

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale



Polimerizzazione frontale di compositi a base epossidica
rinforzati con tessuto in fibra di carbonio

Relatori

Prof. Marco Sangermano

Prof.ssa Massimiliana Carello

Candidato

Ippazio Antonazzo

Marzo 2019

Indice

1. Introduzione	5
2. Stato dell'arte	7
2.1. Reticolazione termica dei compositi	7
2.1.1. Metodo sacco-vuoto-autoclave	7
2.1.2. Processi Out-of-autoclave - OOA	8
2.2. Metodo di polimerizzazione frontale	13
2.2.1. Polimerizzazione frontale termica	13
2.2.2. Fotopolimerizzazione frontale	14
2.2.3. Polimerizzazione frontale isoterica	14
2.2.4. Polimerizzazione frontale criogenica	15
2.2.5. Polimerizzazione frontale cationica radicalica indotta	15
3. Materiali e metodi.....	17
3.1. Materiali	17
3.1.1. Resine epossidiche	17
3.1.2. Additivi processo RICFP	20
3.1.3. Fibre di carbonio	22
3.2. Strumenti	25
3.2.1. Lampade UV	25
3.2.2. Bagno ad ultrasuoni.....	27
3.2.3. Calorimetria differenziale a scansione - DSC	28
3.2.4. Analisi termica dinamo-meccanica - DMTA	32
3.2.5. Termocamera	35
3.2.6. Macchina per prova a trazione	36
3.2.7. Macchina per prova a flessione.....	37
3.2.8. Estensimetri	39
3.3. Preparazione dei provini.....	41
3.3.1. Preparazione resina.....	41
3.3.2. Preparazione dei provini con fibre unidirezionali di C.....	42
3.3.3. Provini con 4 strati di tessuto di carbonio.....	45
3.3.4. Provini con 4 strati di tessuto reticolati termicamente.....	49
4. Risultati e discussioni	53
4.1. Calorimetria differenziale a scansione - DSC.....	53



4.2.	Analisi termografiche	57
4.3.	Analisi termica dinamo-meccanica - DMTA.....	65
4.4.	Test a trazione.....	66
4.5.	Test a flessione	68
5.	Conclusioni	77
6.	Bibliografia	79

1. Introduzione

La matrice polimerica in un materiale composito ha il compito di dare la forma all'oggetto, proteggere le fibre, e tenerle in posizione, permettendo a queste ultime di sopportare gli sforzi agenti anche in direzioni diverse rispetto a quella longitudinale. La matrice polimerica può essere costituita da polimeri termoplastici o termoindurenti. Nel secondo caso, dopo l'impregnazione delle fibre, è necessario eseguire un lungo trattamento termico di reticolazione con ingente dispendio di energia. Ad esempio, per reticolare una piccola sezione di Boeing 787 è richiesto un ciclo termico di reticolazione di 8h in autoclave e una richiesta energetica di 350 GJ, che possono essere tradotte in 80 tonnellate di CO₂ prodotte solo nella fase di reticolazione. Inoltre, il processo di impregnazione e il ciclo termico di reticolazione devono essere riprogettati per ogni nuovo componente. Ricercare un nuovo metodo di reticolazione che impieghi minor energia è strategico per ridurre il costo finale di un manufatto su cui gravano il costo dei materiali utilizzati, quello energetico e di produzione.

Nel corso degli ultimi decenni gli studi volti all'ottimizzazione del processo di produzione dei materiali compositi si sono concentrati sulla polimerizzazione frontale che consente, impiegando quantità limitate di energia, di reticolare manufatti in pochi minuti senza comprometterne le proprietà meccaniche. Il processo di auto-attivazione innesca il fronte di reazione che trasforma rapidamente il monomero in polimero. La polimerizzazione frontale è stata finora utilizzata per la realizzazione di materiali polimerici, nanocompositi, idrogeli e materiali compositi rinforzati con fibre di vetro.

In questo studio è stato realizzato un materiale composito con matrice epossidica e fibre lunghe di carbonio utilizzando una tecnica nota come polimerizzazione frontale cationica radicalica indotta in cui, con una breve esposizione ai raggi UV, si ha la formazione di un fronte di reazione che polimerizza la resina in pochi secondi e con velocità di circa 5 cm/min. Questo metodo di polimerizzazione deriva dalla sovrapposizione tra la polimerizzazione cationica indotta da radicali e la polimerizzazione frontale. Il problema alla base della polimerizzazione frontale è che aumentando la frazione di rinforzante presente si riduce la quantità di resina riducendo anche l'esotermicità della reazione. Per ovviare questo problema è quindi opportuno ottimizzare la composizione della resina in funzione del rinforzo

utilizzato. Variando la quantità degli iniziatori varia anche la temperatura del fronte di reazione e, considerando i diversi coefficienti di espansione termica di resina e fibre di C, è importante avere completa reticolazione della resina ma senza eccedere nelle temperature raggiunte per evitare l'insorgere di tensioni residue. In questo studio non si utilizzeranno solventi per la dispersione e distribuzione degli iniziatori utilizzati, l'impatto ambientale è quindi minimo. La scelta della composizione della resina verrà fatta sulla base di analisi calorimetriche che permetteranno di individuare reticolazioni incomplete. La temperatura raggiunta durante la propagazione del fronte verrà individuata con l'ausilio di una termocamera. Successivamente i provini realizzati con questa tecnica verranno testati mediante prove di flessione a 4 punti, confrontandoli con provini realizzati tramite reticolazione termica in forno.

