioni testate. Sarebbe interessante orientare futuri studi verso test di migrazione specifica, in modo da poter identificare chimicamente ogni sostanza rilasciata dalle paste epossidiche bicomponenti. In conclusione, la caratterizzazione dei materiali e l'analisi delle prestazioni dei sistemi di incollaggio proposti ha permesso di individuare adesivi e paste epossidiche prestazionali, con caratteristiche meccaniche e funzionali soddisfacenti per l'ambito di applicazione, e che presentano un ottimo comportamento meccanico anche dopo essere stati sottoposti a cicli di invecchiamento.

# Bibliografia

- [1] Istat - Istituto Nazionale di Statistica, Utilizzo e qualità della risorsa idrica in Italia, Roma, 2022.
- [2] UNI EN 923:2016 *Adesivi - Termini e definizioni*.
- [3] S. Ebnesajjad e L. Arthur H., *Adhesives technology handbook*, William Andrew, 2014.
- [4] M. Sangermano, *Adesivi e Adesione*, 2021. 37
- [5] «What is Chemistry,» [Online]. Available: <http://www.whatischemistry.unina.it/it/maglepoxy.html>. [Consultato il giorno aprile 2022].
- [6] AVISA, «AVISA Federchimica,» marzo 2006. [Online]. Available: [https://avisa.federchimica.it/docs/default-source/default-document-library/materiali\\_didattici\\_adesivi.pdf?sfvrsn=7aaf0083\\_2](https://avisa.federchimica.it/docs/default-source/default-document-library/materiali_didattici_adesivi.pdf?sfvrsn=7aaf0083_2). [Consultato il giorno aprile 2022].
- [7] «Gruppo LNA,» [Online]. Available: <https://www.gruppolna.it/adesivi-cianoacrilici/>. [Consultato il giorno aprile 2022].
- [8] «AIPE,» [Online]. Available: [https://www.aipe.biz/mondo-eps/wp-content/uploads/sites/2/2014/11/20\\_Incollare\\_EPS.pdf](https://www.aipe.biz/mondo-eps/wp-content/uploads/sites/2/2014/11/20_Incollare_EPS.pdf). [Consultato il giorno aprile 2022].
- [9] 3M, «3M Italia,» [Online]. Available: [https://www.3mitalia.it/3M/it\\_IT/incollaggio-e-assemblaggio/adesivi-strutturali/adesivi-poliuretanic/#discover](https://www.3mitalia.it/3M/it_IT/incollaggio-e-assemblaggio/adesivi-strutturali/adesivi-poliuretanic/#discover). [Consultato il giorno aprile 2022].
- [10] «Wikipedia,» [Online]. Available: [https://it.wikipedia.org/wiki/Entalpia\\_di\\_vaporizzazione](https://it.wikipedia.org/wiki/Entalpia_di_vaporizzazione). [Consultato il giorno aprile 2022].
- [11] F. Gobber, *Introduzione e rugosità*, Torino, 2021.
- [12] A. Minini, «Andrea Minini online personale knowledge,» [Online]. Available: <https://www.andreaminini.org/chimica/liquidi/tensione-superficiale>. [Consultato il giorno aprile 2022].
- [13] D. T. Luong e R. Sprik, «Zeta Potential Measurement Using Electroosmosis in Porous Media,» *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, vol. 31, n. 4, 2015.
- [14] S. Vinto, «Adesivi per giunzioni meccaniche: proprietà e prestazioni,» 9 Febbraio 2019. [Online]. Available: <https://blog.rw-italia.it/adesivi-giunzioni-meccaniche-proprietà-prestazioni>. [Consultato il giorno Aprile 2022].
- [15] C. Badini, *Materiali compositi per l'ingegneria*, Torino: Celid, 2013.
- [16] Z. D. Weller, S. P. Hamburg e J. C. v. Fischer, «A National Estimate of Methane Leakage from Pipeline Mains in Natual Gas Local Distribution Systems,» *Environmental Science & Technology*, vol. 54, n. 14, pp. 8958-8967, 2020.
- [17] Composite Research srl, «Progetto Patch Repair Madflex,» Torino, 2022.
- [18] Composite Research srl, «Clarifications about MadFlex,» Torino, 2020.
- [19] ISO 21809-1:2018 *Petroleum and natural gas industries — External coatings for buried or submerged pipelines used in pipeline transportation systems — Part 1: Polyolefin coatings (3-layer PE and 3-layer PP)*.
- [20] AMSE, «AMSE,» [Online]. Available: <https://www.amse.it/>. [Consultato il giorno 2022].
- [21] Ministero della Salute, *D.M. 06-04-2004, n. 174*.

- [22] G. J. L., «Peel Adhesion. I. Some Phenomenological Aspects of the Test,» *Journal of Applied Polymer Science*, n. 7, pp. 625-641.
- [23] K. J., K. K.S. e K. Y.H., «Mechanical effects in peel adhesion test,» *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 3, n. 1, pp. 175-187, 1989.