

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Fotopolimerizzazione frontale di compositi
a matrice epossidica**



Relatore

prof. Marco Sangermano

Candidato

Alessandra D'Anna

Dicembre 2017

Indice

1. Introduzione	1
2. Polimerizzazione di resine epossidiche e produzione compositi epossidici.....	5
2.1 I polimeri: cenni generali	5
2.2 Le resine epossidiche e le loro applicazioni	6
2.3 Uso di resine reticolate per la produzione di materiali compositi	7
2.3.1 I compositi polimerici e le loro applicazioni	7
2.3.2 Compositi particellari: la silice.....	9
2.3.3 Compositi con fibre: le fibre di vetro	9
2.4 Polimerizzazione termica di resine epossidiche	10
2.4.1 Polimerizzazione frontale FP	11
2.5 Polimerizzazione cationica indotta da radicali RICP di resine epossidiche.....	13
3. Materiali e metodi	17
3.1 Preparazione formulazione campioni rinforzati con filler di SiO ₂	20
3.1.1 Preparazione dell'equipment e processo di polimerizzazione	21
3.2 Preparazione formulazione campioni rinforzati con fibre di vetro.....	22
3.2.1 Preparazione dell'equipment e processo di polimerizzazione	23
3.3 Metodi di misura e caratterizzazioni	24
3.3.1 Misura temperatura massima, velocità e tempo del fronte di polimerizzazione	24
3.3.2 DMTA	26
3.3.3 FE-SEM.....	29
4. Discussione dei risultati.....	31
4.1 Compositi contenenti cariche disperse di SiO ₂	31
4.2 Compositi contenenti fibre di vetro.....	36
Conclusioni.....	47
Bibliografia.....	51

1. Introduzione

Il seguente lavoro sperimentale ha come obiettivo principale la produzione di materiali compositi a matrice epossidica attraverso una reazione di fotopolimerizzazione cationica indotta da radicali (RICFP). La prima parte della sperimentazione è dedicata alla produzione di compositi con inclusioni di cariche di silice, la seconda, invece, con strati di fibre lunghe di vetro. Nel capitolo 2 sono stati affrontati i concetti teorici relativi a polimeri e resine epossidiche. Nel paragrafo 2.3 sono stati trattati più nello specifico i compositi polimerici. Questi sono materiali costituiti da una o più fasi in cui si ha l'interazione tra quella che viene definita matrice o fase continua ed una seconda fase costituita da cariche di rinforzo. Il compito della fase continua è quella di assicurare una certa forma al pezzo e trasmettere il carico al rinforzo con l'obiettivo di ottenere un materiale più resistente meccanicamente e con proprietà che sono date dalla combinazione di quelle delle singole fasi. Il prodotto ottenuto potrà essere destinato ad applicazioni in ambito industriale, in particolar modo nell'industria automobilistica, navale, elettronica, e all'utilizzo come coating ed adesivi. Per quanto riguarda il processo di produzione esso si basa sulla combinazione di una polimerizzazione frontale FP e di una polimerizzazione cationica indotta da radicali RICP. La prima, trattata nel secondo capitolo al paragrafo 2.4, è un processo termico che si sviluppa a partire da un monomero addizionato di un indurente, spesso costituito da un'ammina. La reazione si sviluppa frontalmente attraverso un'azione di auto sostegno. È basato sull'accoppiamento della diffusione termica e la dipendenza dalla legge di Arrhenius di una reazione esotermica di polimerizzazione. Viene, infatti, sfruttato il calore generato per far sì che si formi il polimero e che vi sia un fronte stabile di reazione. Ci sono tre tipi di polimerizzazione frontale: la polimerizzazione frontale termica TFP che usa una fonte esterna di energia per avviare la reazione; la fotopolimerizzazione frontale in cui la reazione è attivata da una luce UV; e la polimerizzazione frontale isotermica IFP in cui il monomero e l'iniziatore diffondono all'interno di una piccola porzione di polimero. (Pojman, 2006).

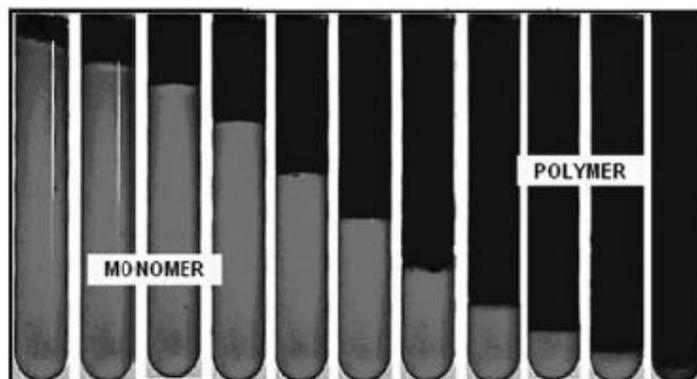


Figura 1.1: Andamento della reazione frontale di polimerizzazione tratto da Mariani *et al.*

La RICP, invece, è stata trattata nel paragrafo 2.5 del secondo capitolo. Essa è una polimerizzazione cationica indotta da radicali. Il processo è fotoiniziato e, quindi, coinvolge un monomero ed un fotoiniziatore. Quest'ultimo spesso è un sale di ariliodonio che genera, sotto l'azione della fonte luminosa UV, delle specie reattive nella prima fase del processo. Si tratta di cationi-radicali, radicali e acidi forti. Sono stati effettuati numerosi studi che spiegano il coinvolgimento di questi acidi forti che, per reazione con il monomero, producono un catione in grado di consentire la polimerizzazione portando a termine la reazione. L'azione di radicali liberi che inducono un'accelerazione della polimerizzazione cationica attivata da UV visibile è stata trattata anche da Crivello & Liu, 1998 nell'articolo "Free radical induced acceleration of cationic polymerization". Questo processo è utilizzato ad oggi nella produzione di film sottili adibiti alla protezione, coating e adesivi. Uno dei vantaggi principali di questa tecnica di produzione è la velocità di polimerizzazione e produzione del network. Di particolare interesse per le applicazioni è l'utilizzo come monomero di un composto epossidico in cui l'apertura dell'anello avviene molto rapidamente. È da tenere in considerazione, inoltre, che questi monomeri hanno ottime proprietà meccaniche e di resistenza chimica.

La reazione effettuata, però, per la stesura di questo progetto sperimentale è data dalla combinazione di entrambi i processi appena citati. Il paragrafo 2.6 del secondo capitolo è incentrato sulla RICFP. È una tecnica sviluppata negli ultimi anni ed ha notevoli vantaggi: possibilità di inizio della reazione attraverso una fonte luminosa UV, bassi costi dei reagenti utilizzati nel processo, tempo di reazione inferiore rispetto ad altri metodi. I monomeri epossidici, inoltre, sono molto indicati in quanto risultano i più vantaggiosi per la produzione di materiali compositi con questo tipo di processo. I primi studi sperimentali legati alla RICFP risalgono al 2004 quando Mariani *et al* nell'articolo "UV-Ignited Frontal Polymerization of an Epoxy Resin" spiegò i vantaggi della reazione rispetto ai singoli processi. La formulazione è costituita da un monomero epossidico, un iniziatore cationico ed uno termico. L'azione della fonte UV rende possibile l'avvio della reazione sul fotoiniziatore che genera, come nella RICP, un acido forte. Quest'ultimo ossidandosi per reazione con il monomero produce un catione che dà via alla polimerizzazione. Essendo quest'ultima una reazione altamente esotermica genera una quantità tale di calore che viene sfruttata dall'iniziatore termico al fine di ottenere un radicale reattivo. L'azione combinata del radicale con l'iniziatore cationico fa in modo che si attivi il secondo step di reazione. È così possibile ottenere un polimero con uno spessore tale non ottenibile altrimenti. Infatti, la fonte luminosa, come risaputo dalla polimerizzazione frontale, non è sufficiente ed il risultato sarebbe un polimero sottile in cui i raggi UV agiscono solo in superficie. Il meccanismo di reazione a cui si fa riferimento è stato sperimentato da Bomze *et al* ed è visibile in figura 2.9.

Le prime applicazioni del metodo reperibili in letteratura sono relative alla possibilità di polimerizzazione della resina epossidica con questo processo. L'obiettivo di questa tesi si è focalizzato su prove sperimentali che permettessero la produzione, invece, di compositi polimerici attraverso RICFP. Il terzo capitolo "Materiali e metodi" affronta nello specifico i materiali utilizzati nella sperimentazione, la preparazione della formulazione sia per il composito particellare che per quello con fibre di vetro ed il set-up scelto per entrambe le fasi di sperimentazione.

Al fine di ottenere il materiale sono state utilizzate delle inclusioni di cariche di SiO₂ (80nm, Sigma-Aldrich) e delle fibre di vetro Courier one roll UD 1200 g/m² E-CR glass type 3B Advantex SE 2020. La matrice è una resina epossidica. In particolare per la

produzione del composito con cariche disperse è stata utilizzata una BADGE Sigma-Aldrich contenente Bisphenol-A diglycidylether mentre per quello con strati di fibre di vetro l'AMPREG26 costituita prevalentemente da bisfenolo A-epicloridrina, bisphenol-F-diglycidylether, 1,6,Hexanedioldiglycidylether. Gli iniziatori utilizzati sono stati: 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-ethandiol (TPED, Alfa Aesar) per il termico e p(octylloxyphenyl)phenyliodonium hexafluoroantimonate (IOC-8 SbF₆,ABCR) per il cationico (PAG).

Per quanto riguarda la produzione di compositi particellari con silice dispersa, affrontata nel terzo capitolo al paragrafo 3.1, lo studio è stato condotto con diverse percentuali molari di iniziatore cationico e termico al fine di individuare quella ottimale. Lo stampo è lo stesso che è stato utilizzato per le prove sperimentali in " Successful radical induced cationic frontal polymerization of epoxy-based monomers by C-C labile compounds" (Bomze, Knaack, & Liska, 2015) ed è visibile in figura 3.4. Ha una grandezza di 70 x 10 x 5 mm con sei fori laterali nei quali sono state inserite le termocoppie. È stato posizionato un righello in modo da poter diagrammare la posizione del fronte in funzione del tempo al fine di conoscerne la velocità. Ogni prova sperimentale, infatti, è stata registrata con una webcam. La fibra della lampada UV che è stata utilizzata ha un diametro di 6 mm ed il modello è Hamamatsu Lightning cure LC8 spot light source, L9588. I reagenti una volta pesati sono stati disciolti con minime quantità di diclorometano che successivamente è stato eliminato ponendo l'intera formulazione sotto l'azione di una pompa rotativa standard e una pompa a membrana ad olio su un agitatore meccanico riscaldato. Per mantenere allo stato fuso la resina il pallone di vetro contenente i reagenti è stato posto in un becher contenente acqua a 50°C. Quindi i reagenti sono stati addizionati della quantità ottimale di cariche particellari di silice che è stata dispersa nella matrice. Le prove effettuate contengono una quantità di parti per cento di resina di SiO₂ dall'1% al 5%. La preparazione dell'equipment è l'aspetto più importante della prova sperimentale in quanto l'assestamento del set-up influenza notevolmente l'andamento della reazione frontale. A tal proposito prima di porre nello stampo la quantità di formulazione necessaria, questo è stato spruzzato con uno spray di PTFE (politetrafluoroetilene) per rendere più semplice l'estrazione del campione fotocurato. La reazione è stata avviata attraverso la fibra ottica della lampada UV. Una volta visibile il fronte di reazione oltre lo screen metallico, come mostrato in figura 3.4, la fonte luminosa è stata spenta. È stato possibile vedere il fronte di propagazione e l'andamento stabile della reazione.

Nel terzo capitolo di questo progetto sperimentale, in particolare nel paragrafo 3.2 sono, invece, spiegate le fasi di sperimentazione per la produzione del composito con fibre di vetro. La resina utilizzata in questo caso è l'AMPREG26. Le fasi di preparazione della formulazione sono analoghe al primo caso di studio. Anche in questo caso è stato utilizzato come solvente il diclorometano e le pompe rotativa standard e ad olio per consentire l'evaporazione dello stesso. Non trattandosi di un composito particellare, le fibre sono inserite successivamente durante la preparazione del set-up. Lo stampo usato in questo caso è in silicone, visibile in figura 3.3. La formulazione pronta è stata colata nello stampo e successivamente sono state inserite accuratamente le fibre, un esempio di esse in figura 3.7. Un ulteriore strato di resina è stato colato per coprire interamente le fibre e permettere il loro assorbimento totale. L'intero mold è stato posto ulteriormente sotto vuoto al fine di consentire l'eliminazione completa dell'aria residua. L'equipment pronto viene quindi posto sotto UV-light per l'avvio della reazione di polimerizzazione frontale. I dettagli del processo sono definiti nel terzo capitolo del progetto nel paragrafo 3.2.1. Le prove sperimentali mediamente hanno avuto un tempo di 2-3 minuti che comprende sia l'azione della fonte luminosa che la propagazione del fronte una volta spenta la stessa.

Il quarto capitolo della seguente tesi è focalizzato sulla discussione dei risultati ottenuti. I campioni prodotti sono stati levigati, tagliati e sottoposti a caratterizzazione. Sono state effettuate le analisi termico dinamico - meccaniche DMTA e per i compositi con fibre di vetro anche le analisi FESEM al fine di vedere l'interazione della matrice epossidica con le fibre poste sia in direzione longitudinale che trasversale ad essa.

Il paragrafo 4.1 di questo capitolo descrive i risultati del composito particellare. Sono stati effettuati i calcoli durante le prove sperimentali relativi alla temperatura massima (figura 4.5), alla velocità (figura 4.3) ed al tempo del fronte di reazione (figura 4.4). Inoltre sono presentati anche i risultati delle analisi DMTA di temperatura di transizione vetrosa (figura 4.6) e del modulo, i cui dati sono in tabella 4.3 al variare della %phr di cariche di silice.

Il paragrafo 4.2 dello stesso capitolo è dedicato ai risultati ottenuti nelle prove sperimentali del composito con fibre di vetro. È stato presentato un confronto tra le temperature di transizione vetrosa di compositi ottenuti per via termica e per RICFP. Per questo motivo è spiegato anche il procedimento per ottenere un composito con fibre di vetro per via termica in modo da poter paragonare, non solo i risultati delle caratterizzazioni ma anche i tempi di preparazione del campione. Il paragrafo si conclude con la discussione delle analisi al microscopio a scansione elettronica FESEM. Le immagini delle suddette sono visibili nelle figure 4.17 - 4.18 - 4.19 - 4.20 - 4.21.

2. Polimerizzazione di resine epossidiche e produzione compositi epossidici

Nel seguente capitolo vengono introdotte le basi teoriche sulle quali si è basato lo studio sperimentale. In particolare verranno trattati i polimeri ed i compositi polimerici: cosa sono e quali sono le loro proprietà. Verranno affrontati e spiegati tre tra i diversi metodi di produzione di questi materiali: la polimerizzazione termica, in particolare il metodo della polimerizzazione frontale, la polimerizzazione cationica radicalica indotta RICP e la fotopolimerizzazione cationica indotta da radicali RICFP. Quest'ultimo, in particolare, è il processo che verrà utilizzato nel corso della sperimentazione.

2.1 I polimeri: cenni generali

Con il termine polimero si intende una macromolecola, ovvero una molecola ad alto peso molecolare, costituita da una serie di *monomeri* uniti tra loro dallo stesso tipo di legame. I polimeri generalmente hanno peso molecolare maggiore di 10000 uma, non è, tuttavia, definito il limite inferiore di unità che sancisce la validità di questa definizione. In generale quando la macromolecola è costituita da un numero minore di dieci unità ripetitive è definita oligomero e non polimero. In questi casi specifici non si tratta di solidi ma di liquidi molto viscosi che trovano applicazioni in campo industriale come vernici, colle, adesivi, lubrificanti, ecc. Sulla base del numero delle unità ripetitive o strutturali US i polimeri possono distinguersi in : bassi polimeri ($10 < US < 100$), medi polimeri ($100 < US < 1000$) o alti polimeri (> 1000 US). È quindi possibile individuare nella catena polimerica un elemento che si ripete e che riproduce l'intera struttura: monomero. La reazione di polimerizzazione è quindi la reazione attraverso la quale un monomero si converte in polimero generando attraverso la ripetizione di elementi uniti tra loro dallo stesso legame. Affinché questo avvenga è necessario che il monomero abbia almeno due punti reattivi nella molecola, sia quindi *bifunzionale*. Generalmente col termine polimero si fa riferimento a macromolecole di origine sintetica: materie plastiche, gomme sintetiche e fibre tessili. In generale si possono distinguere: polimeri termoplastici e polimeri termoindurenti. I primi rammolliscono sotto l'azione del calore, possono essere modificati e tornano alla loro forma iniziale per raffreddamento. La microstruttura dei polimeri termoplastici è caratterizzata dalla presenza di legami deboli di Van der Waals tra le catene polimeriche. Gli altri, invece, dopo una prima fase di rammollimento, per azione del calore si induriscono a causa della reticolazione tridimensionale e nel momento in cui dopo la fase di indurimento questi vengono riscaldati non risultano più modellabili ma si decompongono carbonizzandosi. Questo perché la reticolazione che può avvenire nella fase di formazione del polimero indica un materiale che non potrà mai né sciogliersi in un solvente né trasformarsi in un fluido a caldo; sono quindi insolubili e infusibili. I polimeri termoindurenti sono, perciò, caratterizzati da una microstruttura reticolata connessa attraverso legami di tipo covalente. Tra le loro applicazioni ci sono adesivi, vernici, inchiostri, sigillanti, schiume, e compositi prodotti utilizzando prevalentemente resine sintetiche. Le resine più utilizzate sono: le fenoliche, le epossidiche, le poliestere insature e le vinil-estere.

2.2 Le resine epossidiche e le loro applicazioni

Questo studio sperimentale si è focalizzato sull'utilizzo di resine epossidiche che hanno buone proprietà meccaniche, eccellente adesività e buona resistenza chimica. Si tratta di polimeri termoindurenti ottenuti da monomeri che contengono l'anello epossidico a tre atomi. Quelle più utilizzate sono ottenute a partire da bisfenolo A ed epicheloridrina.

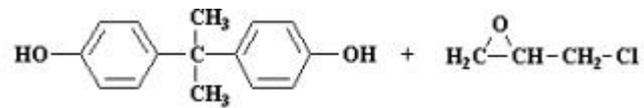


Figura 2.1: Formula chimica bisfenolo-A + epicheloridrina

Come tutti i polimeri termoindurenti le resine sono ottenute passando da un pre-polimero termoplastico a basso peso molecolare attraverso una reazione di policondensazione. Questo per riscaldamento diventa liquido al fine di poter essere lavorato e possiede alle estremità due gruppi epossidici altamente reattivi come indicato in figura 2.2.

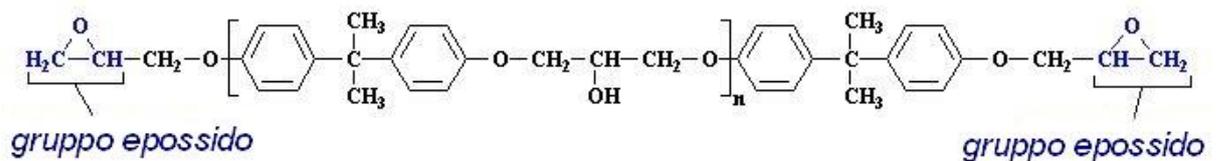


Figura 2.2: Pre-polimero termoplastico

Affinché si possa passare dal pre-polimero a quello definitivo termoindurente è necessario bloccare i legami formandone di nuovi con molecole diverse in modo tale da ottenere un reticolo tridimensionale. Questo è possibile attraverso un indurente o agente reticolante, spesso costituito da una diammina che genera un materiale duro e tenace. Ciascun gruppo amminico è in grado di reagire con due gruppi epossidici terminali di catena, ciò vuol dire che ciascuna molecola di ammina riesce a connettere quattro catene polimeriche. In figura 2.3 è possibile vedere il polimero reticolato dopo l'azione dell'indurente.