Nel capitolo 2 è riassunto lo stato dell'arte della reticolazione delle matrici di materiali compositi sia con tecniche di reticolazione termica come processi in autoclave e out-of-autoclave. Vengono presentati brevemente anche alcuni metodi di polimerizzazione frontale approfondendo maggiormente il processo RICFP utilizzato in questo studio. Nel capitolo 3 sono descritti i materiali, gli strumenti utilizzati e le procedure di realizzazione dei materiali compositi costituiti da fibre unidirezionali e tessuto di carbonio. Nel capitolo 4 sono state sviluppate le evidenze sperimentali relative ad analisi DSC, analisi termografiche, analisi termiche dinamo-meccaniche, prove di trazione e flessione. In particolare, la prova di flessione è stata utilizzata per effettuare il confronto tra i provini realizzati tramite RICFP e tramite reticolazione termica in forno.

2. Stato dell'arte

2.1. Reticolazione termica dei compositi

I materiali compositi con matrice polimerica rinforzata da fibre di carbonio vengono generalmente realizzati utilizzando resine epossidiche.

La resina epossidica necessita di un trattamento di reticolazione volto a consolidare la struttura del componente, durante il quale vengono formati legami chimici tra le catene polimeriche.

2.1.1. Metodo sacco-vuoto-autoclave

Il metodo più utilizzato nella produzione di materiali compositi a matrice polimerica termoindurente rinforzati con fibre di carbonio è il metodo sacco-vuoto-autoclave. In questo processo vengono sovrapposti in uno stampo strati di fibre precedente impregnati di resina parzialmente reticolata (*prepreg*). Oltre agli strati di *prepreg* viene posizionato sul prodotto non ancora reticolato uno strato di tessuto forato volto ad eliminare la resina in eccesso per raggiungere la quantità di fibre desiderata. Il tutto viene successivamente sigillato all'interno di un sacco polimerico collegato ad un sistema in grado di generare il vuoto (Figura 2-1 (Advani & Hsiao, 2012)). La reticolazione avviene per mezzo di un ciclo termico prestabilito, durante il quale l'azione della sovrappressione all'interno dell'autoclave conforma il laminato allo stampo e riduce la presenza di vuoti che possono non essere stati eliminati durante l'infusione della resina.

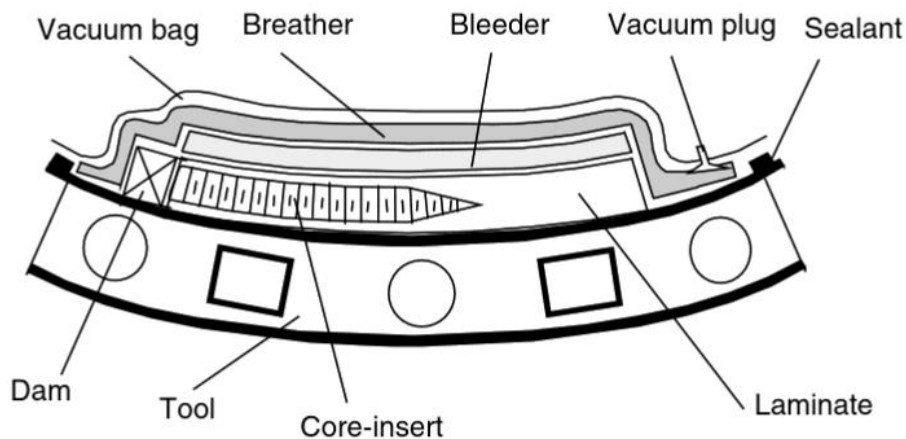


Figura 2-1 Struttura del sistema utilizzato nel processo sacco-vuoto-autoclave.

Durante il processo di reticolazione la pressione all'interno del sacco deve essere inferiore rispetto a quella presente all'interno dell'autoclave per garantire la replica dello stampo. Al termine del processo il componente prodotto viene ulteriormente sagomato e rifinito. La complicazione maggiore di questo metodo di produzione risiede nella progettazione di un opportuno sistema di modellazione del prepreg e di un ciclo termico di reticolazione che garantiscano l'assenza di difetti interni e di zone di accumulo della resina. Eventuali zone di accumulo della resina inducono stress residui al componente a causa del diverso coefficiente di espansione termica dei due componenti: le fibre di carbonio hanno coefficiente di espansione negativo, la resina invece positivo. Il coefficiente di espansione termica negativo delle fibre di carbonio induce uno sforzo di tipo tensionale sulla resina che può portare a distorsioni o cricatura del componente.