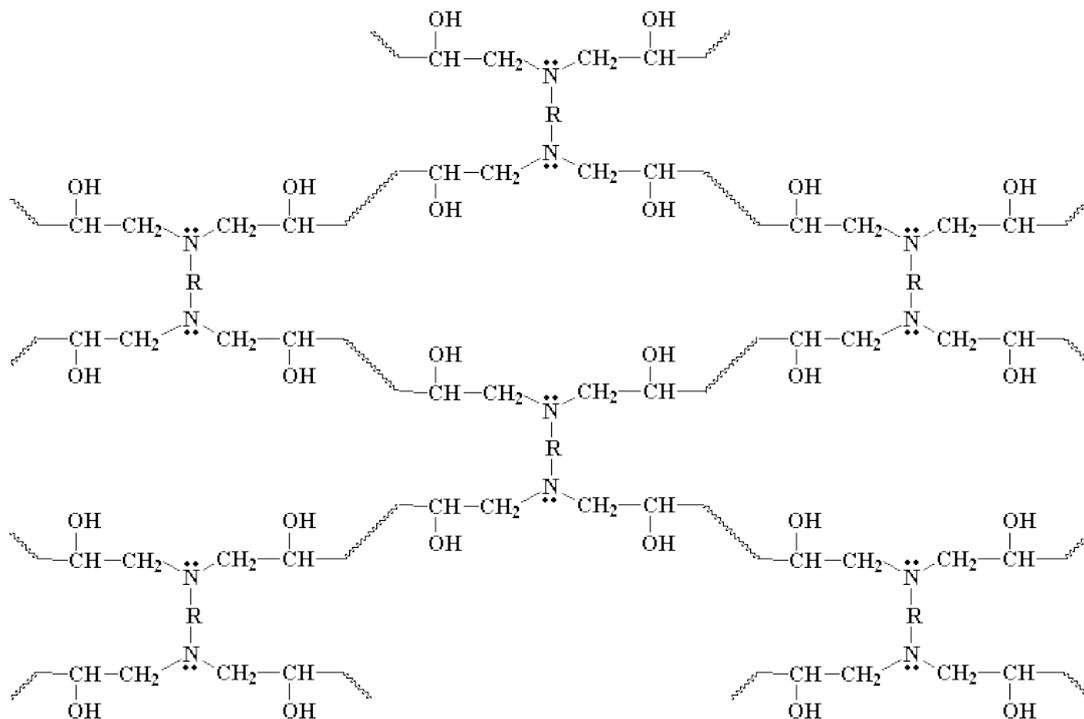


Figura 2.3: Resina epossidica reticolata con azione dell'agente indurente

Le proprietà meccaniche del polimero indurito dipendono sia dal grado di reticolazione che avviene a temperature più elevate rispetto alle altre resine plastiche, si raggiungono fino a 180°C, che dalle condizioni di curing. Le resine epossidiche sono utilizzate in diversi settori. Gli ambiti più usuali sono: industria elettrica - elettronica per le buone capacità isolanti, il settore aerospaziale in combinazione con tessuti rinforzanti come tessuti kevlar e fibre di vetro o carbonio, settore alimentare e farmaceutico per le buone caratteristiche meccaniche e nel settore civile per operazioni di ripristino oltre che come basi per la produzione di adesivi.

2.3 Uso di resine reticolate per la produzione di materiali compositi

In questo paragrafo verranno introdotti i compositi polimerici: cosa sono e quali vantaggi presentano rispetto ai polimeri. In particolar modo verrà effettuata una distinzione tra le proprietà di quelli che sono i compositi particellari e quelli con fibre, mostrando particolare interesse per le inclusioni di silice per i primi e la presenza di fibre lunghe di vetro per i secondi.

2.3.1 I compositi polimerici e le loro applicazioni

Le resine epossidiche sono molto spesso utilizzate per la produzione di materiali compositi. Con questo termine si indicano materiali ottenuti dalla combinazione di almeno due o più elementi che presentano proprietà fisiche e meccaniche differenti. Le loro proprietà sono descrivibili con le leggi che si applicano ai materiali convenzionali ma sono il frutto di azioni progettuali che danno risultati non ottenibili nei polimeri. Il

vantaggio dei compositi è, quindi, che possono essere prodotti e preparati da opportuni componenti in modo da avere delle finalità ben precise. Generalmente si tratta di prodotti costituiti da una o più fasi in cui si ha l'interazione tra quella che viene definita matrice (fase continua) ed una seconda fase che è costituita da cariche di rinforzo. Possono essere classificati in base a diverse caratteristiche: la natura della fase continua e la tipologia del materiale di rinforzo. Si distinguono infatti compositi a matrice polimerica, ceramica e metallica. Le differenze sono molteplici ma quella a cui si fa riferimento principalmente è il valore della temperatura di esercizio che varia al variare della fase continua (matrice organica $< 250^{\circ}\text{C}$, ceramica $> 1000^{\circ}\text{C}$, metallica $< 1000^{\circ}\text{C}$). Anche i rinforzi che assorbono la gran parte del carico applicato possono differenziarsi in base alla loro natura: organica, metallica, ceramica e vetrosa. La matrice si occupa di trasferire il carico in modo uniforme alla fase discontinua e di proteggere e dare una certa forma al pezzo. Le cariche, oltre a differenziarsi per la loro natura, possono essere classificati anche in relazione alla forma con la quale vengono inseriti nella matrice: inclusioni, fibre, rinforzi o fillers. I compositi, come già detto, sono materiali artificiali, multifasi, che si basano sul principio delle azioni combinate. L'ottimizzazione di questi viene effettuata attraverso la combinazione attenta di due o più materiali con l'obiettivo di migliorarne le caratteristiche anche a discapito di alcune dei singoli costituenti. Per la fabbricazione di questi materiali è di fondamentale importanza ciò che accade tra le superfici di contatto della due fasi (interfacce). Il compito delle interfacce è quello di trasferire gli sforzi dalla matrice al rinforzante poiché sono sedi di differenti interazioni tra i componenti del materiale. Si possono creare due situazioni distinte: o si creano legami forti interfacciali con carichi trasferiti con efficacia dove il materiale beneficia dell'azione del rinforzante ed il risultato sarà un prodotto con buona resistenza e rigidità nella matrice; oppure si possono instaurare legami deboli tra le due fasi con fenomeni di distacco tra matrice e rinforzo che aumentano il lavoro che deve essere svolto per portare a frattura il composito, rendendo il prodotto finale più tenace della matrice stessa. In entrambi i casi si ha un miglioramento delle proprietà meccaniche ma in termini opposti. L'obiettivo principale, tuttavia, è quello di ottenere un composito con un buon compromesso tra resistenza, tenacità e rigidità. Pertanto le proprietà finali del materiale non dipendono solo dalla fase continua bensì anche da quella rinforzante ed in particolare oltre dal tipo di rinforzante anche dalla percentuale e dalla sua disposizione all'interno della matrice.

Il seguente studio sperimentale si è soffermato su compositi particellari e compositi con fibre ottenuti utilizzando come matrice una resina epossidica. Le applicazioni principali di materiali compositi epossidici interessano l'industria elettronica, meccanica, aerospaziale.

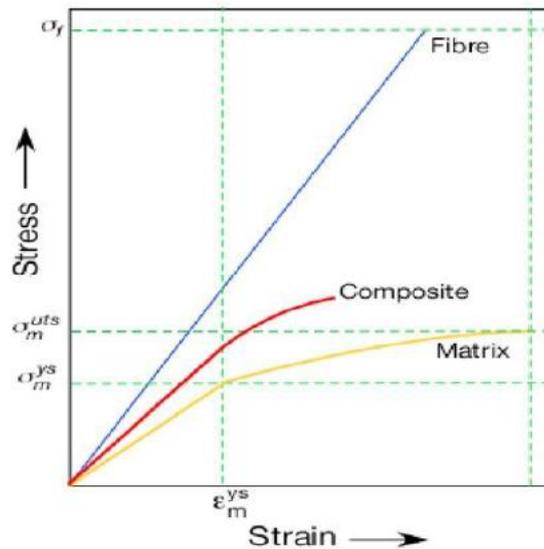


Figura 2.4: Curva sforzo - deformazione di un composito

2.3.2 Compositi particellari: la silice

Quando la matrice continua viene mescolata a cariche o fillers si parla di compositi particellari. Il vantaggio di questi materiali rispetto ad altri consiste nel basso costo e nella facilità di formatura in forme complesse durante la produzione. In particolare per la produzione di compositi polimerici di resina epossidica in questo studio sperimentale sono state utilizzate cariche disperse di SiO_2 . Si tratta di silice sostanzialmente costituita da biossido di silicio amorfo in forma fine. La silice viene utilizzata per usi generali, per la rigidità dielettrica e per la resistenza all'abrasione. Un aspetto fondamentale nella produzione di compositi particellari è dato dall'interazione matrice - particella, in quanto è stato dimostrato che le proprietà meccaniche migliorano al diminuire della dimensione delle cariche. Parallelamente a ciò ha un ruolo fondamentale l'impacchettamento e la concentrazione dei fillers in funzione delle proprietà del materiale. Aumentando la concentrazione delle cariche si arriva a un valore della frazione volumetrica in cui ho l'ottimizzazione della proprietà. Altro aspetto importante è dato dalla morfologia dei filler dalla quale dipende la forma e il modo di aggregazione degli stessi. Non è possibile ritrovare cariche singole ma solo aggregati o agglomerati generati dalla concordanza di più aggregati. Le proprietà meccaniche e termiche di questi compositi sono migliori rispetto al polimero privo di inclusioni in quanto in genere le resine sintetiche e quindi anche quelle epossidiche hanno una bassa conducibilità termica mentre nei compositi questa è nettamente migliore.

2.3.3 Compositi con fibre: le fibre di vetro

Nel caso di compositi fibro - rinforzati è di fondamentale importanza la relazione tra la lunghezza delle fibre e la matrice polimerica. L'obiettivo principale delle fibre è quello di rinforzare il materiale dove la matrice è quasi sempre una resina termoindurente, in questo specifico caso una resina sintetica epossidica. Sono eccellenti in genere in ambiente corrosivo e alle alte temperature. Nello studio sperimentale presentato sono state utilizzate fibre di vetro. Il processo di produzione delle fibre è il seguente: il vetro fuso ad alte

temperature viene stirato ad alta velocità e successivamente raffreddato. Ciò che si ottiene sono le cosiddette bavelle di vetro riunite in un filato continuo che viene sottoposto a differenti trattamenti con l'obiettivo di proteggere il materiale. In funzione della purezza si possono avere diversi tipi di vetro, tra i più comuni ci sono vetri E, R ed S. Il primo ha buona resistenza ma discreto modulo elastico, mentre gli altri hanno migliori proprietà meccaniche. La produzione di compositi con fibre di vetro in matrice epossidica costituisce uno dei più remoti processi. Le prime applicazioni furono le imbarcazioni in quanto hanno alta resistenza alla corrosione in ambienti basici come l'acqua marina. Altre aree applicative sono l'edilizia e la costruzione di serbatoi atmosferici adibiti allo stoccaggio di liquidi. Le caratteristiche chimiche principali sono: un'alta resistenza a flessione, una buona resistenza all'urto in quanto avendo una buona flessione il materiale è capace di assorbire notevolmente l'urto riducendo gli effetti negativi sulla struttura ed inoltre un'ottima resistenza termica poiché la vetroresina in ambienti freddi ha bassa dispersione di calore mentre in ambienti caldi è capace di proteggere dalle radiazioni solari. È di fondamentale importanza la dimensione delle fibre in relazione alla resistenza: in particolare aumenta la resistenza al diminuire delle dimensioni trasversali. Inoltre l'ottenimento di un grado di rinforzo elevato dipende dalla relazione che si genera tra fibra e la matrice. Considerando che questo rinforzo si annulla alle estremità delle fibre stesse è necessario che queste abbiano anche una lunghezza critica. Il valore del rinforzo raggiunge il massimo in direzione delle fibre e risulta minimo in direzione trasversale ad esse. Si distinguono fibre corte e fibre lunghe in funzione della lunghezza critica. Le prime hanno lunghezza inferiore rispetto alla critica, viceversa le altre che vengono definite anche continue. Nell'interesse dello studio sperimentale presentato sono di notevole importanza quelle continue (o lunghe). Rispetto agli altri, i compositi in cui sono utilizzate fibre lunghe presentano delle caratteristiche di anisotropia, ciò vuol dire che lungo tutte le direzioni le caratteristiche del materiale sono differenti. È possibile però in base ai carichi esterni applicati e alle loro direzioni costituire un laminato con un'orientazione di fibre di vetro capace di rendere il composito approssimativamente isotropo. In generale l'incremento delle proprietà meccaniche del materiale che è uno degli obiettivi nella realizzazione di un composito polimerico dipende da diversi fattori: dalla matrice continua, dal rinforzo utilizzato quindi dal tipo di fibra adottata, dall'orientazione del carico applicato e dalle modalità di sollecitazione. Rispetto alle fibre corte dove la trasmissione del carico dipende esclusivamente dalla matrice in quelle lunghe il carico può essere trasmesso direttamente alla fibra di vetro. Nel caso più semplice di composito con fibre unidirezionali il rapporto tra i moduli di matrice e fibre e la frazione volumetrica definiscono il carico applicato sopportabile dal materiale secondo la "regola delle miscele". È possibile ottenere materiali plastici con caratteristiche meccaniche anche più elevate dell'acciaio disponendo le fibre tutte lungo la stessa direzione.

2.4 Polimerizzazione termica di resine epossidiche

La produzione di materiali compositi con matrice epossidica avviene secondo una reazione di policondensazione. I monomeri devono presentare determinati gruppi funzionali nella catena quali il gruppo alcolico, il gruppo amminico e il gruppo carbossilico. In questa tipologia di reazione un monomero bifunzionale reagisce chimicamente con un altro che presenta le stesse caratteristiche di bifunzionalità in modo da rendere possibile generare una serie di reazioni elementari che danno come prodotto una macromolecola con massa molecolare crescente. Si ha quindi l'unione di due molecole con eliminazione di una di piccole dimensioni. Il vantaggio dell'utilizzo delle

resine epossidiche rispetto ad altre per la produzione di compositi polimerici sta nel fatto che esse hanno la capacità di reticolare con diversi agenti anche a basse temperature, a differenza delle fenoliche, in tempi non tanto lunghi. Si tratta di polimeri termoidurenti ottenuti da monomeri che contengono l'anello epossidico a tre atomi. Quelle più utilizzate a partire dal 1955 sono ottenute a partire da bisfenolo A ed epichloridrina poiché in condizioni normali le resine epossidiche non reticolano completamente. I processi di polimerizzazione più innovativi interessano la generazione di un fronte di auto-sostegno che permette di ottenere il prodotto in tempi notevolmente ridotti. È questo il caso della polimerizzazione frontale.

2.4.1 Polimerizzazione frontale FP

Il processo di polimerizzazione frontale consiste in una reazione di conversione di un monomero in polimero di auto-sostegno che propaga frontalmente. È dato dall'accoppiamento della diffusione termica e dalla dipendenza dalla legge di Arrhenius di una reazione esotermica di polimerizzazione. È spesso favorito rispetto ad altri per la velocità di preparazione del campione e la facilità di processo. Le caratteristiche del prodotto ottenuto sono, spesso, migliori o eventualmente pari a quelle del campione prodotto per convenzionale polimerizzazione termica. I primi studi risalgono a prima degli anni '70 quando Chechilo e Enilokopyan polimerizzarono frontalmente il metilmetacrilato ad alta pressione (Chechilo & Enilokopyan, 1975). Il processo viene applicato a diverse tipologie di monomeri, tra cui quelli epossidici. Le resine epossidiche, come già discusso, hanno buone proprietà meccaniche e chimiche che dipendono dalla quantità e dal tipo di indurente utilizzato durante la polimerizzazione. La FP è stata utilizzata anche per la produzione di nanocompositi. (Mariani, Bidali, Caria, Monticelli, Russo, & Kenny, 2007) Il materiale ottenuto in questo caso sono film di cristalli liquidi dispersi in un polimero sottile. Rispetto al metodo convenzionale la FP presenta diversi vantaggi. Tra questi: il processo è notevolmente più veloce rispetto alla classica reazione termica, spesso le conversioni risultano molto più alte, le proprietà meccaniche e termiche sono migliori o comparabili ai materiali ottenuti tradizionalmente ed inoltre la tecnica è poco inquinante e non richiede l'azione di una fonte di energia esterna dato che sfrutta l'esotermicità della reazione stessa per avere un fronte stabile di polimerizzazione. Per questa ultima ragione è possibile incorporare nella matrice polimerica dei filler non influenzando negativamente né sulla velocità né sulla propagazione del fronte (Nagy, Sike, & Pojman, 1995). Le temperature elevate che vengono raggiunte nel fronte di reazione permettono di utilizzare i monomeri tal quali senza, quindi, la necessità di rimuovere l'inibitore. Le elevate conversioni permettono di evitare le procedure di purificazione finale del prodotto ottenuto. Le sintesi possono inoltre essere effettuate sia in massa che in soluzione e se applicate su polimeri solidi questi vengono fusi alla temperatura del fronte.

Durante il processo di polimerizzazione frontale il calore è applicato in una piccola area del campione e per un intervallo di tempo limitato che è minore rispetto al tempo totale di cura del campione con il processo convenzionale. L'incremento locale di temperatura innesca la polimerizzazione del monomero o dei reagenti all'interno della regione di riscaldamento di interesse ed il calore rilasciato dalla cura del campione è trasferito agli strati sottostanti di formulazione non reagita, promuovendo la creazione di un calore di reazione nel fronte di polimerizzazione che propaga nel resto del monomero convertendo tutto in polimero. La velocità del fronte e la temperatura massima raggiunta sono dipendenti dall'entalpia, dalla cinetica di reazione, dalla conducibilità e dalla capacità termica della resina.

Il processo di polimerizzazione frontale è utilizzato anche per la produzione di materiali compositi. La scelta dei filler e della matrice polimerica che costituisce la fase continua dipendono dalle proprietà fisiche e chimiche del composito che viene curato. Ci sono tre tipi di polimerizzazione frontale: la polimerizzazione frontale termica TFP che usa una fonte esterna di energia per avviare la reazione; la fotopolimerizzazione frontale in cui la reazione è attivata da una fonte esterna UV; e la polimerizzazione frontale isoterma IFP in cui il monomero e l'iniziatore diffondono all'interno di una piccola porzione di polimero. (Pojman, 2006). Il meccanismo è indicato in figura 2.5.

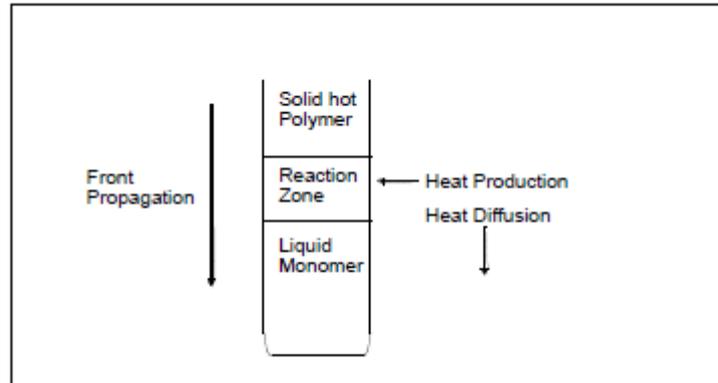


Figura 2.5: Schema polimerizzazione frontale tratta da Pojman, 2006

Di seguito, in figura 2.6, si riporta un esempio di set-up utilizzato da Scognamillo *et al.* dove è possibile vedere l'andamento della reazione frontale. In particolare è visibile la termocoppia posizionata nella formulazione che registra il valore della temperatura massima, lo stampo in cui avviene la reazione, il righello necessario per poter tracciare l'andamento nel tempo della posizione del fronte al fine di individuare la velocità del fronte stesso ed infine la posizione del fronte nel momento esatto in cui è stata scattata la foto.

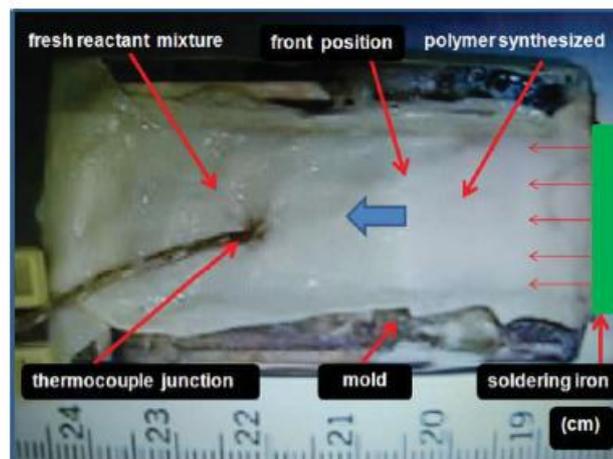


Figura 2.6: Set-up polimerizzazione frontale "Frontal Cationic Curing of Epoxy Resin" Scognamillo *et al*

2.5 Polimerizzazione cationica indotta da radicali RICP di resine epossidiche

La polimerizzazione cationica indotta da radicali è un processo fotoiniziato che coinvolge un monomero ed un fotoiniziatore. Sono stati effettuati diversi studi che coinvolgono la formazione di specie altamente reattive durante una prima fase del processo.

La polimerizzazione cationica fotoiniziata di epossidi e vinil-eteri in presenza del sale di diariliodonio come fotoiniziatore risulta accelerata nella polimerizzazione del vinil-eteri e rallentata invece nell'apertura dell'anello epossidico. I radicali liberi che inducono la decomposizione del sale di diariliodonio nella reazione producono anche un aumento del numero di ioni carbonio che provocano anche un'accelerazione dell'effetto. La fotolisi del sale di diariliodonio ha come processo dominante quello eterolitico rispetto a quello omolitico di un legame carbonio e produce un numero elevato di specie reattive: radicali, cationi e cationi-radicali. I cationi di arile altamente reattivi prodotti durante il processo così come i cationi radicali di ariliodonio generati durante la reazione di fotolisi reagiscono con solventi, monomeri o impurità per dare un acido forte. In questo caso è stato applicato il processo di RICP a due monomeri diversi e nel momento in cui entrambe le specie sono state generate tra esse si stabilisce un equilibrio. Si è giunti alla conclusione che la reazione RICP può essere influenzata non solo da fattori come i parametri sperimentali e la natura del fotoiniziatore, ma anche da fattori strutturali nel monomero stesso che non dipendono dal sito di polimerizzazione. (Crivello, Rajaraman, Mowers, & Liu, 2000).

L'azione di radicali liberi che inducono un'accelerazione della polimerizzazione cationica attivata da UV visibile è stata trattata anche da Crivello & Liu, 1998 nell'articolo "Free radical induced acceleration of cationic polymerization". Questo processo è utilizzato ad oggi nella produzione di film sottili adibiti alla protezione, coating e adesivi. Uno dei vantaggi principali di questa tecnica di produzione è la velocità di polimerizzazione e produzione del network. Di particolare interesse per le applicazioni è l'utilizzo come monomero di composti epossidici in cui l'apertura dell'anello epossidico avviene molto rapidamente, inoltre questi monomeri hanno ottime proprietà meccaniche e di resistenza chimica. La fotolisi del sale di diariliodonio, ovvero del fotoiniziatore, porta alla formazione di diverse specie reattive. Oltre a radicali e cationi-radicali vengono generate delle specie altamente acide. Questi ultimi reagendo con il monomero formano una specie cationica che consente l'inizio del processo di polimerizzazione cationica.

2.6 Fotopolimerizzazione frontale cationica indotta da radicali (RICFP) di resine epossidiche

Le resine epossidiche sono utilizzate, come già detto in precedenza, per un numero svariato di applicazioni industriali. Negli ultimi anni è stata sviluppata una nuova tecnica di polimerizzazione che combina la polimerizzazione frontale FP e la polimerizzazione cationica indotta da radicali RICP. I vantaggi sono molteplici: possibilità di inizio della reazione attraverso una fonte luminosa UV, bassi costi dei reagenti utilizzati nel processo, tempo di reazione inferiore rispetto ad altri metodi, consumo energetico minore, processo molto affine all'utilizzo di resine epossidiche a base di bisfenolo A come la BADGE e l'AMPREG26 utilizzate nel lavoro sperimentale presentato. Le applicazioni a cui sono destinati i prodotti così ottenuti sono diverse. Tra queste vi sono le industrie meccaniche, dell'automobile, aeronautiche ma soprattutto la produzione di materiali compositi a

matrice epossidica, obiettivo principale di questa tesi. I primi studi sull'utilizzo della RICFP sono stati presentati nell'articolo UV-Ignited Frontal Polymerization of an Epoxy Resin (Mariani, *et al.*, 2004). Il materiale ottenuto ha una conversione elevata anche negli strati più profondi non raggiungibili dalla sola fonte luminosa UV che, invece, si limita ad agire in superficie. Il vantaggio principale dell'utilizzo di questa tecnica di polimerizzazione è, infatti, che è possibile ottenere un materiale di spessore maggiore rispetto a quello ottenibile dalla sola polimerizzazione cationica indotta da radicali RICP.

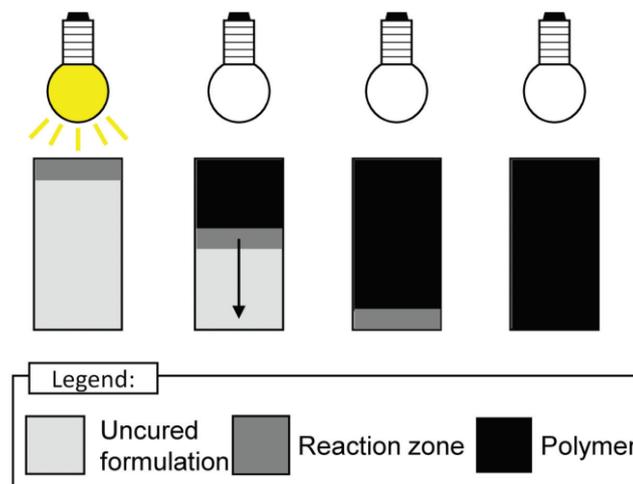


Figura 2.8: Andamento della reazione frontale per azione della fonte luminosa UV

La formulazione è costituita da un iniziatore cationico o fotoiniziatore che in genere è rappresentato da un sale iodonio, un iniziatore termico radicalico e una resina epossidica. Dall'azione fotochimica sull'iniziatore viene generata una specie cationica che porta alla formazione di un super acido prendendo un protone dal solvente o dal monomero stesso. La specie altamente reattiva prodotta allora può reagire col monomero per ottenere il polimero. Questa reazione essendo altamente esotermica produce calore che viene sfruttato dall'iniziatore termico per generare un radicale reattivo che, ossidato dall'iniziatore cationico, fa in modo che avvenga il secondo step di reazione. Il meccanismo della reazione frontale cationica di polimerizzazione a cui si fa riferimento è mostrato in figura 2.9.

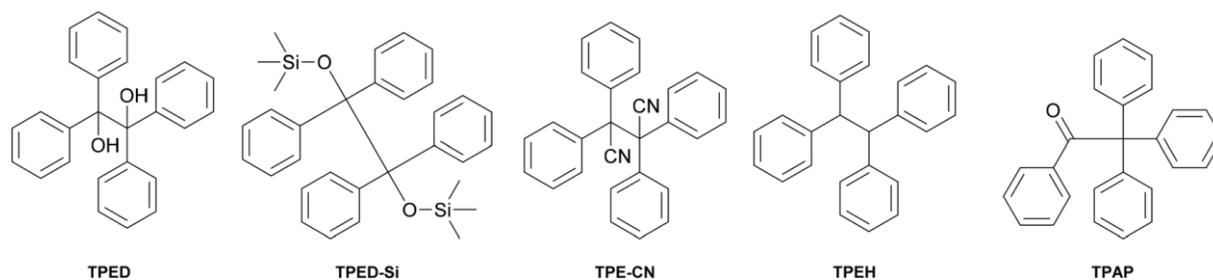


Figura 2.10: Struttura chimica di iniziatori termici per RICFP studiati da Bomze et al.

Il nitrile TPE-CN e il tetrafeniletano TPEH sono diversi dal TPED perché, come è possibile notare, quest'ultimo presenta due gruppi OH. Il loro utilizzo in questo processo è stato già discusso da Braun. Il TPED-Si è molto simile a quello utilizzato se non per la presenza di un gruppo Si. Sia il TPED che il TPED-Si hanno una struttura chimica tale da permettere lo sviluppo di una polimerizzazione frontale in quanto è fondamentale la presenza di un gruppo alcolico per la reazione frontale con la resina BADGE.

La reazione di polimerizzazione frontale indotta da fonte UV è stata utilizzata anche nella reazione di idrosilazione catalizzata da bis(acetylacetonato)platinum. Il processo è spiegato nell'articolo "UV-induced frontal polymerization of a Pt-catalyzed hydrosilation reaction" (Sangermano, Marchi, Ligorio, Meier, & Kornmann, 2013). L'azione della radiazione permette l'avvio della reazione in superficie. Il calore generato è scessivamente sfruttato per l'attivazione della catalizzatore termico che forma legami tali da polimerizzare un network tridimensionale di 4 cm di spessore. La polimerizzazione frontale che avviene è una reazione di auto-sostegno che sfrutta il calore di reazione generato dalla dissociazione del catalizzatore. È stato dimostrato che è sufficiente applicare la fonte luminosa in una porzione ristretta della formulazione per ottenere un fronte stabile della reazione.

3. Materiali e metodi

I materiali utilizzati per la sperimentazione sono stati: Bisphenol-A diglycidylether (BADGE, Sigma-Aldrich), 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-ethandiol (TPED, Alfa Aesar), p(octyloxyphenyl) phenyliodonium hexafluoroantimonate (IOC-8 SbF₆, ABCR), SiO₂ nanopowder (80nm, Sigma-Aldrich), dichloromethane (p.a., Merck), AMPREG 26 (bisfenolo A-epicloridrina, resine epossidiche, bisphenol-F-diglycidylether, 1,6,Hexanedioldiglycidylether), fibre di vetro (Courier one roll UD 1200 g/m² E-CR glass type 3B Advantex SE 2020). Questa tipologia di fibre di vetro rispetto ad altre è più diffusa a livello tecnologico e contiene, oltre all'elemento principale che è la silice altri ossidi come allumina, CaO, MgO, B₂O₃.

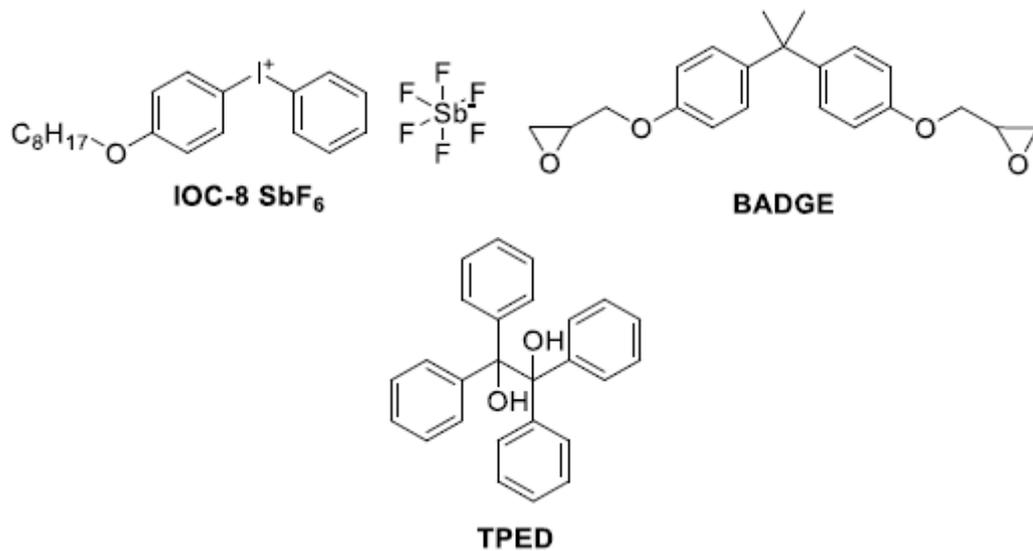


Figura 3.1: Struttura chimica dei reagenti utilizzati

Per la produzione del composito con fibre di vetro è stata utilizzata una resina epossidica diversa rispetto alle prove per il composito con cariche di SiO₂. Nel primo caso è stata usata AMPREG 26 mentre nel secondo BADGE. L'A26, con peso molecolare medio ≤ 700, è un'ottima resina con proprietà meccaniche elevate. Quando viene curata a temperatura ambiente nei processi termici e viene posta successivamente in forno alla temperatura di 80°C può, tuttavia, sviluppare una temperatura di transizione vetrosa superiore ai 100 °C. Ha una facilità estrema di impregnare le fibre grazie alla sua bassa viscosità dopo la miscelazione. Il bisfenolo diglicil-etero invece (BADGE) di massa molare pari a 340,42 g/mol è una resina epossidica incolora che però fonde a temperature superiori a quella ambiente (circa 50°C). Tra le due la differenza sta nel peso molecolare e nella struttura chimica ma sostanzialmente entrambe contengono bisfenolo-A.

Le strumentazioni utilizzate per la reazione sono la lampada Hamamatsu Lightning cure LC8 spot light source, L9588-02 con fibra ottica di 6 mm di diametro e una lampada UV

Dymax ECE 5000 per le prove fallite, ovvero quelle dove la polimerizzazione frontale non è avvenuta.



Figura 3.2: Hamamatsu Lightning cure LC8 spot light source, L9588-02 (sinistra) tratta da <http://www.hamamatsu.com/jp/en/L9588.html>; lampada UV Dymax ECE 5000 (destra)

L'equipment utilizzato nei due casi di studio è diverso. Nel caso della produzione del composito con fibre di vetro è stato preparato uno stampo di silicone come mostrato in figura 3.3. Il silicone è stato lasciato per 24 ore a temperatura ambiente. La profondità dello stampo ha permesso di ottenere un composito curato di spessore dell'ordine dei centimetri. La formulazione preparata ha assorbito le fibre di vetro e ha riempito totalmente lo stampo prima che venisse avviata la reazione.



Figura 3.3: Stampo utilizzato per la produzione del composito con fibre di vetro

Contrariamente per la produzione del composito con filler di SiO_2 l'apparato utilizzato per la RICFP è mostrato in figura 3.4 ed è stato sviluppato da Bomze et al. (Bomze, Knaack, & Liska, 2015)

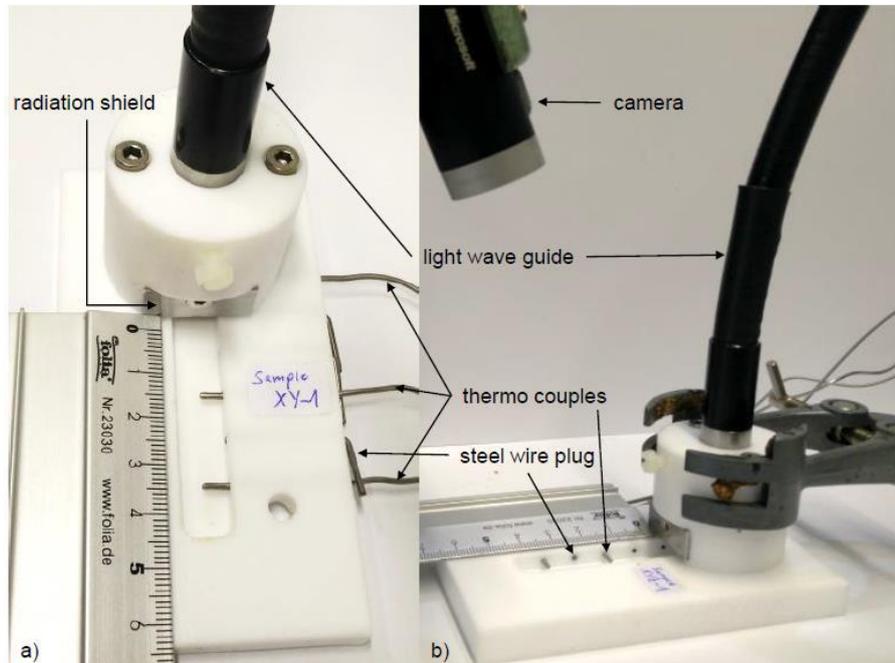


Figura 3.4: Equipment per produzione del composito con cariche di SiO_2

Lo stampo ha dimensioni 70 x 10 x 5 mm, ha sei fori laterali nei quali verranno inserite le termocoppie per la misura della temperatura massima durante la reazione. Il righello è stato posizionato in modo tale da rendere possibile l'andamento del fronte di polimerizzazione nel tempo. Da notare, infatti, anche la presenza di una webcam adibita alla registrazione delle prove sperimentali. La fibra della lampada UV è fatta passare attraverso una parte dell'apparecchiatura in modo che non fosse inclinata ma che restasse il più dritta possibile. E' presente uno scudo metallico per protezione dalla luce UV. (figura 3.4)

Di seguito sono riportate in figura 3.5 le grandezze dello stampo utilizzato per le prove sperimentali di produzione del composito con cariche disperse di silice.

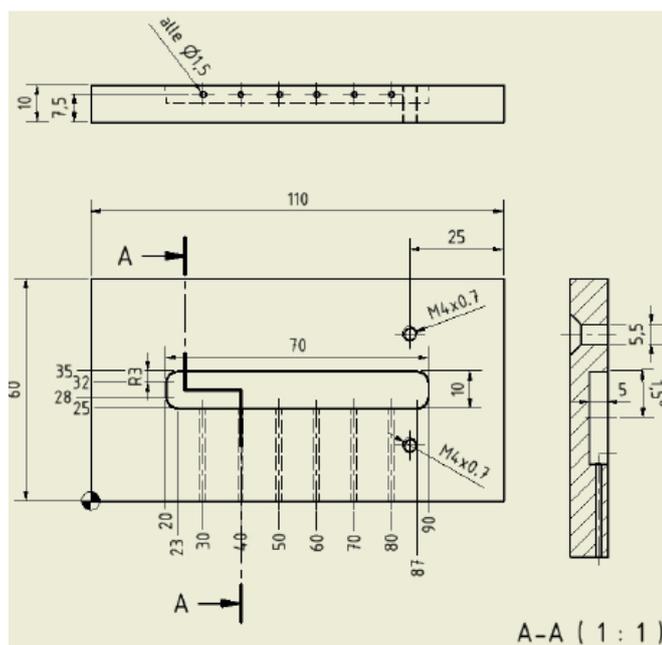


Figura 3.5: Grandezze dello stampo per produzione del composito con cariche di SiO_2

3.1 Preparazione formulazione campioni rinforzati con filler di SiO_2

Per la preparazione del campione destinato alla caratterizzazione sono state effettuate diverse misure al fine di individuare la formulazione ottimale. Lo studio è stato condotto con le seguenti percentuali molari:

- 1% mol PAG - 1% mol TPED
- 1.5% mol PAG - 1% mol TPED
- 2% mol PAG - 1% mol TPED
- 2% mol PAG - 2% mol TPED

Si è iniziato lo studio considerando le formulazioni analoghe alla sperimentazione di Bomze et al. (Polym. Chem., 2015) ma si è notato che nei risultati era influente la sorgente della luce UV. Pertanto, come è stato riportato nell'articolo "UV-cured Epoxy Composites by Radical Induced Cationic Frontal Polymerization" (Klikovits, D'Anna, Knaac, Liska, & Sangermano, 2017), le percentuali sono state aumentate per entrambi gli iniziatori al 2% mol. Queste quantità sono state utilizzate successivamente per la produzione di compositi epossidici con fillers di SiO_2 .

La preparazione della formulazione prevede diversi step. Al fine di riempire lo stampo si considerano circa 3.9 g di reagenti: BADGE, IOC-8 SbF6 e TPED. La resina è stata posta inizialmente in forno alla temperatura di 50°C al fine di averla allo stato fuso. I reagenti sono stati pesati e posti all'interno di un pallone di vetro, accuratamente avvolto in carta alluminio per proteggere gli iniziatori fotosensibili. In seguito è stato aggiunto diclorometano (CH_2Cl_2), usato per sciogliere i due iniziatori. Le prime prove sperimentali sono state effettuate in assenza di cariche per definire se la percentuale molare dei reagenti fosse tale da permettere alla reazione di avvenire frontalmente. Successivamente è stata aggiunta la quantità di nanopowder di SiO_2 alla soluzione. Gli esperimenti sono stati condotti con percentuali molarie di filler dall' 1% al 5% phr (parti per cento di resina).