La tecnica di reticolazione sacco-vuoto-autoclave non è molto efficiente dal punto di vista energetico e richiede lunghi tempi di processo. Un altro problema è legato alla grande quantità di variabili in gioco, il mancato rispetto anche solo di una condizione potrebbe portare al fallimento del processo. Per ottimizzare la produzione è necessario attuare quello che viene definito "controllo di processo intelligente" che viene eseguito inserendo nel laminato, o in prossimità di esso, sensori di pressione e termocoppie che permettano il monitoraggio in tempo reale delle condizioni di processo. Sebbene questo approccio sia molto utile e consenta di ottimizzare la produzione, resta comunque impossibile effettuare previsioni sull'effettiva deformazione del manufatto al termine del trattamento termico. Gli unici strumenti a disposizione che permettono di avere indicazioni sullo stato finale sono i software di modellazione, le simulazioni devono però essere eseguite ogni volta che cambia una variabile operativa (numero di componenti reticolati contemporaneamente, massa e forma del componente).

2.1.2. Processi Out-of-autoclave - OOA

L'idea alla base dei processi di reticolazione fuori autoclave è non dover usare pressioni elevate durante il processo. Non necessitando di sovrappressioni il costo finale di produzione di un manufatto verrebbe considerevolmente ridotto perché verrebbero risparmiate grandi quantità di energia e di azoto necessarie per il funzionamento dell'apparato. I processi di reticolazione senza l'ausilio dell'autoclave rendono il processo di reticolazione più

ecologico. La reticolazione della resina avviene tramite riscaldamento dello stampo o tramite trattamento termico in forno.

2.1.2.1. Resin Transfer Molding - RTM

Il processo RTM è stato utilizzato a partire dagli anni '80 per la produzione di componenti automobilistici che potessero garantire elevate prestazioni che non potevano essere invece garantite dallo stampaggio ad iniezione di materiali polimerici rinforzati con fibre corte. Questo metodo consiste nella realizzazione di una preforma di tessuto rinforzante realizzata con uno stampo a conchiglia, all'interno della quale viene iniettata la resina sotto pressione. Vista la tipologia di impregnazione è necessario che il materiale costituente la matrice presenti bassa viscosità, valori che appartengono principalmente alla classe delle resine termoindurenti.

Per realizzare geometrie complesse ed evitare che gli strati di tessuto si spostino durante l'infusione della resina nello stampo, questi possono essere cuciti insieme o parzialmente impregnati di resina. Una volta chiuso lo stampo vengono eliminate le eccedenze e successivamente viene introdotta la resina sotto pressione fino a che non fuoriesce dalle apposite bocche di sfiato. Completata l'impregnazione le bocche di sfiato vengono sigillate e lo stampo viene riscaldato fino al completamento della reazione di reticolazione, al termine della quale il componente viene estratto dallo stampo ed ispezionato per ricercare eventuali difetti.

Successivamente sono state realizzate delle varianti del processo che differiscono nel metodo di impregnazione del tessuto rinforzante. Il processo è riassunto nella Figura 2-2 (Advani & Hsiao, 2012):

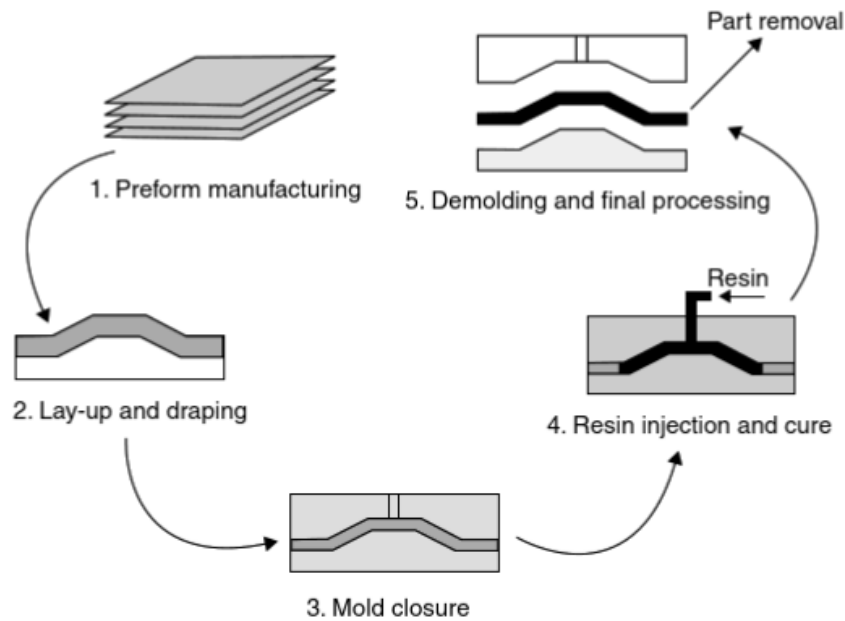


Figura 2-2 Tecnologia RTM per la produzione di materiali compositi.