Il pallone contenente la formulazione è stato posto in un becher con acqua su un agitatore meccanico riscaldato in modo tale da mantenere allo stato fuso la resina. È stata utilizzata inizialmente una pompa rotativa standard per circa 5 ore e dopo una pompa a membrana ad olio per almeno 3 ore, a seconda della formulazione e della quantità di cariche, per ottenere l'evaporazione completa del solvente. In seguito la formulazione è stata posta nello stampo. La percentuale di fillers utilizzata non ha superato il 5 % phr poiché la formulazione sarebbe stata troppo viscosa. In questo studio sono stati effettuati tre esperimenti per ogni prova ed i risultati delle seguenti caratterizzazioni sono stati mediati. Nonostante ciò le percentuali di fillers prese in considerazione per lo studio sono state 1,2 3% phr, oltre la formulazione avente lo 0% di SiO₂ necessaria per effettuare un confronto tra il polimero reticolato e il composito ottenuto.

3.1.1 Preparazione dell'equipment e processo di polimerizzazione

L'aspetto più importante della sperimentazione è l'inizio della reazione di RICFP poiché è influenzato notevolmente dalla sorgente luminosa utilizzata e dalla sua intensità. Ciò è strettamente collegato al set-up. Inizialmente è stata proposta una tipica impostazione sperimentale, seguendo le linee guida dei primi esperimenti in cui è stato utilizzato questo metodo:

- Termocoppie in posizione 1, 3, 6

Di cinque esperimenti avviati soltanto tre generavano con successo un fronte stabile per il completamento della polimerizzazione frontale. Nell'esaminare la possibile causa si è arrivati alla conclusione che la termocoppia in posizione 1 all'interno dell'area di irradiazione impediva la propagazione del fronte. Pertanto è stato deciso di cambiare la posizione delle termocoppie.

- Termocoppie in posizione 2, 5, 6

In questa seconda configurazione la termocoppia è in posizione 5 e non 4 perché si è visto che per le successive misure DMTA, che prevedono il taglio del campione, i provini devono avere una grandezza tale da permettere l'analisi. Nella precedente configurazione il campione avrebbe presentato il foro causato dalla presenza della termocoppia.

Lo studio inizialmente è stato effettuato variando l'intensità della sorgente luminosa al 60% 80% e 100%. Tuttavia per le prove che interessano la produzione del composito polimerico l'intensità è stata mantenuta al 100%. Utilizzando questo set-up ottimizzato con l'apparecchiatura fornita è stato possibile eseguire ulteriori sperimentazioni. Poiché queste condizioni offrono un'eccellente riproducibilità, sono state mantenute costanti durante il processo di screening per la produzione di compositi seguendo il metodo di reazione di fotopolimerizzazione frontale (RICFP).

Il set-up utilizzato è stato messo in prova da D. Bomze, P. Knaack e R.Liska (Polym. Chem., 2015). Lo stampo è stato spruzzato con uno spray di PTFE (politetrafluoroetilene) in modo tale da rendere più semplice la rimozione del campione dallo stampo stesso. Lo spray è stato utilizzato anche sulle termocoppie prima che venissero inserite nel set-up per facilitare l'estrazione. Una volta preparata l'apparecchiatura e aver versato la formulazione con una quantità di circa 3,9 g si è dato inizio all'esperimento. È stata posizionata la fibra ottica in posizione verticale e si è dato inizio alla reazione con l'irradiazione. Una volta visibile il fronte di reazione oltre lo screen metallico nel set-up la lampada è stata spenta. È stato possibile, quindi, vedere il fronte di polimerizzazione che si è propagato fino al termine dell'esperimento. Tutti gli esperimenti sono stati eseguiti tre volte e sono stati

registrati per mezzo di una webcam posizionata sul set-up in modo tale da poter avere visibile il fronte di reazione per calcolare velocità e tempo. Tutti i dati raccolti sono stati mediati ed utilizzati per la caratterizzazione del materiale.

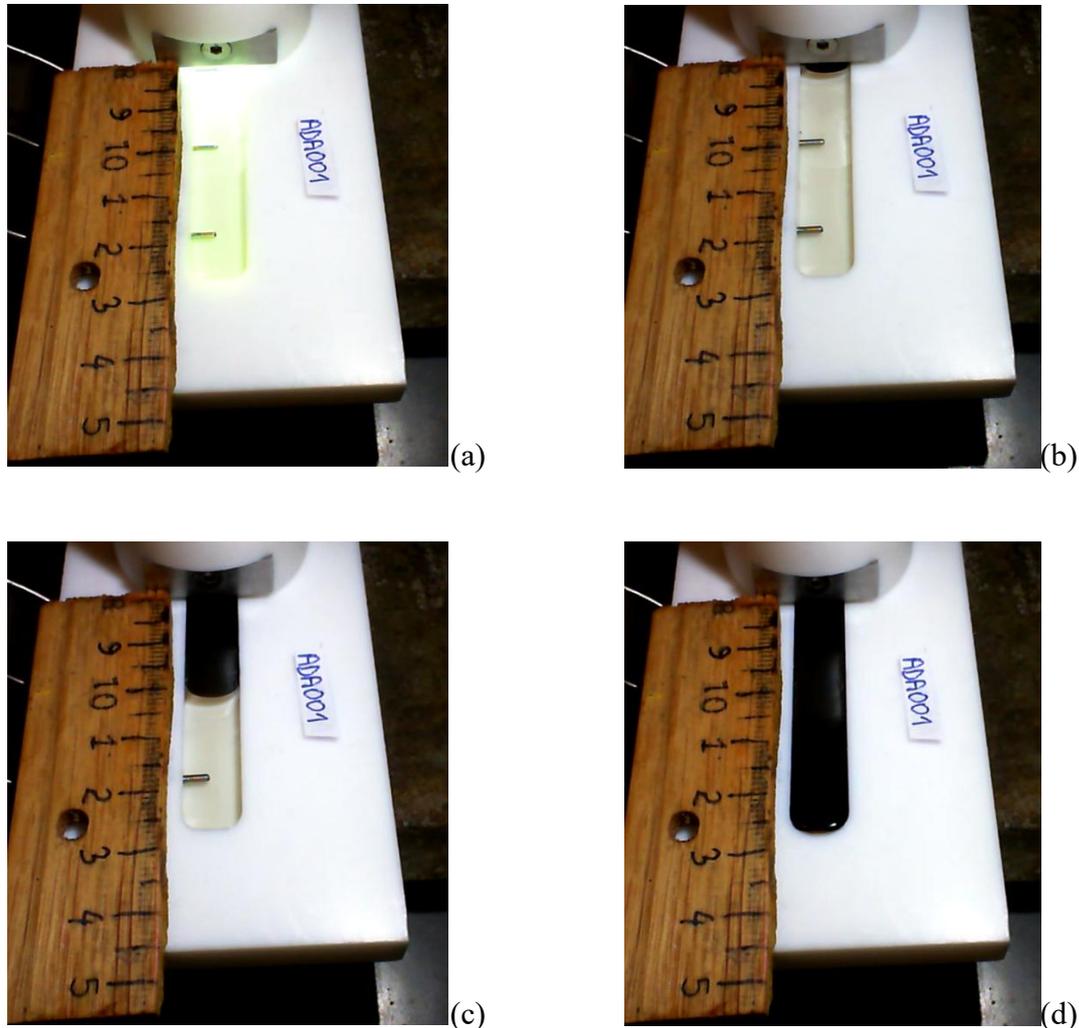


Figura 3.6: Andamento della reazione di fotopolimerizzazione frontale per la produzione di composito con cariche disperse di silice. Avvio della UV lamp (a); inizio del processo frontale oltre lo screen metallico (b); metà reazione (c); termine della reazione (d)

3.2 Preparazione formulazione campioni rinforzati con fibre di vetro

Per la preparazione del campione in principio sono stati pesati gli iniziatori cationico e termico dissolti con l'aggiunta di minime quantità di diclorometano. Successivamente è stata aggiunta la resina ed il tutto è stato posto sotto l'azione di una pompa rotativa standard per circa 5 ore. Di seguito, invece è stata utilizzata una pompa a membrana ad olio (circa 0.03 mbar) sotto cappa che ha permesso la totale evaporazione del solvente e di eventuali tracce di acqua per ridurre la porosità del campione al minimo, per un tempo di circa 3 ore fino alla totale scomparsa di bolle visibili nella soluzione. Prima di individuare

la formulazione ottimale affinché avvenisse la reazione frontale sono state effettuate le seguenti prove dove è stata variata la quantità molare degli iniziatori:

- 1 % mol PAG - 1% mol TPED
- 1.5% mol PAG - 1% mol TPED
- 2% mol PAG - 1% mol TPED

Come si può notare, la percentuale molare dell'iniziatore termico è mantenuta all'1% mentre è stata variata quella dell'iniziatore cationico dal quale dipende l'avvio della fotopolimerizzazione. La formulazione ottimale individuata dalle prove sperimentali corrisponde al 2% mol PAG e 1% mol TPED in quanto si è osservato che con percentuali minori di PAG e TPED la reazione si avvia ma il fronte di reazione non si propaga. Con l'assenza, invece, di TPED si è giunti alla conclusione che la reazione non avviene. Per le reazioni frontali non riuscite è stata utilizzata un'altra lampada UV statica, Dymax ECE 5000. Lo studio è stato condotto inizialmente su campioni di sola resina affinché fosse possibile verificare la giusta quantità molare degli iniziatori per avere un fronte di propagazione stabile. Successivamente, invece, sono state inserite le fibre di vetro: prima un solo strato e poi due strati posti trasversalmente tra loro di dimensioni 4 cm x 5,5 cm.

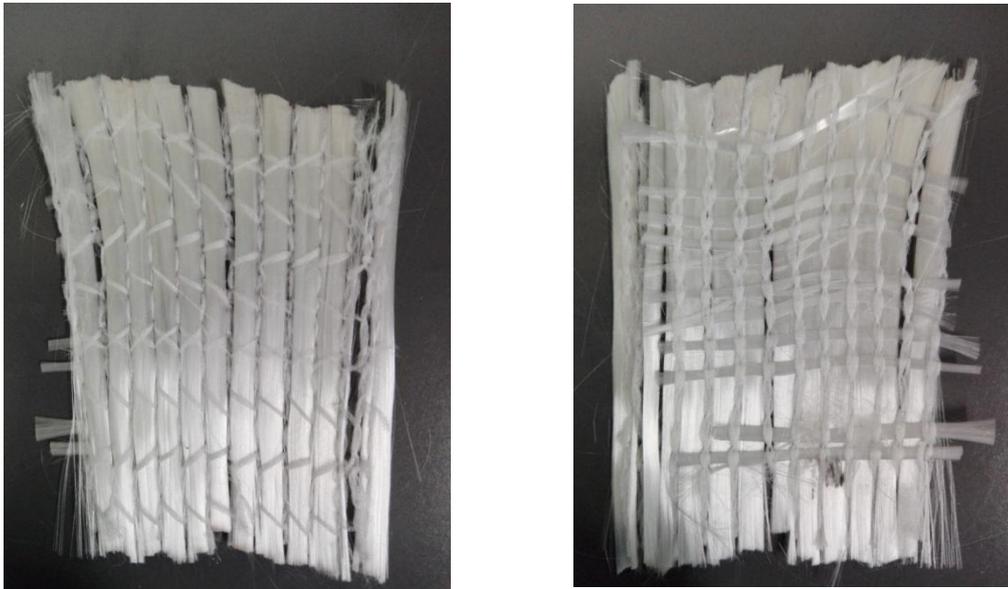


Figura 3.7: Esempio dimensioni fibre di vetro utilizzate nella prova

In figura 3.7 è possibile notare un esempio delle fibre di vetro utilizzate e tagliate di dimensioni pari a quelle dello stampo. Quando la prova è stata eseguita con due strati, si è proceduto sovrapponendoli in modo trasversale tra loro.

3.2.1 Preparazione dell'equipment e processo di polimerizzazione

Una volta preparata la formulazione sono state tagliate le fibre di vetro, pesate prima di essere posizionate nello stampo in silicone. Per prove sperimentali con un unico strato queste in media avevano peso pari a 0.8-0.9 g, quindi circa il doppio per prove in cui gli strati erano due. Di seguito è stata versata la soluzione nello stampo, posizionate le fibre e versata la restante parte della resina in modo tale che le fibre di vetro fossero completamente adsorbite. Il mold è stato posto sotto vuoto e ad aspirazione per circa 8 ore

affinché venisse eliminata l'aria residua tra le fibre di vetro. Una volta pronto è stato posto sotto UV-light (Hamamatsu Lightningcure LC8 spot light source, L9588-02) avviata ad una distanza dallo stampo di 1 cm. Dopo circa 10 secondi dall'avvio della lampada si è notata la propagazione del fronte e l'irradiazione è stata fermata. Tutte le prove sperimentali sono state effettuate due volte ed i risultati delle successive caratterizzazioni sono stati mediati. L'esperimento è durato 2-3 minuti per ogni prova. Lo studio non ha previsto la variazione dell'intensità della sorgente UV che pertanto è stata mantenuta al 100%. Le prove sono state quindi effettuate su campioni privi di fibre di vetro, con un solo strato e con due strati. Questo per poter confrontare il tempo di reazione che, in accordo con la logica, è più basso nel caso di polimero e più alto nel caso di composito. In particolare, nel caso di composito con due strati la reazione è notevolmente più lenta, poiché questi creano una resistenza maggiore nel procedere della stessa. Un volta finita la prova il campione ottenuto è stato lavato con acetone per eliminare la resina residua, successivamente si è proceduto a levigarlo e tagliarlo per le successive caratterizzazioni, in particolare per le prove di analisi termico dinamico meccanica (DMTA) e FE-SEM.

3.3 Metodi di misura e caratterizzazioni

In questa sezione verrà spiegato come si è proceduto a caratterizzare il prodotto ottenuto. Per entrambi i campioni delle due fasi dello studio di sperimentazione, la caratterizzazione comprende l'analisi termico dinamico meccanica DMTA. Esclusivamente per il composito con fibre di vetro, invece, è stata effettuata un'analisi FESEM. Questo per poter vedere l'interazione della matrice polimerica con le fibre, ben più difficile da individuare in un prodotto che contiene delle inclusioni di cariche. Per il composito con fillers di SiO₂, contrariamente all'altro, sono stati calcolati anche alcuni parametri durante il processo: temperatura massima, velocità e tempo del fronte di reazione.

3.3.1 Misura temperatura massima, velocità e tempo del fronte di polimerizzazione

Il calcolo dei parametri della sperimentazione, ovvero la temperatura massima, la velocità del fronte e il tempo del fronte di polimerizzazione, è stato effettuato solo per la produzione del composito con fillers di SiO₂. Ciò perché l'equipment che lo permetteva ideato da Bomze et al. (Polym. Chem., 2015) era disponibile in questa prima fase di sperimentazione.

Il valore della *temperatura massima* è stato individuato grazie alle termocoppie inserite nello stampo in posizione 2, 5 e 6 collegate ad un Pico TC-08 USB Logger (convertitore AD). Per mezzo del software Picolog (versione 5.23.0) è stato registrato il valore della temperatura più alta durante la reazione che, in definitiva, costituisce la massima temperatura (T_{max}) della reazione.

Per conoscere il valore della *velocità del fronte* di reazione tutte le prove sono state registrate attraverso una webcam. Accanto alla cavità dello stampo è stato inserito un righello in modo tale da poter associare la lunghezza al tempo registrato dal video come è visibile in figura 3.8.

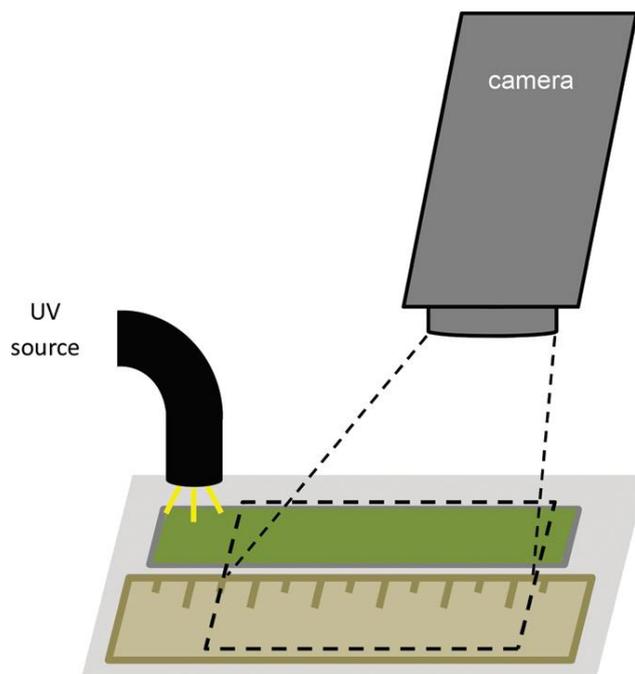


Figura 3.8: Set up schematico di una polimerizzazione frontale

Si è quindi proceduto a diagrammare la lunghezza in mm (ordinate) in funzione del tempo registrato in s (ascisse). Essendo una relazione lineare si è ottenuta la retta di regressione la quale pendenza ha rappresentato la velocità del fronte di reazione, V_F (udm: cm/min). Un esempio di tale calcolo è rappresentato in figura 3.9.

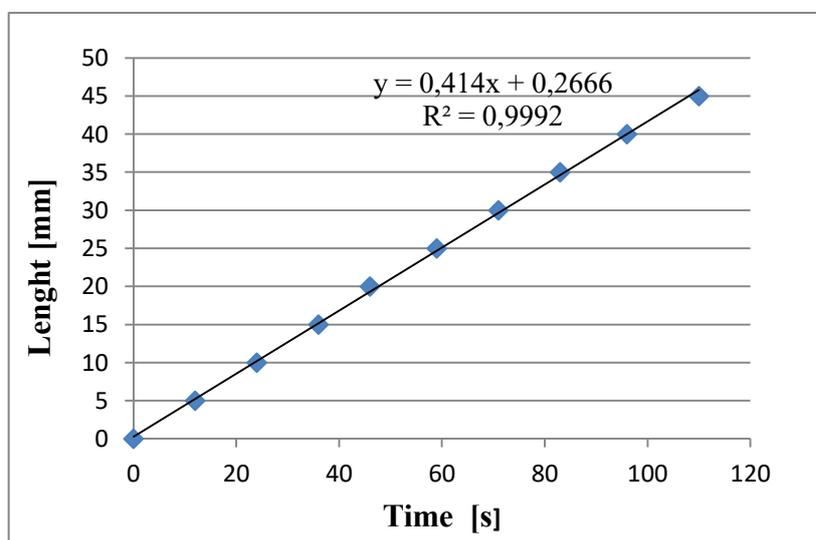


Figura 3.9: Esempio della retta di regressione per il calcolo della velocità del fronte di reazione

Dopo aver calcolato la velocità del fronte di propagazione si è potuto procedere al calcolo del *tempo di fronte* $t_{F,s}$. Questo parametro è molto importante ai fini dello studio sperimentale perché da questo si può capire se la reazione ha inizio immediatamente o ha un tempo di induzione.

Il tempo di fronte è dato dalla differenza di due tempi diversi: $t_{F,b}$ e $t_{F,d}$.

Il calcolo di $t_{F,b}$ è a sua volta uguale alla differenza tra il tempo in cui il fronte risulta visibile oltre la barra metallica sotto l'area di irradiazione, attraverso la webcam, ed il tempo in cui la luce UV resta accesa. Contrariamente il tempo $t_{F,d}$ corrisponde al rapporto tra la distanza d dal bordo dell'area di irradiazione e lo schermo di radiazione e la velocità del fronte precedentemente calcolata. Il valore di d è stato individuato attraverso un calibro ed è risultato pari a 14,25 mm, ovviamente costante per tutte le prove.

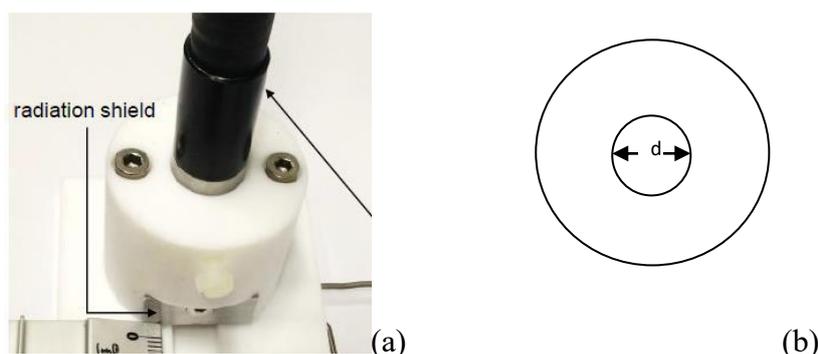


Figura 3.10: Particolare dell'area di irradiazione (a); distanza d dal bordo dell'area di irradiazione e lo schermo di radiazione (b)

La relazione a cui si fa riferimento, quindi, è la seguente:

$$t_{F,s} = t_{F,b} - t_{F,d} = t_{F,b} - \frac{d}{v_F} \quad (3.1)$$

Sono state riscontrate tuttavia delle anomalie in questo metodo in quanto se la velocità del fronte è troppo bassa e di conseguenza il $t_{F,d}$ troppo alto, il tempo totale di fronte potrebbe alla fine risultare negativo.

3.3.2 DMTA

L'analisi termica dinamo-meccanica è una tecnica di analisi utilizzata per il calcolo delle proprietà viscoelastiche dei polimeri. Viene applicata una forza oscillante (sinusoidale) ad una data temperatura e frequenza sul campione. Dallo studio è possibile ottenere il valore della temperatura di transizione vetrosa, i moduli di conservazione E' e perdita E'' e quindi il fattore di smorzamento ($\tan\delta$) che è dato dal rapporto tra i due.

In questo caso è stata eseguita su uno strumento TRITON TTDMA. Per entrambi gli studi sperimentali le impostazioni dello strumento sono state mantenute costanti lungo tutto il periodo della prova con una rampa di temperatura pari a 3°C , una frequenza di 1Hz e uno spostamento di $20 \mu\text{m}$.



Figura 3.11: Strumento utilizzato per l'analisi termico dinamo meccanica

Durante la prova il campione viene sottoposto a stress singoli o multipli di tensione ad una data temperatura. La misura può essere effettuata in diversi modi, tuttavia quelli interessanti ai fini della sperimentazione sono: tensile o three point bending. La differenza sostanziale è il modo in cui il provino viene sollecitato. Nel primo caso il campione è sollecitato a trazione, nel secondo, invece, lo sforzo è su tre punti e segue sempre un andamento sinusoidale.

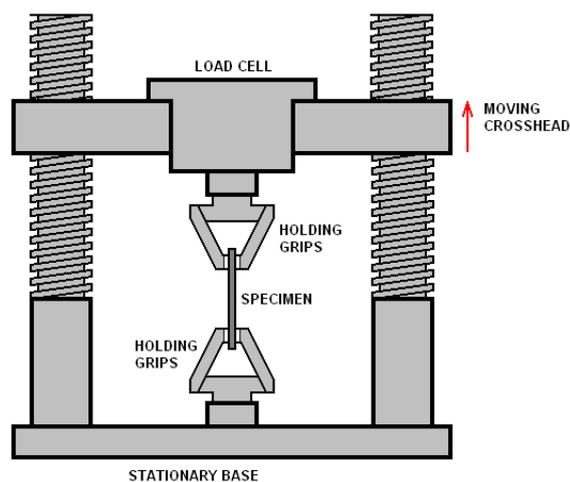


Figura 3.12: Tensile test

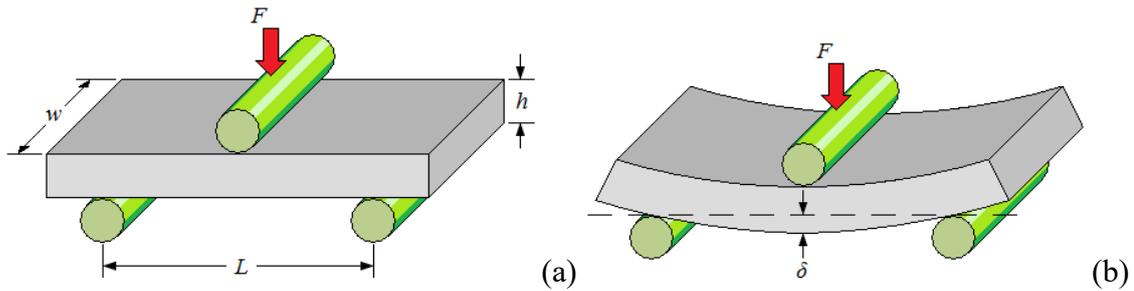


Figura 3.12: Carico agente sul campione prima della prova in 3-point bending (a); carico agente sul campione durante la prova in 3-point bending (b).

Nel caso di *compositi con cariche disperse di SiO₂* le prove sono state effettuate in tensile su campioni precedentemente tagliati e levigati. Il taglio è stato effettuato sul materiale ottenuto per fotopolimerizzazione frontale (RICFP) nella sezione tra la posizione 2 e 5 delle termocoppie. Le dimensioni del provino per la prova sono state 0.8 mm x 5 mm.

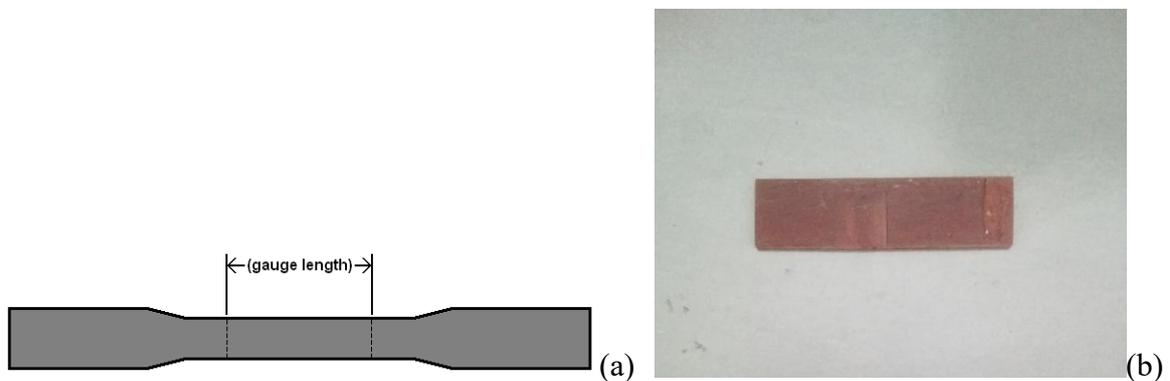


Figura 3.12: Schema delle dimensioni di un campione (a); campione di riferimento utilizzato nella sperimentazione per la prova in tensile (b).

Dato che dalla sperimentazione sono stati ottenuti diversi campioni con alta porosità, dovuta alla presenza di aria e solvente residuo, per questa prova si sono presi in considerazione solo quelli meno porosi. Le prove sono state condotte su:

- campioni con percentuali variabili di cariche di SiO₂ (dallo 0%phr al 3%phr);
- campioni con 1,5% mol PAG, 1%mol TPED;
- campioni con 2% mol PAG, 1%mol TPED;

Nel caso di *compositi con fibre lunghe di vetro* le prove sono state effettuate in three point bending su campioni precedentemente tagliati e levigati. Le dimensioni ottimali affinché la prova dia dei buoni risultati sono:

- spessore: 3 mm
- lunghezza: 10 mm
- larghezza: 35 mm

Le prove DMTA, in questo caso, sono state effettuate su campioni di composito ad un solo strato di fibre di vetro, a due strati disposte trasversalmente tra loro e su quelli privi di fibre. Inoltre, per avere un confronto tra le diverse temperature di transizione vetrosa, il calcolo è stato ripetuto su campioni ottenuti termicamente con uno e due strati di fibre. In modo tale da avere un riscontro anche sull'influenza della resina nel materiale.

In entrambi i casi di reazione quando il campione ha un solo strato di fibre la prova è stata condotta sia nel caso in cui le fibre hanno posizione trasversale che nel caso in cui siano in posizione longitudinale rispetto al carico agente, quindi durante la flessione.

Il carico è stato applicato agendo sia trasversalmente (in direzione perpendicolare alla direzione di allineamento) che longitudinalmente (ovvero parallelamente alla direzione di allineamento delle fibre). Nei risultati attesi bisogna tener in considerazione, soprattutto per quanto riguarda il modulo, di diversi fattori: la presenza delle fibre è fondamentale per le caratteristiche meccaniche del materiale e di conseguenza la loro interazione con la matrice non può essere sottovalutata. È importante valutare gli stress residui della matrice, che dipendono quindi dal modulo della stessa e dalla variazione di temperatura che si ha prima e dopo la reazione, ed anche quelli relativi alle fibre che a loro volta dipendono dal modulo della fibra stessa.

3.3.3 FE-SEM

La microscopia a scansione elettronica è una tecnica non distruttiva che fornisce informazioni dettagliate sulla morfologia e la composizione del materiale. Durante una prova FESEM (field emission scanning electron microscopy) gli elettroni vengono liberati da una sorgente di emissione di campo e accelerati in un elevato gradiente di campo elettrico. All'interno della colonna gli elettroni vengono deviati per produrre un fascio di scansione che bombarda l'oggetto. La posizione del campione influisce nella forza del segnale. Per ottenere delle buone immagini al microscopio i campioni vengono rivestiti, prima della prova, di un sottile materiale conduttore per eliminare gli elettroni superflui.

Per eseguire la prova i campioni di composito con fibre di vetro sono stati tagliati e levigati fino ad ottenere una forma circolare del diametro di circa mezzo centimetro.

Il taglio del campione è stato effettuato trasversalmente e longitudinalmente alla matrice in modo tale da poter notare l'interazione a livello microscopico della fibra con la matrice di resina epossidica.

4. Discussione dei risultati

4.1 Compositi contenenti cariche disperse di SiO_2

Le prove sperimentali sono state condotte prendendo come riferimento lo studio effettuato da Bomze et al. (Polym. Chem., 2015) in cui, affinché avvenisse la reazione di fopolimerizzazione cationica radicalica RICFP, la formulazione ottimale è stata 1% PAG ed 1% TPED. Si è arrivato alla conclusione, però, che il processo è molto influenzato dal sistema di irradiazione e quindi dalla fonte luminosa UV utilizzata. E' per questo motivo che mantenendo queste quantità molari di riferimento si è proceduto variando l'intensità della lampada UV, in particolare al 60% 80% e 100%. Le diverse prove condotte hanno dimostrato che il sistema era notevolmente più reattivo con un'intensità maggiore. Motivo per cui tutte le prove successive sono state effettuate mantenendo costante il valore dell'intensità luminosa al 100%. E' però stata effettuata una scelta diversa per quanto riguarda le percentuali molari degli iniziatori. Essi sono stati aumentati al 2% molare (Klikovits, D'Anna, Knaac, Liska, & Sangermano, 2017). Il motivo del cambiamento è legato sia all'innesco della reazione, che risulta più veloce, sia alla propagazione del fronte in quanto più stabile. È dimostrato che la velocità del fronte di reazione dipenda dalla concentrazione dell'iniziatore. (Terrones & Pearlstein, 2001).

I parametri calcolati per il materiale che hanno maggiore influenza sono stati la temperatura massima, la velocità ed il tempo del fronte di reazione. A questo proposito si è proceduto a calcolare la velocità del fronte di reazione sia di formulazioni con il 2% molare di PAG, l'1% di TPED e l'assenza di cariche di silice, che di quelli con l'1% molare di PAG, mantenendo in entrambi i casi un'intensità del 100%. Si è potuto concludere che:

Tabella 4.1 Variazione parametri di velocità e tempo in funzione della % di fotoiniziatore

% Iniziatore cationico	Velocità del fronte, cm/min	Tempo del fronte, s
2	5.87	6.44
1	2.84	3.58

Di seguito in figura 4.1 e 4.2 si riportano i grafici indicativi della velocità del fronte di reazione nei due diversi casi.

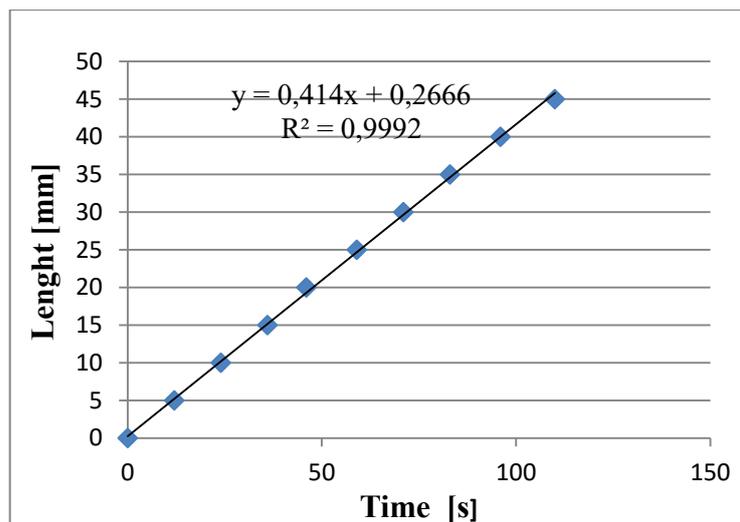


Figura 4.1 Velocità del fronte di reazione : 1% PAG 1%TPED

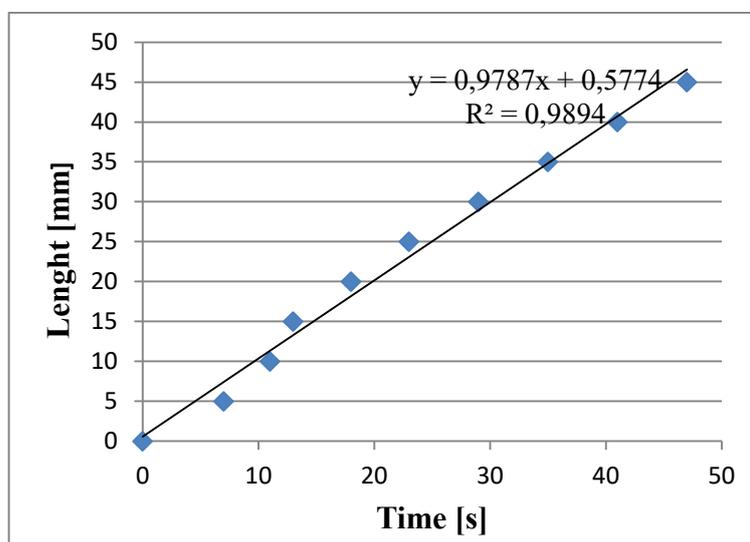


Figura 4.2 Velocità del fronte di reazione: 2%PAG 1%TPED

Come è possibile vedere in figura 4.2 la velocità del fronte di reazione più elevata corrisponde a quantità maggiori di iniziatore cationico. Anche per quanto riguarda la temperatura massima corrispondente al valore maggiore di temperatura registrato durante la prova, il risultato migliore si ha caso di percentuali molari di iniziatore più alte.

Lo studio è proceduto, quindi, utilizzando nella formulazione il 2% mol di PAG, il 2% mol di TPED e resina epossidica BADGE. Ai fini della sperimentazione a questa sono state aggiunte le cariche di SiO₂ dall'1% al 5% phr (parti per cento di resina) con l'obiettivo di conoscere le caratteristiche meccaniche del materiale e di come esse cambiano in un composito con cariche disperse. Nella preparazione della formulazione l'aggiunta delle suddette ha portato ad alcuni cambiamenti pratici del metodo. Essendo queste molto porose ed aumentando, quindi, la porosità nella soluzione è stato necessario utilizzare un agitatore meccanico ed una pompa a vuoto ad olio in modo tale da poter riscaldare la soluzione stessa per permettere l'evaporazione del solvente che avrebbe causato altrimenti la formazione di bolle. La presenza delle cariche causa due effetti diversi alla RICFP: il primo consiste nella diminuzione di profondità di penetrazione

dovuta alla dispersione della luce alla superficie delle particelle; il secondo, invece, consiste nella diminuzione della dissipazione di calore nella formulazione per le proprietà isolanti delle cariche. I due effetti concorrono tra loro in quanto per il primo il volume interessato alla reazione da considerare è minore, in quanto non si ha profondità di penetrazione, mentre per il secondo si ha un aumento di generazione di calore in un volume più piccolo considerato il potere isolante delle cariche la cui conseguenza è una dissipazione minore di calore. Le prove sperimentali sono state condotte con le diverse percentuali di cariche e si è potuto concludere che dall'1% al 3% phr la reazione procede e si verifica l'andamento di un fronte stabile di propagazione. Al 4% phr, invece, il fronte non risulta più stabile e la reazione si ferma. Mentre al 5% phr a causa del primo effetto, essendo troppo elevata la concentrazione di cariche, la reazione frontale non si avvia. E' per questo motivo che in questi due ultimi casi è stata utilizzata una lampada statica per concludere la prova sperimentale e i campioni non sono stati sottoposti a caratterizzazione.

Di seguito si riportano i grafici in cui al variare della percentuale di cariche vengono diagrammati velocità del fronte, tempo del fronte di reazione e temperatura massima.

Come è possibile notare dalla figura 3.3 la *velocità del fronte* è maggiore per il sistema senza cariche e diminuisce con l'aumento delle stesse nella formulazione. Nel grafico a destra è possibile notare come questa diminuzione sia maggiore nel sistema con il 2% phr di cariche dove la diminuzione della velocità è del 10 % circa rispetto a quello senza SiO₂. È visibile che il valore al 4% scende a 6,2 cm/min contro i 7,5 cm/min iniziali. La causa di questo andamento è correlata alla scarsa conducibilità termica della silice che agendo da isolante impedisce la diffusione del calore in direzione longitudinale e quindi in direzione del fronte di propagazione.

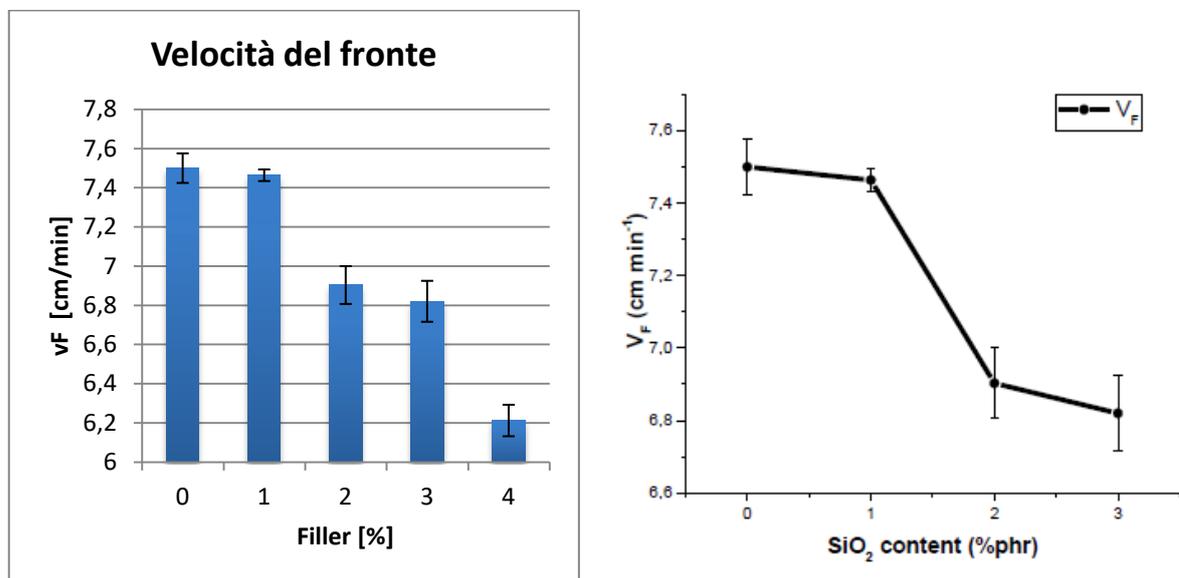


Figura 4.3 Variazione della velocità di fronte in funzione del contenuto di cariche SiO₂

Per quanto riguarda invece il *tempo del fronte di reazione* si osservano notevoli differenze rispetto al caso precedente. Il sistema privo di cariche come è visibile in entrambe le figure 4.4 ha un tempo maggiore. Ciò vuol dire che più è alto questo valore più è probabile che si abbia un tempo di induzione nell'inizio della reazione. Il valore inizia a diminuire per i sistemi con l'1% di cariche e raggiunge il minimo per quelli con il 2%. Ciò

vuol dire che l'efficienza aumenta con l'aumento in percentuale dei fillers. Questo comportamento è facilmente intuibile a causa del potere isolante della silice che fa in modo che il calore non venga dissipato. Quindi è più veloce l'azione dell'iniziatore termico TPED che, sfruttando il calore della reazione esotermica UV, permette al fronte di propagarsi. L'aumento che si nota tra il 2% ed il 3% è causato dal fatto che dopo essere stato raggiunto il minimo l'effetto predominante non è più la scarsa dissipazione del calore bensì la diminuzione di penetrazione della luce nella formulazione che quindi si arresta alla superficie della particella causando così un tempo maggiore del fronte. Effetto che, come si vede dalla figura 4.4 (sinistra), è più evidente con una percentuale per parti di resina del 4% di SiO₂. Non è stato raffigurato invece il sistema con il 5% in quanto la luce UV, per l'analogo motivo, non riesce a penetrare nella formulazione impedendo completamente lo sviluppo della reazione frontale.