La tecnologia *Vacuum assisted resin transfer molding* (VARTM) prevede l'impiego di uno stampo aperto in cui viene introdotto il materiale rinforzante. La preforma viene realizzata con un sacco a vuoto che, estraendo l'aria, fa assumere al rinforzante la forma interna dello stampo (Figura 2-3 (Advani & Hsiao, 2012)). L'infusione della resina avviene a pressione atmosferica e, proprio a causa di ciò, l'impregnazione potrebbe non essere uniforme con conseguente eterogeneità del contenuto di fibre all'interno del componente.

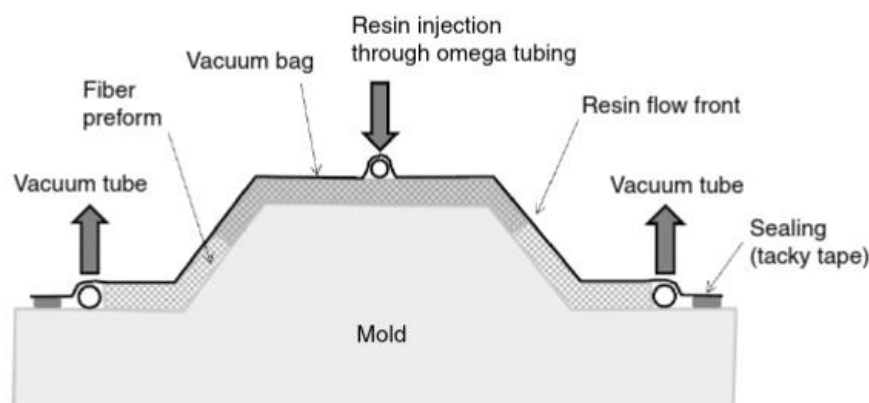


Figura 2-3 Sistema VARTM per la produzione di materiali compositi.

Il processo *Seemann's composite resin infusion molding process* (SCRIMP) differisce dal VARTM per la presenza di un mezzo di distribuzione della resina con porosità molto più elevata (e quindi maggiore permeabilità) rispetto alla preforma di fibre tra il sacco e la

preforma (Figura 2-4 (Advani & Hsiao, 2012)). La progettazione del mezzo di distribuzione deve essere realizzata con cura per garantire il riempimento completo dello stampo, altrimenti la resina potrebbe raggiungere lo sfiato prima di saturare completamente la preforma. Rispetto al RTM, il problema della non uniforme quantità di resina permane ancora per l'assenza di uno stampo superiore rigido che impedisca l'espansione della preforma quando la resina viene infusa nello stampo.

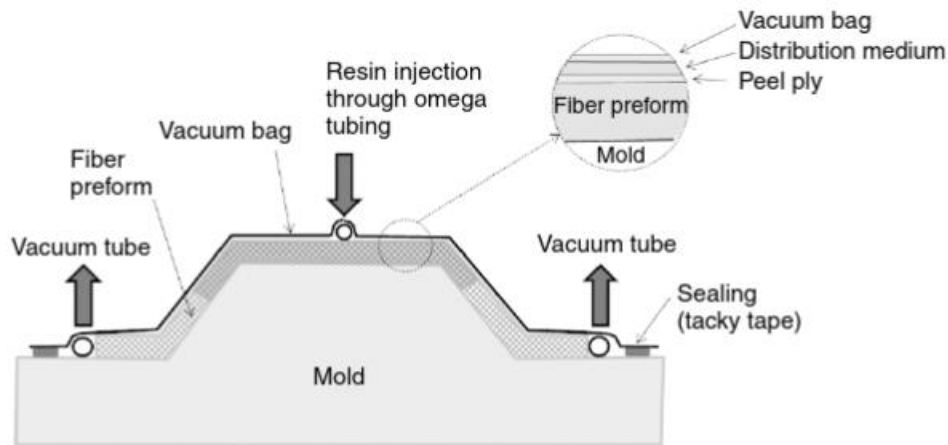


Figura 2-4 Sistema SCRIMP per la produzione di materiali compositi.

La tecnologia *Vacuum induced preform relaxation* (VIPR) è una versione modificata di VARTM e SCRIMP che aiuta a ridurre il tempo di infusione. In questo processo, una camera a vuoto viene temporaneamente posizionata su una sezione del sacco a vuoto riducendo localmente la pressione di compattazione sulla preforma e aumentandone temporaneamente la permeabilità, permettendo di indirizzare il flusso verso regioni difficili da riempire e riducendo il tempo di riempimento dello stampo (Figura 2-5 (Advani & Hsiao, 2012)).