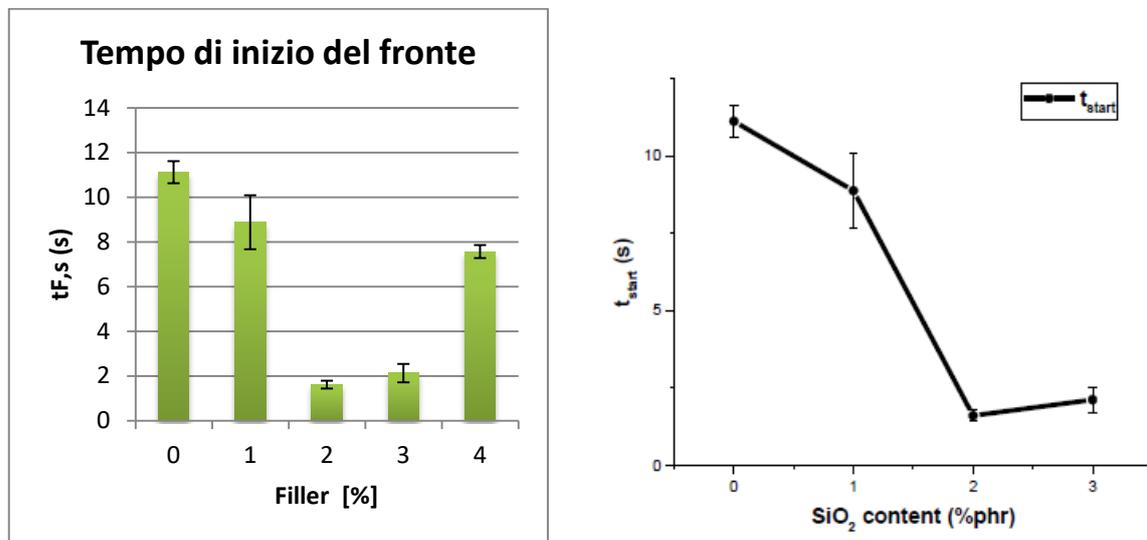


Figura 4.4 Variazione del tempo di fronte in funzione del contenuto di cariche SiO₂

Come ultimo parametro è stata studiata la variazione della *temperatura massima*. Il valore di quest'ultima corrisponde al valore massimo di temperatura che è stato registrato dalle termocoppie durante tutta la reazione. In figura 3.5 è visibile come non si hanno grandi variazioni di temperatura con l'aumento delle cariche nella formulazione. Al valore del 3% corrisponde un massimo in cui la temperatura registrata è pari a 200°C che diminuisce poi nella prova col 4% phr di SiO₂, di un valore inferiore rispetto al sistema non riempito. Questa variazione così ampia nei risultati è probabilmente dovuta alle condizioni della sperimentazione, come la presenza di solvente non evaporato o altre impurità. Queste causano un contatto incompleto con la termocoppia e quindi la registrazione di un valore di temperatura fittizio. Si può tuttavia concludere che la presenza delle cariche è ininfluente per la temperatura massima che risulta, infatti, indipendente da esse.

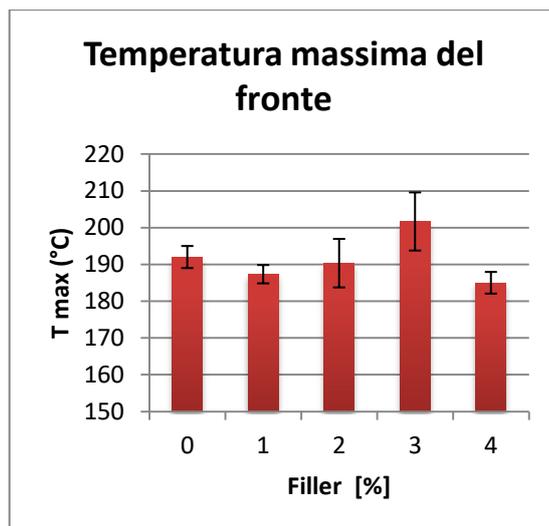


Figura 4.5 Variazione temperatura massima in funzione delle cariche di SiO₂

La caratterizzazione dei compositi contenenti cariche di SiO₂ ha interessato misure della temperatura di transizione vetrosa e il modulo attraverso un'analisi termica dinamomeccanica DMTA. Le prove sono state eseguite su tutti i campioni, prima quelli in assenza di fillers e poi successivamente sui campioni in cui è stata variata la percentuale di silice. Il valore della temperatura di transizione vetrosa è notevolmente variabile. In particolare per la formulazione contenente l'1% di cariche di silice il valore supera i 140°C ed è nettamente superiore rispetto agli altri. Mentre negli altri casi generalmente la variazione si ha nel range tra 132 e 136 °C. Il motivo dell'anomalia probabilmente è dovuto alla formulazione e alle condizioni in cui è stata eseguita la prova. Tuttavia si può concludere che la temperatura di transizione vetrosa non ha un andamento lineare in funzione del contenuto di cariche. Questo può essere causato dal fatto che le cariche di silice non sono state trattate preventivamente e quindi possono creare dei vuoti nella formulazione sottoposta a reazione UV che si oppongono all'aumento della temperatura di transizione vetrosa.

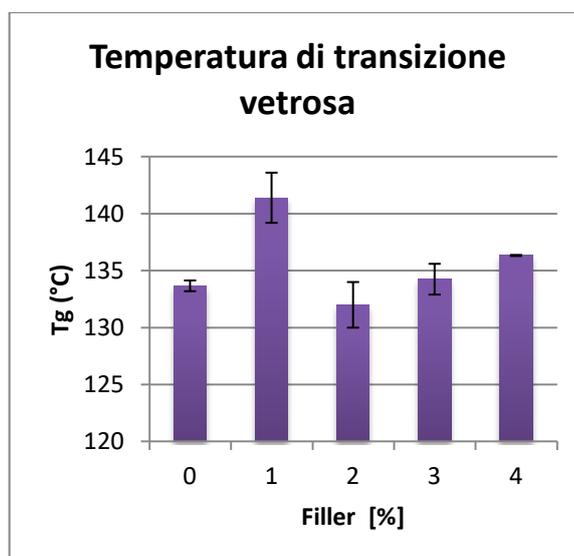


Figura 4.6 Temperatura di transizione vetrosa in funzione della % di SiO₂

Tutte le prove sono state effettuate tre volte e poi mediate. In tabella 4.2 è possibile notare l'andamento dei parametri in funzione della percentuale di cariche.

Tabella 4.2. Variazione dei parametri in funzione della percentuale di cariche di SiO₂

SiO ₂ , %phr	T _{start} , s	V _f , cm/min	T _{max} , °C	T _g , °C
0	11±0.5	7.50±0.08	192±3	134±1
1	9±1.2	7.46±0.03	187±3	141±2
2	2±0.2	6.90±0.10	190±7	132±2
3	2±0.4	6.82±0.11	208±8	134±1

Durante la misura termico dinamo meccanica vengono calcolati anche i valori del modulo di dissipazione E'' e di conservazione E' ed il rapporto tra i due che definisce il tanδ. In tabella 4.3 sono evidenziati i valori del modulo in funzione della percentuale di cariche.

Tabella 4.3. Variazione del modulo elastico E in funzione della percentuale di SiO₂

SiO ₂ , %phr	0	1	2	3
E', Pa	2.3*10 ⁹	1.88*10 ⁹	2.32*10 ⁹	2.21*10 ⁹

Come è possibile vedere dai risultati, anche in questo caso, come per il valore della temperatura di transizione vetrosa non ci sono sostanziali differenze al variare della percentuale di inclusioni nella formulazione. Solo il valore dell'1% phr si discosta maggiormente dagli altri ma ciò può essere dovuto, come in precedenza, alla presenza di impurità nella soluzione come ad esempio acqua o solvente residuo. Ciò vuol dire che la presenza di cariche non influenza particolarmente le proprietà elastiche del composito finale.

4.2 Compositi contenenti fibre di vetro

La seconda parte della sperimentazione è stata dedicata alla produzione di materiali compositi con l'utilizzo di fibre lunghe di vetro. Questa tipologia di fibre è favorita a livello industriale rispetto ad altre per diversi vantaggi. Essi sono principalmente il basso costo, l'alta resistenza, l'alta resistenza chimica e le buone caratteristiche isolanti. Hanno però anche alcuni svantaggi quale il basso valore di modulo elastico, la bassa resistenza a fatica, la fragilità e l'elevata durezza.

La tipologia di fibre utilizzata nella sperimentazione è Courier one roll UD 1200 g/m² E-CR glass type 3B Advantex SE 2020. Per la produzione di compositi a dove vengono utilizzate delle fibre lunghe è di fondamentale importanza l'interazione e la compatibilità con la matrice epossidica polimerica.

La luce UV agisce sulla formulazione generando una zona reattiva nella quale viene poi formato il polimero. La reazione procede così frontalmente per step ad opera dell'iniziatore termico e del calore di reazione, finché tutto il polimero non si è formato. L'andamento frontale della reazione fa sì che questa venga definita di auto- sostegno.

Per la sperimentazione è stato dimostrato che le percentuali ottimali affinché avvenisse la polimerizzazione frontale consistono nel preparare il 2% mol di PAG e 1% mol di TPED di formulazione con resina epossidica AMPREG26 (bisfenolo A-epicloridrina, resine epossidiche, bisphenol-F-diglycidylether, 1,6,Hexanedioldiglycidylether) . Le prove sono state eseguite inizialmente senza fibre di vetro poi sono state aggiunte in seguito in modo tale da capire quale fosse la loro influenza sia al momento della reazione che nella caratterizzazione del materiale. Sono stati quindi preparati i campioni con un solo strato di fibre e con due poste trasversalmente tra loro. L'obiettivo della sperimentazione è stato quello di produrre un composito di spessore tale che fosse completamente reticolato. A tal proposito è fondamentale elencare i vantaggi del processo di fotopolimerizzazione frontale RICFP rispetto alla fotopolimerizzazione dalla quale è possibile ottenere materiali di spessore minimo con ordine di grandezza del micron. Le prime sperimentazioni in cui è stato adottato il processo della polimerizzazione combinata interessavano la produzione di polimeri. La scelta principale di questa sperimentazione consiste, invece, nell'utilizzo dello stesso procedimento per la produzione di compositi polimerici. È stato verificato che la reazione procede frontalmente anche con l'introduzione delle fibre di vetro nella formulazione.

Di seguito è possibile vedere in figura 4.9 il momento di avvio della reazione attraverso la fibra di sorgente UV. Nel momento in cui l'iniziatore PAG avvia la propagazione la luce viene spenta. Questo si nota in figura 4.10 dove sono rappresentate le varie fasi della reazione: dal momento in cui si ha la propagazione del fronte di auto sostegno (a) fino al termine (d).



Figura 4.9: Avvio della reazione RICFP attraverso sorgente luminosa UV

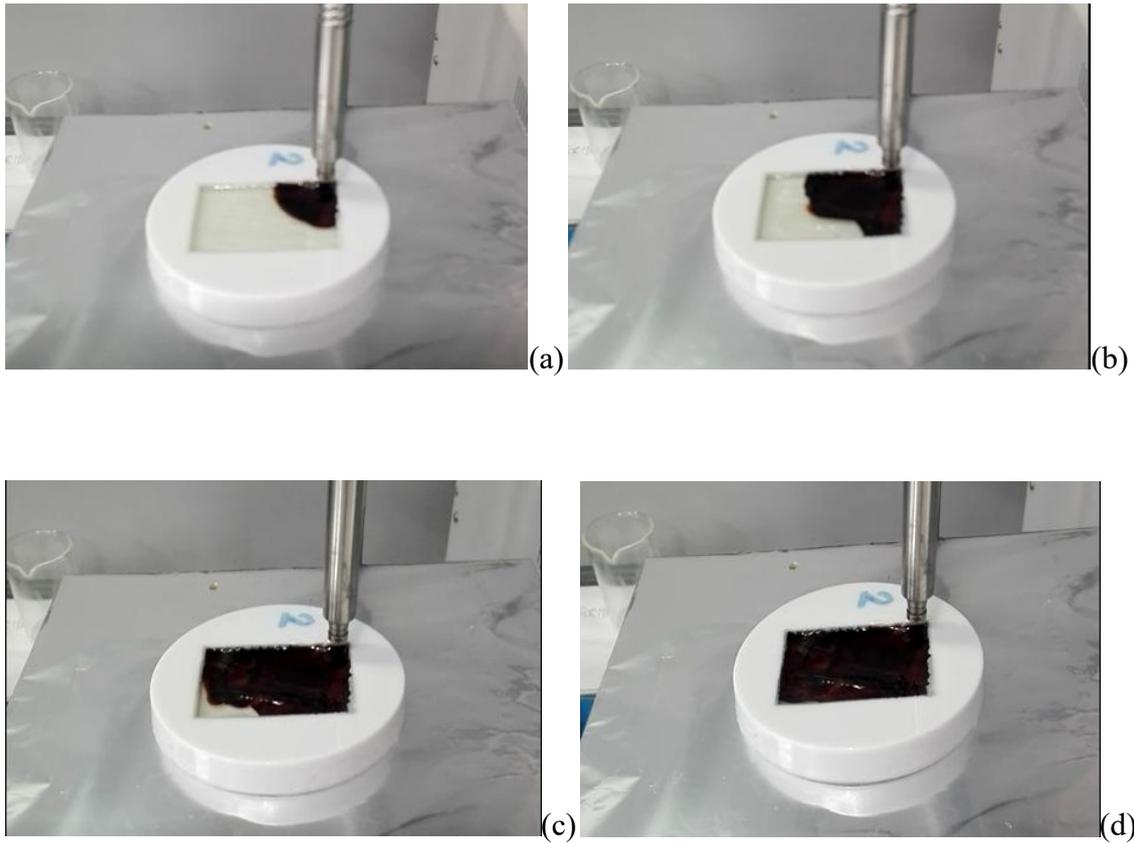


Figura 4.10: Andamento frontale della reazione di polimerizzazione dopo l'azione della sorgente luminosa UV

È possibile effettuare un confronto, al fine di determinare i vantaggi e gli svantaggi del metodo utilizzato durante la sperimentazione, con la produzione di compositi con fibre di vetro con polimerizzazione per via termica.

La polimerizzazione per via termica, già utilizzata per la produzione di materiali compositi ha un processo chimico totalmente diverso. La resina epossidica viene addizionata ad un'ammina con un rapporto 100:33. Per produrre il composito con fibre di vetro il processo è più articolato rispetto alla RICFP. Inizialmente vengono distesi due strati di fibre di vetro coperti da una mesh di diffusione; il tutto è sigillato per permettere l'inizio dell'infusione della resina che assorbe completamente le fibre di vetro. Il vuoto per l'assorbimento della fibre è creato da una pompa rotativa standard. Si ha quindi una zona di input e di output per la resina collegata ad un becher di raccolta. Lo stampo pronto viene curato termicamente. Ciò vuol dire che la formulazione è lasciata riposare per 24 ore e successivamente viene messa in forno alla temperatura di 80°C per circa 5 ore dopo la quale si ottiene il campione di composito definitivo. Di seguito in figura 4.11 sono evidenziate le varie fasi di preparazione del set up fino al momento dell'infusione della resina nelle fibre di vetro.

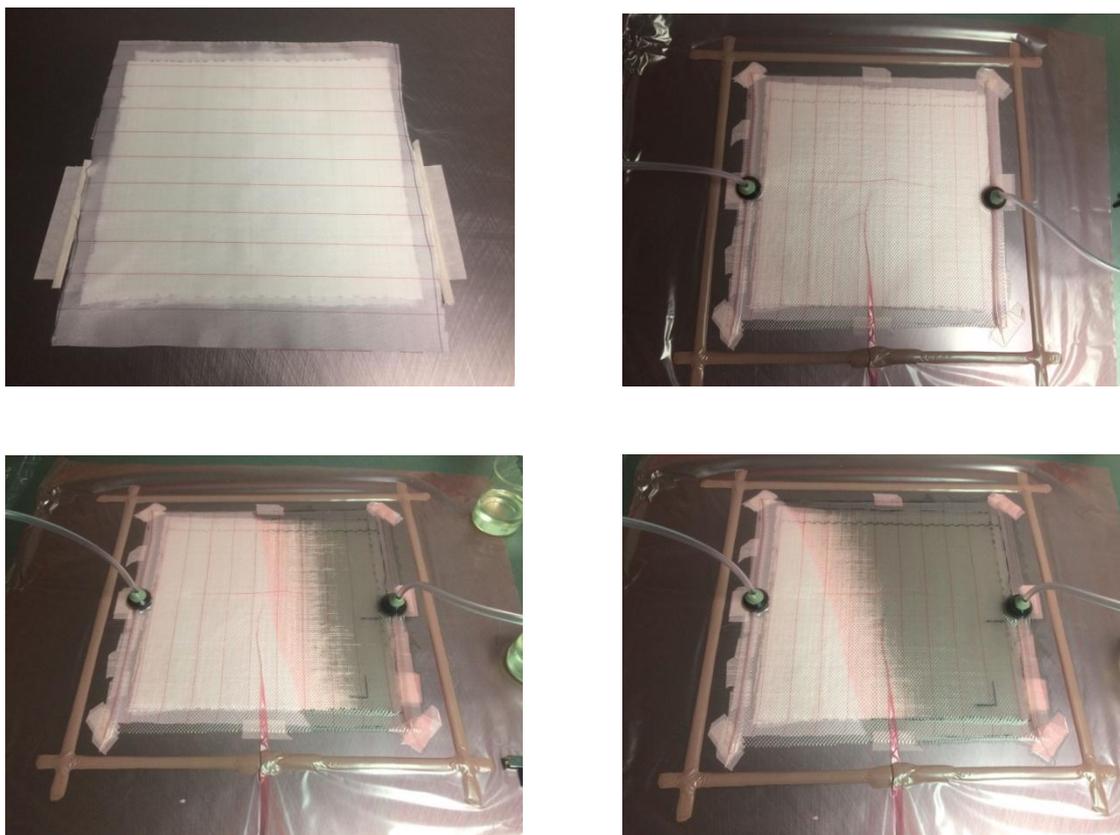


Figura 4.11: Fasi di preparazione del set up per la produzione di compositi con fibre di vetro per via termica

Si deduce facilmente quindi che i due processi sono totalmente diversi sia per le modalità di preparazione del set up che a livello chimico. Nel caso della fotopolimerizzazione frontale il reticolo si apre per via catalitica e si ha l'azione combinata dell'iniziatore cationico prima e di quello termico e del calore di reazione dopo. Nel processo termico, invece, il reticolo è diverso perché è ottenuto per l'azione dell'ammina nella formulazione.

Per quanto riguarda il tempo di reazione è molto più vantaggioso produrre il composito attraverso RICFP in quanto la reazione avviene in circa 2-3 minuti dall'avvio della lampada UV; mentre nel processo termico la reticolazione avviene con tempi che vanno dalle 24 alle 29 ore (24 h in forno ad 80°C e 5 h per il riposo della formulazione).

Per la caratterizzazione dei materiali sono state condotte le analisi termico dinamico meccaniche DMTA. Nel caso di RICFP la misura è stata effettuata su tutti i campioni: uno strato di fibre di vetro in posizione longitudinale al carico applicato, uno strato di fibre di vetro in posizione trasversale al carico applicato e due strati di fibre di vetro posizionate trasversalmente tra loro. Tuttavia per i risultati ottenuti il confronto del composito ottenuto per via termica e per RICFP ha interessato esclusivamente i campioni con due strati di fibre di vetro. La prova è stata effettuata in modalità 3-point bending dove le impostazioni dello strumento sono state mantenute costanti lungo tutto il periodo della prova con una rampa di temperatura pari a 3°C, una frequenza di 1Hz e uno spostamento di 20 µm. Tutte le prove sono state ripetute due volte ed i risultati sono stati mediati. Durante la misura il campione è sottoposto a dei carichi continui su tre punti ed il calcolo delle proprietà è fatto in temperatura. È possibile calcolare in queste condizioni diverse caratteristiche del campione che sono di fondamentale importanza per definire il comportamento meccanico del materiale stesso. In questo caso di studio in particolare si sono presi in considerazione

i valori del modulo conservativo E' , del modulo dissipativo E'' e della temperatura di transizione vetrosa. La temperatura di transizione vetrosa, indica il valore di temperatura al di sotto della quale il polimero si comporta come solido vetroso e non più come gommoso perché le molecole non vibrano e non scorrono a causa dello spazio intermolecolare diminuito in accordo col valore del volume libero che, infatti, risulta minimo in queste condizioni. Ciò vuol dire che un materiale con valore di T_g alto risulterà più resistente meccanicamente, quindi più duro rispetto ad uno con un valore di temperatura inferiore che, di contro, è meno fragile. Un altro valore misurato durante la prova è δ che indica la differenza tra sforzo e deformazione compresa tra 0 e 90° . In genere si fa riferimento però al valore di $\tan\delta$ che è dato dal rapporto tra il modulo di dissipazione e quello di conservazione.

Le prove di DMTA sono state eseguite su tutti i campioni, sia quelli ad un unico strato di fibre che quelli con due strati in entrambi i casi di polimerizzazione termica e frontale. Di seguito in figura 4.12 e 4.13 vengono riportati i grafici dei risultati del composito con uno strato di fibre in direzione trasversale e longitudinale rispetto al carico applicato prodotti per RICFP.

Il valore della temperatura di transizione vetrosa a cui si fa riferimento nei risultati è quello corrispondente al picco della curva di intersezione dei dati di temperatura e $\tan\delta$.

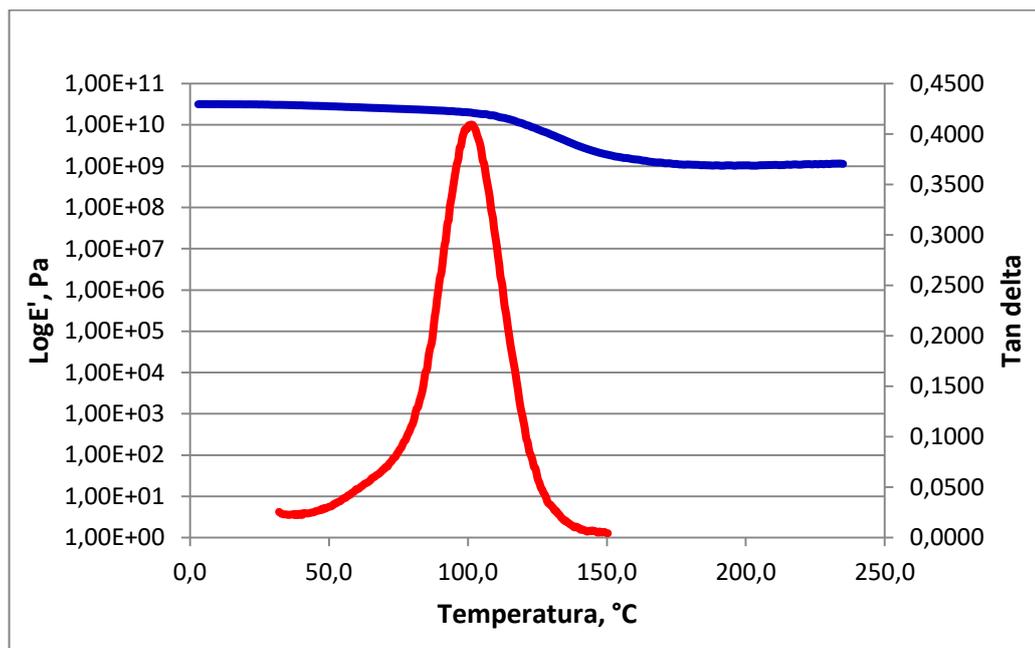


Figura 4.12: Temperatura di transizione vetrosa e modulo campione composito con uno strato di fibre di vetro (direzione trasversale al carico) in caso di RICFP

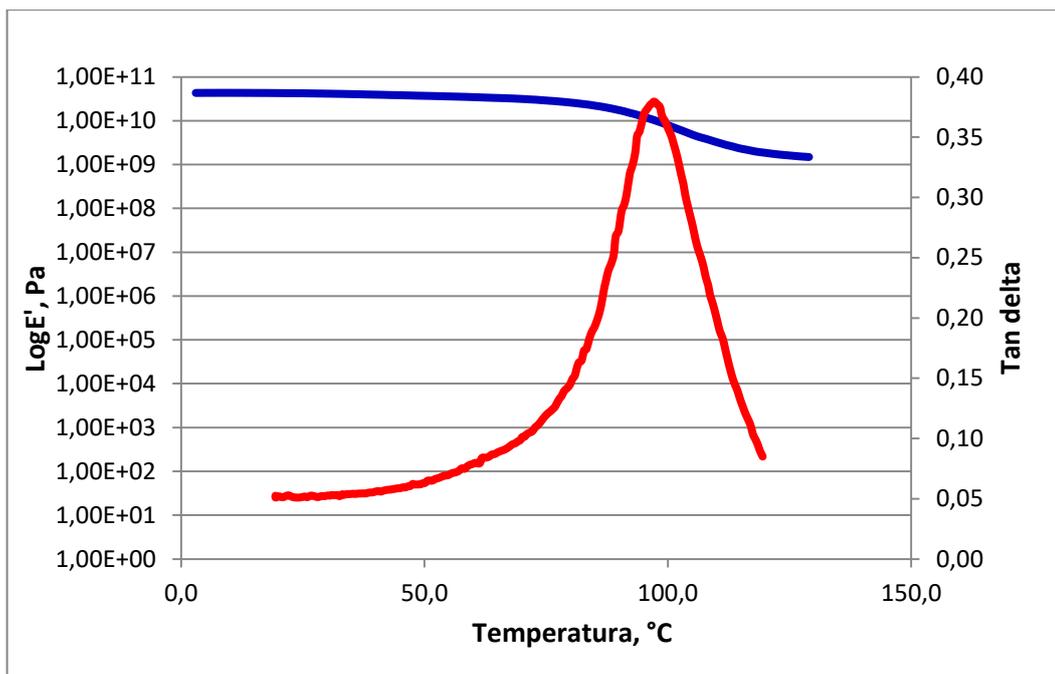


Figura 4.13: Temperatura di transizione vetrosa e modulo campione composito con uno strato di fibre di vetro (direzione longitudinale al carico) in caso di RICFP

Tabella 4.3: Temperatura di transizione vetrosa del composito con un solo strato di fibre di vetro in caso di RICFP

UV	Tg direzione longitudinale, °C	Tg direzione trasversale, °C
1 strato di fibre di vetro	98	103.4

Come è possibile notare il comportamento sotto carico del materiale è circa uguale in entrambi i casi. Per quanto riguarda invece il composito con due strati di fibre di vetro nelle medesime condizioni il valore di temperatura di transizione vetrosa corrisponde a 100 °C. Da questi risultati si è giunti alla conclusione che a livello meccanico la presenza delle fibre e la loro posizione rispetto al carico è ininfluyente e che l'aumento degli strati delle stesse è fondamentale solo per lo spessore del materiale. Pertanto per poter eseguire un confronto delle prove di analisi termico dinamo meccanica con il materiale ottenuto per via termica si è fatto riferimento a campioni con due strati di fibre di vetro, mantenendo sempre le stesse condizioni dello strumento in 3-point bending.

In figura 4.14 è mostrato l'andamento della Tg e del modulo nel caso di campione ottenuto per RICFP con due strati di fibre di vetro.

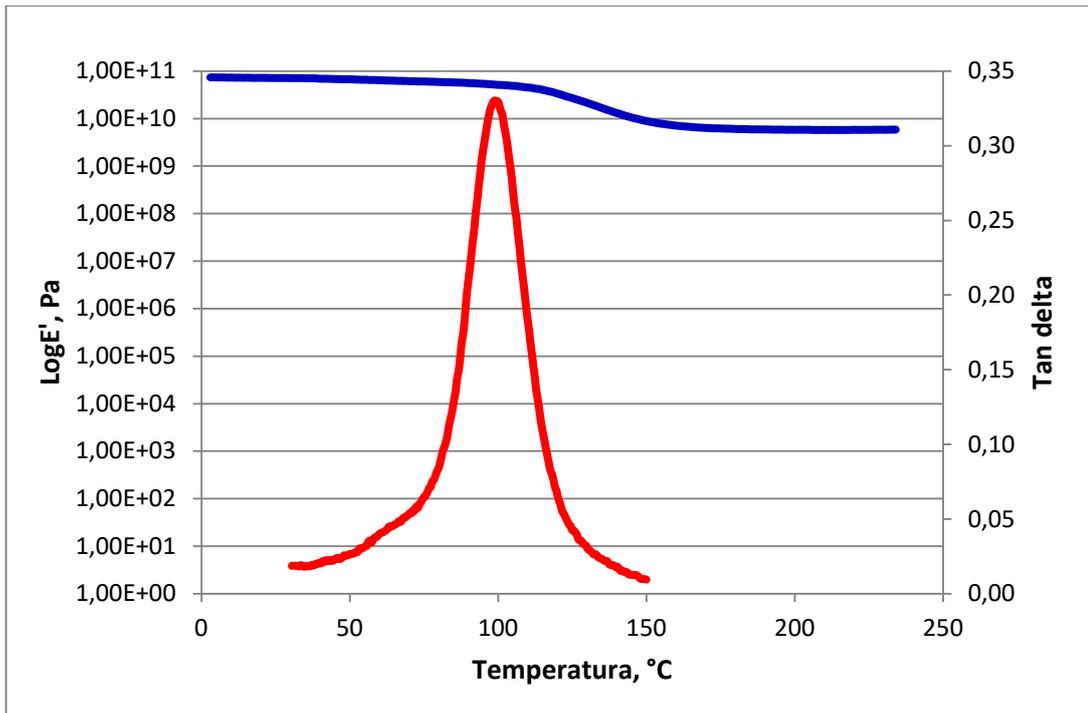


Figura 4.14: Temperatura di transizione vetrosa e modulo composto con due strati di fibre di vetro nel caso di RICFP

Per quanto riguarda invece l'andamento della curva della Tg per il caso di composto con due strati di fibre prodotto termicamente si fa riferimento alla figura 4.15.

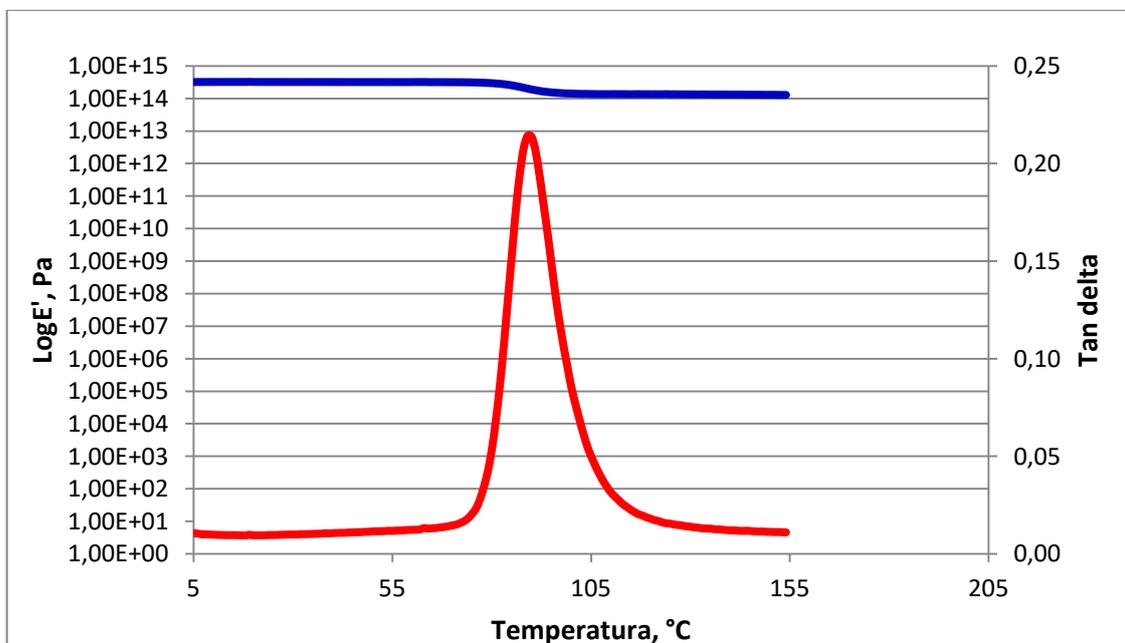


Figura 4.15: Temperatura di transizione vetrosa e modulo composto con due strati di fibre di vetro ottenuto termicamente

È stato effettuato un confronto dei risultati della temperatura di transizione vetrosa nel caso di processo termico e di fotopolimerizzazione frontale RICFP

Tabella 4.4: Confronto temperatura di transizione vetrosa del composito prodotto

	Tg, °C
UV	100
Termico	95

Il valore della temperatura di transizione vetrosa nel caso di fotopolimerizzazione frontale è di poco maggiore rispetto all'altra (circa 5°C). Coerentemente a ciò il picco del $\tan \delta$ è maggiore. Durante la reazione di polimerizzazione in entrambi i casi l'anello epossidico della resina si apre e si ha la generazione di gruppi alcolici che però non possono essere determinati con esattezza. La differenza sostanziale è nella chimica della reazione in quanto, nel primo caso si ha l'azione dell'iniziatore cationico e termico mentre nel secondo caso la formazione del reticolo è definita dall'azione dell'ammina. Con questi risultati è possibile giungere alla conclusione che il materiale prodotto per RICFP risulta più rigido rispetto all'altro.

Sul materiale composito ottenuto per RICFP sono state effettuate anche le analisi al microscopio a scansione elettronica FESEM. La prova ha interessato in particolare il campione con un unico strato di fibre poiché l'interesse è stato vedere l'interazione delle fibre con la matrice epossidica. I campioni sono stati tagliati in modo tale da avere sia la direzione trasversale delle fibre rispetto alla matrice polimerica che quella longitudinale ad essa.

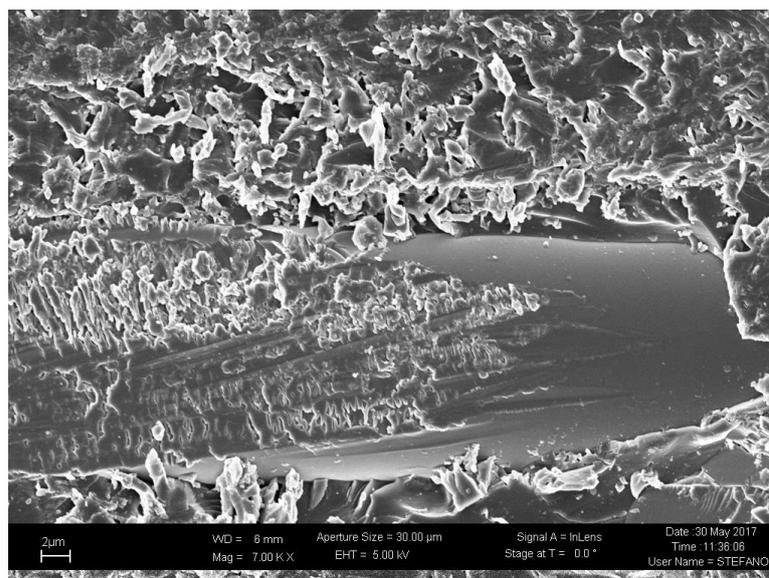


Figura 4.17: Particolare della fibra di vetro in direzione longitudinale

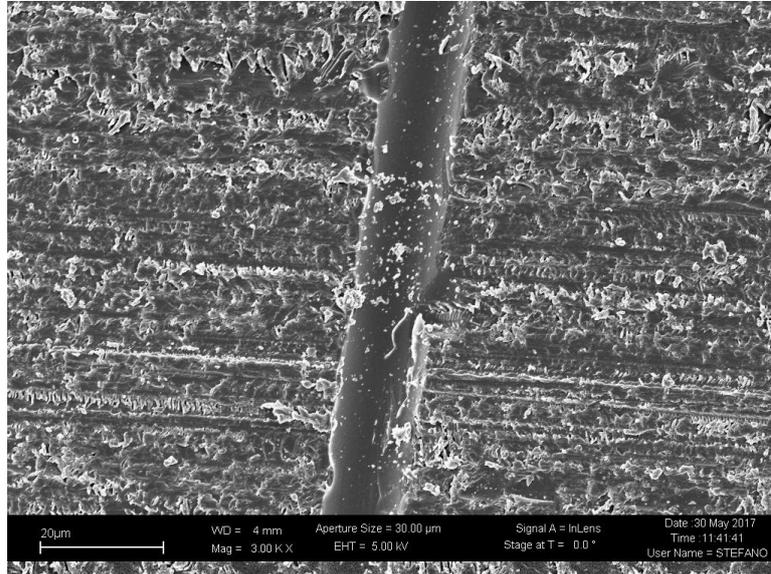


Figura 4.18: Particolare della fibra di vetro in direzione longitudinale

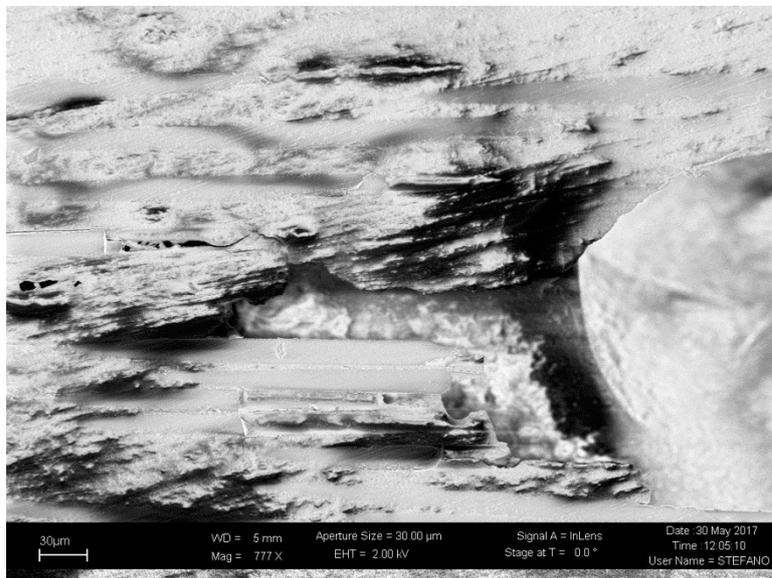


Figura 4.19: Particolare della fibra di vetro in direzione longitudinale

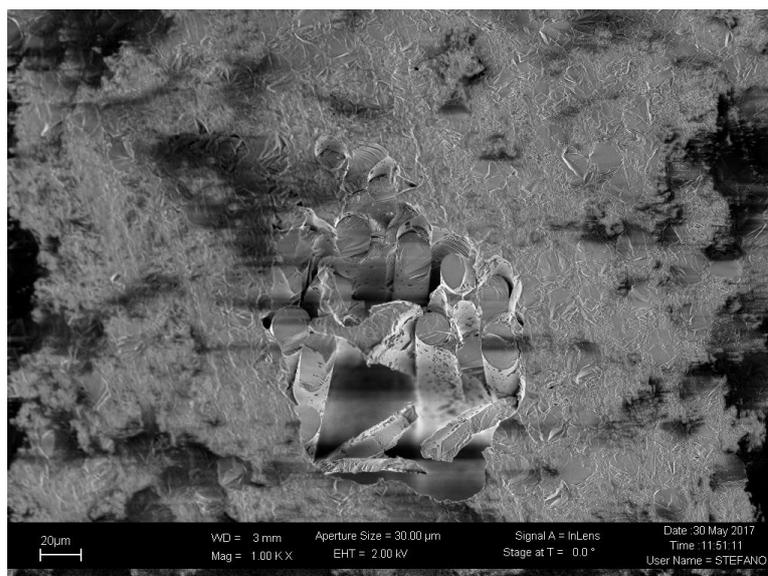


Figura 4.20: Particolare della fibra di vetro lungo la direzione trasversale della fibra di vetro

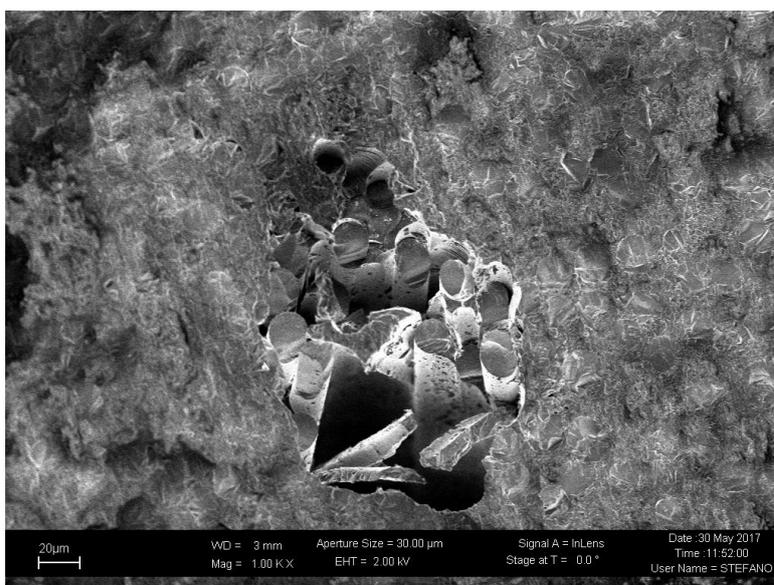


Figura 4.21: Particolare della fibra di vetro lungo la direzione trasversale della fibra di vetro

Nel caso di campione tagliato lungo la direzione longitudinale della fibra è possibile vedere che la resina epossidica lambisce la fibra perfettamente e l'interazione tra le due è molto accentuata. Nelle restanti immagini (figura 4.20 e 4.21), invece, il campione è stato tagliato lungo la direzione trasversale della fibra. È possibile notare la presenza di aria tra i filamenti della fibra di vetro che però non incide sull'interazione che la stessa ha con la matrice polimerica. Legame che anche in questo caso è visibile nell'immagine riportata.