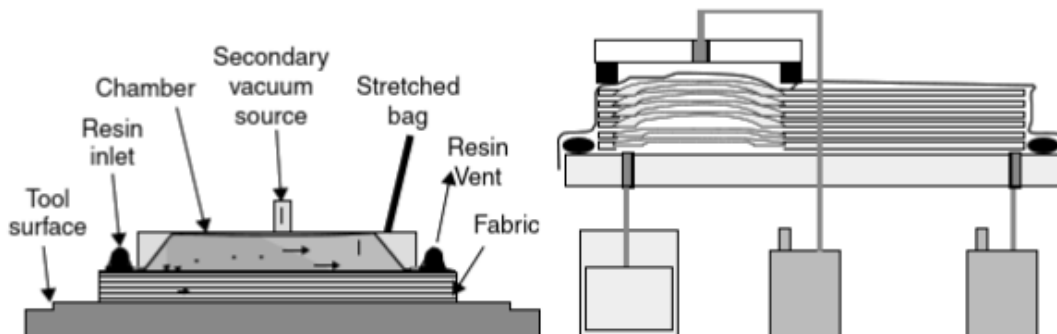


Figura 2-5 Sistema VIPR per la produzione dei materiali compositi.

2.1.2.2. Pultrusione

La pultrusione è un processo in cui il materiale rinforzante viene fatto passare in un bagno di resina prima di consolidarne la forma in uno stampo o intorno ad un mandrino. Materiali rinforzanti tipicamente usati in questo processo sono le fibre continue e il tessuto. La pultrusione può essere eseguita sia con resine termoplastiche che con termoindurenti; in quest'ultimo caso il calore per far avvenire la reazione viene fornito direttamente dallo stampo oppure lo stampo stesso viene fatto passare all'interno di un forno. Il processo è normalmente continuo e altamente automatizzato, l'apparato produttivo è costituito da una linea di lavorazione che comprende:

- dispenser del rinforzante;
- sistema di impregnazione;
- guide di formatura;
- stampo o mandrino a temperatura controllata;
- sistema di estrazione;
- sistema di taglio.

Un tipico apparato di produzione di materiali compositi tramite pultrusione è riportato in Figura 2-6 (Advani & Hsiao, 2012).

Le proprietà meccaniche complessive di un componente prodotto tramite pultrusione dipendono in gran parte dal grado e dall'uniformità della reticolazione. La reticolazione non uniforme dei compositi durante la pultrusione porta a un prodotto anisotropo e disomogeneo.

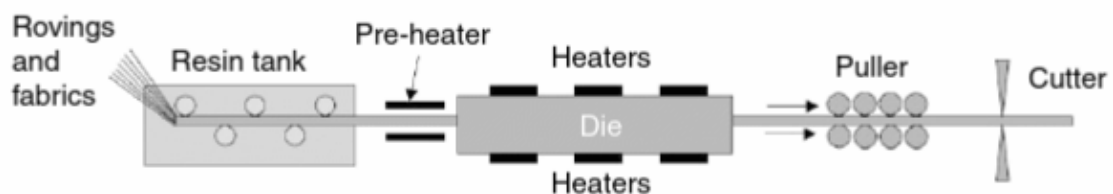


Figura 2-6 Schema di un apparato di pultrusione.

2.2. Metodo di polimerizzazione frontale

La polimerizzazione frontale è una strategia di polimerizzazione autosostenuta, durante la quale si sviluppa un fronte di reazione che trasforma il monomero in polimero. La durata della stimolazione esterna, chiamato anche tempo di induzione, è in genere inferiore rispetto al tempo totale richiesto dalla polimerizzazione del manufatto. Questo metodo può essere utilizzato anche per la realizzazione di materiali compositi, tuttavia la composizione della resina deve essere di volta in volta ottimizzata in dipendenza dalla tipologia di rinforzante utilizzato. Se il materiale rinforzante è costituito da particelle o fibre di materiale isolante, al crescere della sua frazione, si osserverà un decremento nella velocità del fronte termico e una riduzione del tempo di induzione perché la diffusione del calore liberato durante la polimerizzazione sarà limitata dalla sua presenza. (Klikovits, Liska, D'Anna, & Sangermano, 2017)

Le proprietà meccaniche finali dell'oggetto in alcuni casi si rivelano simili o migliori rispetto al corrispettivo prodotto con le tecniche tradizionali perché si raggiunge un maggior grado di polimerizzazione. Le resine epossidiche e gli acrilati, ad esempio, possiedono elevate densità di energia e reattività, aspetti essenziali per la buona riuscita della polimerizzazione frontale. Le proprietà meccaniche dei compositi strutturali realizzati con gli acrilati sono notevolmente inferiori rispetto ai corrispettivi realizzati con le metodologie tradizionali, i compositi realizzati con resine epossidiche, che hanno comunque minor reattività, non mostrano peggioramenti nelle loro proprietà meccaniche (Robertson, et al., 2018).

Le diverse tipologie di polimerizzazione frontale dipendono dalle modalità di stimolazione e dagli iniziatori usati, le principali sono riportate di seguito (Pojman, 2012).