Per concludere, dalla sperimentazione è stato evidenziato quindi che produrre un composito con fibre di vetro attraverso una reazione di fotopolimerizzazione frontale (RICFP) è più vantaggioso sia rispetto alla RICP in quanto è possibile ottenere un materiale più spesso, sia rispetto alla polimerizzazione per via termica poiché si ottiene un composito più resistente meccanicamente e con tempi di reazione molto più brevi.

Conclusioni

Il lavoro sperimentale presentato ha raggiunto l'obiettivo della produzione di compositi polimerici a matrice epossidica attraverso un processo di fotopolimerizzazione frontale cationica indotta da radicali RICFP. Il processo, dato dalla combinazione di una polimerizzazione frontale e di una polimerizzazione cationica indotta da radicali, è stato utilizzato per produrre un composito con cariche disperse di SiO_2 nella matrice ed uno contenente uno e due strati di fibre di vetro.

Per quanto riguarda il composito particellare le prove sperimentali, al fine di ricercare la formulazione ottimale per il processo, sono state ripetute tre volte variando la concentrazione sia dell'iniziatore cationico che di quello termico. I risultati sono stati poi mediati. Le percentuali ottimali trovate sono 2% mol per l'iniziatore cationico PAG e 2% mol per il termico TPED. Le prove sono state eseguite variando anche le percentuali di cariche disperse di silice nella matrice dall'1 al 5% phr (parti per cento di resina). È stato verificato che con una percentuale minore di iniziatore cationico (1%mol) sia la velocità del fronte espressa in cm/min che il tempo di fronte, in secondi, risultano minori rispetto ai risultati con il 2%mol di PAG. Per quanto riguarda l'introduzione delle cariche nella formulazione è stato verificato che si ottiene un fronte stabile di propagazione fino al 3% phr. Al 4% phr, invece, la reazione si ferma ed al 5% phr, essendo troppo elevata la concentrazione delle cariche, la reazione frontale non si avvia. In questi ultimi due casi, infatti, è stata utilizzata una lampada statica per concludere la prova, ma i campioni non sono stati sottoposti a caratterizzazione. Questi risultati sono coerenti con i due effetti che genera la presenza dei fillers. Il primo consiste nella diminuzione di profondità di penetrazione dovuta alla dispersione della luce alla superficie delle particelle; il secondo, invece, consiste nella diminuzione della dissipazione di calore nella formulazione per le proprietà isolanti delle cariche. I due effetti concorrono tra loro in quanto per il primo il volume interessato alla reazione da considerare è minore, poiché non si ha profondità di penetrazione, mentre per il secondo si ha un aumento di generazione di calore in un volume più piccolo considerato il potere isolante delle cariche la cui conseguenza è una dissipazione minore di calore. Durante le varie prove sperimentali sono state calcolate le proprietà caratteristiche della reazione: la velocità del fronte, il tempo del fronte e la temperatura massima raggiunta durante la reazione. La velocità del fronte risulta maggiore per il sistema senza cariche e diminuisce con l'aumento delle stesse nella formulazione. In particolare la diminuzione è maggiore nel sistema col 2% phr rispetto a quello senza cariche, tale abbassamento è di circa il 10%. La causa di questo è correlata alla scarsa conducibilità della silice che impedisce la diffusione del calore in direzione del fronte di propagazione. Il tempo del fronte di reazione ha andamento opposto alla velocità. Il sistema privo di cariche ha un tempo di fronte maggiore. Ciò vuol dire che in questo caso è probabile che si abbia un tempo di induzione nell'inizio della reazione. Il valore si abbassa in sistemi con l'1% di cariche, raggiungendo il minimo in quelli con il 2% phr. Si può concludere che l'efficienza aumenta con la concentrazione delle cariche. Questo è stato possibile per il potere isolante della silice che permette che il calore non venga dissipato. Quindi risulta più veloce l'azione dell'iniziatore termico che, sfruttando l'esotermicità della reazione permette al fronte di propagarsi più velocemente. Tale andamento varia passando dal 2% al 3% phr di fillers poiché dopo aver raggiunto il minimo, l'effetto predominante non è più la scarsa dissipazione del calore, ma la diminuzione di penetrazione della luce UV nella formulazione che si arresta alla

superficie della particella, aumentando il tempo del fronte di reazione. Come ultimo parametro è stata studiata la variazione della temperatura massima. Questo valore corrisponde a quello massimo registrato dalle termocoppie durante la reazione per mezzo del software PicoLog Recorder, versione 5.23.0. Si è giunti alla conclusione da questo che non si ha una variazione significativa con l'aumento dei fillers. Al valore del 3%phr corrisponde il massimo in cui la temperatura registrata è pari a 200°C che diminuisce nella prova al 4%phr di un valore inferiore a quello registrato in assenza di silice. La variazione così ampia è probabilmente dovuta alla sperimentazione, per esempio alla presenza di solvente non evaporato completamente o al contatto incompleto con la termocoppia che causa la registrazione di un valore fittizio. Si può concludere, comunque, che la presenza delle cariche sia ininfluenza ai fini della sperimentazione. La caratterizzazione del materiale ha interessato le analisi termico dinamo meccaniche DMTA in tensile e la corrispondente registrazione dei valori di temperatura di transizione vetrosa. Le analisi sono eseguite prima su campioni privi di fillers e successivamente su quelli con percentuale variabile di silice. In questo caso sono state riscontrate delle anomalie dovute probabilmente alle condizioni in cui è stata eseguita la prova poiché, all'1% phr di silice il valore della Tg supera i 140°C mentre è nel range tra 132 e 136°C per formulazioni più ricche di cariche. Tuttavia si può concludere che la temperatura di transizione vetrosa non abbia un andamento lineare in funzione del contenuto di cariche. Questo è dovuto al fatto che le cariche non sono state trattate prima e quindi è più facile che si siano creati dei vuoti nella formulazione che si oppongono all'aumento della Tg. Anche nel caso del valore del modulo non si hanno sostanziali differenze nei diversi casi. Solo all'1% phr di silice il valore risulta inferiore rispetto agli altri per analoghe motivazioni. Il vantaggio, tuttavia, a cui si è giunti è che utilizzando la reazione di RICFP per la produzione di compositi il tempo di reazione è notevolmente minore rispetto ai casi di FP e RICP. È possibile, infatti, ottenere il campione con una reazione fotoiniziata in circa 2-3 min di cura.

Nel caso di composito con fibre di vetro le prove sono state eseguite, anche in questo caso, prima curando la sola resina epossidica e successivamente sono state aggiunte le fibre. Le prime sperimentazioni in cui è stato adottato il processo della polimerizzazione combinata interessavano la produzione di polimeri. La scelta principale di questa sperimentazione consiste, invece, nell'utilizzo dello stesso procedimento per la produzione di compositi polimerici. È stato verificato che la reazione procede frontalmente anche con l'introduzione delle fibre di vetro nella formulazione. La formulazione ottimale è costituita dal 2% mol di PAG e l'1% mol di TPED. Si è proceduto con l'inserimento delle fibre sia con un unico strato che con due. Nel primo caso la posizione è stata mantenuta prima in direzione longitudinale e dopo in direzione trasversale rispetto alla matrice epossidica. Le prove effettuate sono state eseguite due volte per ogni formulazione. L'innovazione sta nel fatto che è stato utilizzato il processo di RICFP per la produzione di un composito fibroso e a tal proposito è stato effettuato un confronto dei risultati con il campione ottenuto termicamente. I due processi sono totalmente diversi sia per le modalità di preparazione del set-up che nella chimica della reazione. Nel caso analizzato si ha l'azione combinata dell'iniziatore cationico e del termico che sfrutta il calore della reazione esotermica UV. Nel processo termico, invece, il reticolo ottenuto è diverso in quanto si ha l'azione dell'ammina che viene addizionata al monomero nella formulazione. I tempi di preparazione sono inferiori nel caso di RICFP ed anche quelli di reazione in quanto questa avviene in circa 2-3 minuti dall'avvio della lampada UV. Mentre nel caso di reazione termica la reticolazione avviene con tempi più lunghi, la cura si ha in forno per 24 h alla temperatura di 80°C previo riposo della formulazione per 5h circa. La caratterizzazione è stata eseguita su entrambi i campioni ed

ha interessato le analisi DMTA in 3-point bending. I valori registrati di temperatura di transizione vetrosa sono simili nel caso di composito ad un unico strato di fibre e nella posizione longitudinale (98°C) e in quella trasversale (103,4°C). Nel caso in cui il materiale abbia due strati di fibre di vetro la Tg registrata è circa 100°C, si può quindi concludere che la posizione delle fibre sia ininfluyente per le caratteristiche meccaniche del materiale. In questo caso l'aumento del numero degli strati fibrosi è significativo per lo spessore del materiale. Per poter eseguire il confronto delle prove DMTA con il campione prodotto per via termica si è fatto riferimento a campioni con due strati di fibre di vetro mantenendo le analoghe condizioni dello strumento. Il valore della temperatura di transizione vetrosa nel caso di RICFP corrisponde a 100°C mentre quello nel caso di cura termica a 95°C. Con questi risultati è possibile concludere che il campione ottenuto con fotopolimerizzazione frontale risulta più rigido rispetto all'altro. In questo caso è stata effettuata anche un'analisi FESEM su campioni con un unico strato di fibre tagliati longitudinalmente e trasversalmente in modo da poter rendere visibile l'interazione delle stesse con la matrice epossidica. In entrambi i casi la resina lambisce perfettamente la fibra e vi è un'interazione molto accentuata. Nel caso di direzione trasversale dello strato fibroso è presente dell'aria che però non incide significativamente sull'interazione con la matrice polimerica.

Per concludere in entrambe le fasi della sperimentazione si è giunti alla conclusione che produrre un composito attraverso fotopolimerizzazione frontale è più vantaggioso in quanto si ottiene un materiale più spesso, più resistente meccanicamente e con tempi di reazione e preparazione molto più brevi. Inoltre è stato possibile curare gli strati più profondi della formulazione superando lo svantaggio del metodo classico dove la reticolazione interessava soltanto la superficie avendo come risultato un materiale dello spessore di 80-100 µm massimo.

Bibliografia

Abdul-Rasoul, F.A., Ledwith, A., Yagci, Y., 1978, Photochemical and thermal cationic polymerizations promoted by free radical initiators, *Polymer*, **19**(10), 1219-1222.

Bazile, M. Jr., Nichols, A., Pojman, J.A., Volpert, V., Effect of orientation on thermoset frontal polymerization, 2002, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, **38**, 1129-1135.

Bomze, D., Knaack, P., Liska, R., 2015, Successful radical induced cationic frontal polymerization of epoxy-based monomers by C-C labile compounds, *Polym. Chem.*, **6**, 8161.

Bomze, D., Knaack, P., Koch, T., Jin, H., & Liska, R., 2016, Radical Induced Cationic Frontal Polymerization as a Versatile Tool for Epoxy Curing and Composite Production. *Polymer Chemistry Part A*, **54**, 3751 .

Bidali, S., Fiori, S., Malucelli, G., Mariani, A., 2004, Synthesis and characterization of unsaturated polyester resin cured by frontal polymerization, *e-Polymers*, **029**, 1-10

Braun, D. 1994, Alkane als Initiatoren zur radikalischen Polymerisation, *Macromol. Mater. Eng.*, **223**.

Chechilo, N., & Enilokopyan, M., 1975, Effect of the concentration and nature of the initiators on the propagation process in polymerization, *S. Dokl Phys Chem*, **221**, 392-394.

Chechilo, N., Enilokopyan, M., 1976, Effect of pressure and initial temperature of the reaction mixture during propagation of a polymerization reaction, *S. Dokl Phys Chem*, **230**, 840-843. Chen, S., Sui, J.,

Chekanov, Y.; Arrington, D., Brust, G., Pojman, J.A., 1997, Frontal curing of epoxy resin: comparison mechanical and thermal properties to batch-cured materials, *J Appl Polym Sci*, **66**, 1209-12116

Chen, S. Sui, J., Chen L., Pojman, J.A., 2005, Polyurethane-nanosilica hybrid nanocomposites synthesized by frontal polymerization, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, **43**, 1670

Crivello, J. A., & Liu, S., 1998, Free radical induced acceleration of cationic photopolymerization. *Chem Mater*, 3724-3731.

Crivello, J., Liu, S., 1999, Synthesis and cationic polymerization of monomers based on nopol, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, **37**, 1199-1209.

Crivello, J. V., Rajaraman, S., Mowers, w. A., & Liu, S., 2000, Free radical accelerated cationic polymerizations., *Macromol Symp*, **157** , 109-119.

Crivello, J., Falk, B.,& Zonca, M., photoinduced cationic ring-opening frontal polymerizations of oxetanes and oxiranes, 2002, *J. Polym. Sci., Part A: polym Chem.*, **42**(7), 1630-1646.

Crivello, J., 2005 Investigation of the photoactivated frontal polymerization of oxetanes using optical pyrometry, *Polymer*, **46**(26), 12109-12117

Dektar,J.L.,Hacker,N.P., 1990, Photochemistry od diaryliodonium salts, *J Org Chem*, **55**, 639

Dektar,J.L.,Hacker,N.P., 1991, Comparison of the photochemistry of diaryliodonium and diaryliodonium salts, *J Org Chem*, **56**, 1838

DeVoe, R.J., Sahyun, M.R.V., Serpone, N., Sharma, D.K.,1987, Transient intermediated in the photolysis of iodonium cations, *Can. J. Chem*, **65**, 2342

Falk, B., Zonca,M., & Crivello, J., Photoactivated cationic frontal polymerization, *Macromol. Symp*, **226**(1), 97-108

Fiori,S., Malucelli, G., Mariani, A., Ricco,L., Russo,S., 2003, First syynthesis of a polyurethane by frontal polymerization, *Macromolecules*, **36**, 2674-2679

Fortenberry,D.I., Pojman, J.A., 2000, Solvent free synthesis of polyacrylamide by frontal polymerization, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, **38**, 1129-1135

Frulloni, E., Salinas,M., Torre, M., Mariani, A., Kenny, J.M., 2005, Numerical modeling and experimental study of the frontal polymerization of the diglycidyl ether of bisphenol A/ diethylenetriamine epoxy system, *J Appl Polym Sci*, **66**, 1756-1766

Gill, N., Pojman, J.A., Willis,J., Whitehead, J.B.Jr.,2003, Polymer-dispersed liquid-crystal materials feabricated with frontal polymerization, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, **41**, 204-212.

Khan, A. M., Pojman, J. A., 1996, The use of frontal polymerizations in polymer synthesis, *Trends Polym Sci*, **4**, 253-257

Kim, C., Teng, H., Tucker, C. L. III, White, S. R., 1995, The continuous curing process for thermoset polymer composites, *J Comp Mater*, **29**, 1222-1253

Klikovits,N., Liska,L., D'Anna,A., & Sangermano,M. Successful UV- induced RICFP of epoxy composites, 2017, *Macrom. Chem. and Phys.*, **218**, 1700313 [DOI: [10.1002/macp.201700313](https://doi.org/10.1002/macp.201700313)]

Marciniec, B., Maciljewski,H., 2009, Advances in silicone Science, Vol.1 (Ed: J. Matisons), Springer, New York

- Mariani, A., Bidali, S., Caria, G., Monticelli, O., Russo, S., & Kenny, J. M., 2007, Synthesis and characterization of epoxy resin-montmorillonite nanocomposites obtained by frontal polymerization. *Polymer chemistry*, **45**, 2204-2211.
- Mariani, A., Bidali, S., Fiori, S., Sangermano, M., Malucelli, G., Bongiovanni, R., Priola, A., 2004, UV-ignited Frontal Polymerization of a Epoxy Resin *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, **42**, 2066-2072
- Nagy, I. P., Sike, L., & Pojman, J.A., 1995, Thermochromic composite prepared via a propagating polymerization front, *J Am Chem Soc*, **117**, 3611.
- Nagy, I., Sike, L., & Pojman, J.A., 1995, Thermochromic composites and propagating polymerization front, *Adv Mater*, **7**, 1038.
- Pappas, S.P., 1992, UV Curing Science and Technology, *Plenum: New York*, pp 1-3
- Pojman, J.A., 1991, Travelling fronts of methacrylic acid polymerization, *J Am Chem Soc*, **113**, 6284-6286.
- Pojman, J.A., Elcan, W., Khan, A.M., Mathias, L., 1997, Binary frontal polymerization: a new method to produce simultaneous interpenetrating polymer networks (SINs), *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, **35**, 227-230
- Pojman, J. A., 2006, Photoinitiated Frontal polymerization for rapid repair and for studying spherically propagating thermal front.
- Rajaraman, S.K., Mowees, W.A., Crivello, J.V., 1999, Interaction of epoxy and vinyl ethers during photoinitiated cationic polymerization, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, **37**, 4007-4018
- Roffey, C.G., 1982, Photopolymerization of surface coatings, *Wiley: New York*, 74-79
- Sangermano, Marchi, Ligorio, Meier, & Kornmann, 2013, UV-activated hydrosilylation reaction for silicone polymer crosslinking, *Macromol. Chem. Phys.*, 942-943.
- Scognamillo, S., Bounds, C., Luger, M., Mariani, A., Pojman, J.A., 2010, Frontal cationic curing of epoxy resin, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, **48**(9), 2000-2005
- Scognamillo, S., Bound, C., Thakuuri, S., Mariani, A., Wu, Q., Pojman, J.A., 2014, Frontal cationic curing of epoxy resin in the presence of defoaming or expanding compounds, *J Appl Polym Sci*, **131**(11), 40339
- Scott, G. 2001, Ultraviolet Curable Resin Compositions Having Enhanced Shadow Cure Properties, *U.S. Patent*, **6**, 245,827
- Surkov, N.F., Davtayan, S.P., Rozenberg, B.A., Enikolopyan, N.S., 1976, Calculation of the steady rate of the front of the reaction in curing epoxy oligomers with diamines, *Phys Chem*, **228**, 435-438

Terrones, G., & Pearlstein, A. J.,2001, Effect of optical attenuation and consumption of a photobleaching initiator on local initiation rates in photopolymerizations, *Macromolecules.*, 3195-3204.