2.2.1. Polimerizzazione frontale termica

La polimerizzazione frontale termica (Pojman, 2012) è stata la prima tecnica ad essere stata sviluppata. Il primo esperimento condotto sulla polimerizzazione frontale riguardava la polimerizzazione del metilmetacrilato con il perossido di benzoile. La reazione fu condotta ad alta pressione all'interno di un reattore metallico (fino a 5000 atm) per limitare le differenze di viscosità tra monomero e polimero. Differenze marcate di viscosità si traducono in un rallentamento delle reazioni di terminazione anticipando la gelificazione del

polimero, inoltre l'utilizzo di pressioni elevate evitò che il monomero utilizzato raggiungesse il punto di ebollizione creando al suo interno moti convettivi che avrebbero potuto alterare la propagazione del fronte. La polimerizzazione frontale termica è anche utilizzata per realizzare materiali compositi rinforzati da fibre di carbonio.

2.2.2. Fotopolimerizzazione frontale

La fotopolimerizzazione frontale necessita di una stimolazione continua per la creazione di un fronte di reazione. I primi esperimenti sono stati condotti studiando la fotopolimerizzazione dell'acrilammide in assenza di peso eseguita sulla stazione spaziale MIR. L'assenza di peso si è resa necessaria perché la polimerizzazione frontale dell'acrilammide è governata dal galleggiamento del fronte. In assenza di peso la posizione del fronte seguiva l'andamento di una funzione logaritmica, esattamente come l'assorbimento della radiazione UV in funzione della profondità di penetrazione.

2.2.3. Polimerizzazione frontale isoterma

La polimerizzazione frontale isoterma è un processo molto più lento rispetto alle altre tipologie di polimerizzazione frontale. È stata principalmente studiata per la polimerizzazione del polimetilmetacrilato (PMMA). Un seme di polimero ad altissimo peso molecolare viene posto in un bagno di monomero a cui sono stati aggiunti azoisobutirronitrile (AIBN) e un iniziatore termico radicalico (Robertson, et al., 2018). Il bagno solubilizza il seme creandogli intorno uno strato consistente di gel. In realtà la reazione avviene in tutto il bagno ma lo sviluppo di un fronte avviene per l'effetto Norrish-Trommsdorf in cui la velocità di reazione è maggiore nel gel rispetto al monomero. Questo processo fu scoperto studiando come creare materiali ottici con un indice di rifrazione a gradiente. Fu impiegato un drogante (naftalene) la cui concentrazione aumentava man mano che la reazione di polimerizzazione sottraeva monomero dal bagno. Utilizzando un seme a forma di anello di PMMA riuscirono quindi a creare delle lenti con un indice di rifrazione a gradiente, maggiore nel centro per via della presenza di maggior quantità di drogante. È una reazione isoterma perché l'aumento di temperatura non ha effetti sulla propagazione del fronte.

2.2.4. Polimerizzazione frontale criogenica

La polimerizzazione frontale criogenica viene condotta a temperature inferiori a 77 K raffreddando i reagenti con azoto o elio liquidi. Può essere eseguita con acetaldeide, formaldeide, ciclopentadiene e metilmetacrilato. La propagazione del fronte avviene tramite un meccanismo non-Arrhenius, il monomero congelato viene irradiato con una radiazione gamma che ne causa il riscaldamento della superficie. La formazione di un fronte di reazione avviene perché il gradiente di temperatura tra superficie e cuore causa la fessurazione strato per strato del monomero congelato creando una superficie sulla quale la reazione può procedere.

2.2.5. Polimerizzazione frontale cationica radicalica indotta

La fotopolimerizzazione delle resine epossidiche può essere eseguita in presenza di iniziatori cationici ma, vista la bassa profondità di penetrazione dei raggi UV, è utilizzata per polimerizzare spessori di poche centinaia di micron. Nella realizzazione di un materiale composito la presenza della fase rinforzante potrebbe limitare ancora il potere penetrante dei raggi UV. Questa limitazione è stata superata con la polimerizzazione frontale cationica radicalica indotta (RICFP), in cui la presenza di un iniziatore termico radicalico e di un iniziatore cationico consentono la creazione di un fronte di reazione. La formazione di un fronte di reazione è dovuta alla dissociazione termica di un iniziatore termico radicalico promossa dal calore liberato dalla polimerizzazione cationica superficiale della resina epossidica. Il sistema più avanzato di RICFP prevede l'impiego di p-(octyloxyphenyl)phenyliodonium hexafluoroantimonate (IOC8-SbF₆), quale fotoiniziatore cationico, e di 1,1,2,2-Tetrafenil-1,2-etandiolo (TPED) quale iniziatore termico radicalico. Il meccanismo di reazione complessivo è riportato in Figura 2-7 (Sangermano, D'Anna, Marro, Klikovits, & Liska, 2018)

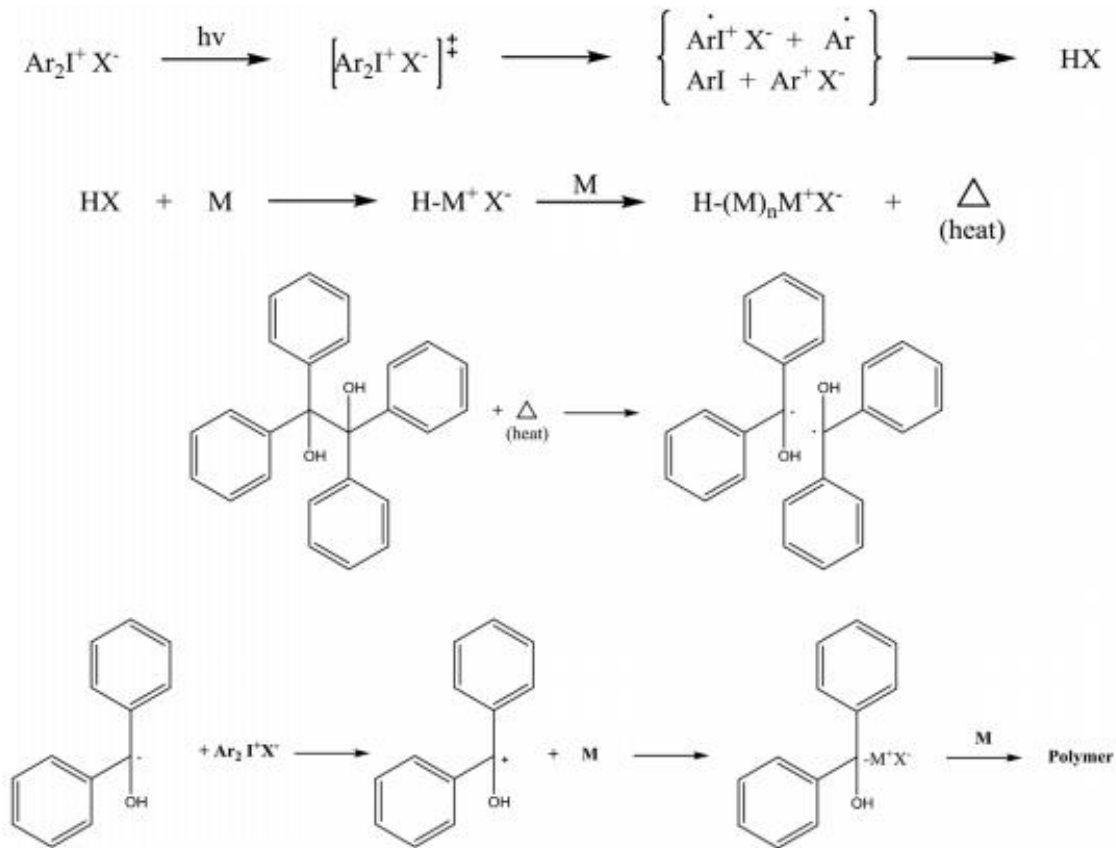


Figura 2-7 Reazioni chimiche coinvolte nella RICFP.

Il punto di partenza della reazione è la formazione di una specie chimica fortemente acida grazie all'azione dei raggi UV sul sale di diariliodonio. La specie acida generata è capace di polimerizzare cationicamente la resina epossidica liberando grandi quantità di calore che causano la rottura omolitica del legame centrale del TPED. I due radicali generati vengono protonati dal sale di diariliodonio tramite reazioni di ossidoriduzione trasformandosi in carbocationi capaci di far continuare la reazione. Il carattere frontale di questa reazione è dovuto alla notevole esotermicità della reazione di polimerizzazione che libera quantità di calore più alte rispetto a quelle necessarie per formazione dei due radicali a partire dal TPED. La presenza di entrambi gli iniziatori all'interno del sistema da reticolare è fondamentale perché il sale di diariliodonio si comporta da fotoiniziatore nella porzione di superficie irradiata dai raggi UV e da specie ossidante dei radicali formati dal TPED nel bulk.

3. Materiali e metodi

3.1. Materiali

In questo capitolo verranno presentati i materiali utilizzati per la produzione del nuovo materiale composito e quelli tradizionalmente usati nella tecnologia classica.

3.1.1. Resine epossidiche

Le resine epossidiche sono materiali polimerici tipicamente usati come adesivi o come matrice polimerica nella produzione di materiali compositi contenenti particelle oppure fibre.

Esse hanno ottima adesività, buone proprietà meccaniche e buona resistenza chimica. La loro caratteristica è quella di contenere all'interno della catena polimerica più di un gruppo funzionale, costituito da un atomo di ossigeno che unisce due atomi di carbonio adiacenti. Questo gruppo presenta angoli di legame pari a 60° , contro i 109° normalmente previsti dall'ibridazione sp^3 del carbonio, facendo sì che la sua apertura sia facilitata da agenti reticolanti come ad esempio ammine ed anidridi.

Il meccanismo di reazione ad opera di un'ammina è riportato in Figura 3-1:

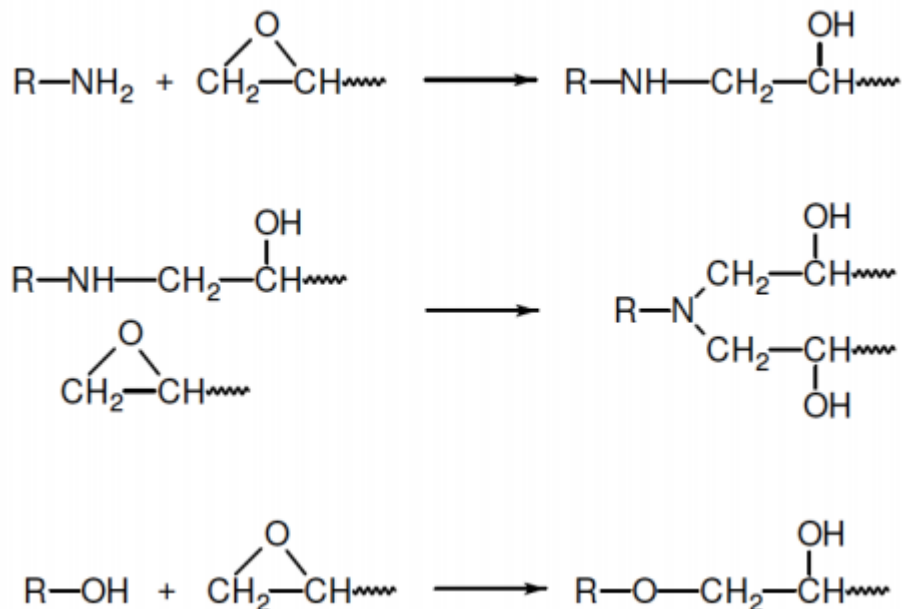


Figura 3-1 Meccanismo di reticolazione di una resina epossidica con un'ammina (Pascault & Williams, 2009)

Nel primo stadio l'idrogeno maggiormente reattivo legato all'azoto è responsabile dell'apertura dell'anello epossidico formando un'ammina secondaria che, sebbene con una cinetica più lenta rispetto al primo stadio dovuta ad una minor reattività, è responsabile dell'apertura di un ulteriore anello epossidico facente parte di un'altra catena polimerica con la formazione di un legame intermolecolare. La terza reazione è una reazione parassita che porta alla formazione di un alcol, trascurabile rispetto alle altre due. Il network creato al termine della reazione di reticolazione è costituito da un unico grande macrosistema di catene polimeriche tenute insieme dai legami formati con l'azoto che apparteneva all'ammina.

Le ammine sono sostanze altamente irritanti per la pelle e pericolose per l'ambiente, pertanto al loro posto si usano frequentemente le anidridi che sono meno pericolose e permettono tempi di lavorabilità maggiori.

Nella reticolazione con le anidridi è necessario che il gruppo anidride sia convertito in gruppo carbossilico, questo può avvenire ad opera dell'umidità o tramite alcolisi. L'intero meccanismo di reazione è riportato in Figura 3-2 (Pascault & Williams, 2009).

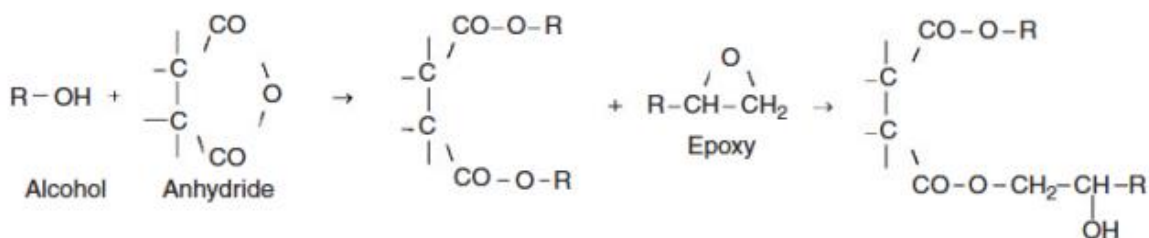


Figura 3-2 Meccanismo di reticolazione di una resina epossidica con un'anidride

In questo studio è stata utilizzata la resina epossidica Ampreg 26, prodotta da Gurit, la cui composizione riportata nella Tabella 3-1 è tratta dalla scheda di sicurezza del prodotto.

Tabella 3-1 Composizione della resina Ampreg 26 tratta dal datasheet del prodotto

CAS Number	Componente	%
25068-38-6	bisphenol-A-(epichlorhydrin) epoxy resin	50-100
	Bisphenol-F-diglycidylether	25-50
16096-31-4	1,6 Hexanedioldiglycidylether	2.5-10
64742-95-6	Solvent naphtha (petroleum), light arom	≤0,5

La resina Ampreg 26 è tipicamente utilizzata nella produzione di laminati utilizzati in ambito automotive, industriale, trasporti e costruzioni. Si utilizza nella produzione di compositi contenenti fibre lunghe o corte utilizzando svariate tecniche di impregnazione che vanno da quella manuale a quella sottovuoto (metodo sacco-vuoto).

L'agente reticolante utilizzato per la reticolazione termica della resina è Ampreg 26-Slow Hardener, prodotto anch'esso da Gurit, la cui composizione riportata nella Tabella 3-2 è tratta dalla scheda di sicurezza del prodotto.

Tabella 3-2 Composizione dell'agente indurente Ampreg 26-Slow Hardener tratta dal datasheet del prodotto

CAS Number	COMPONENTE	%
9046-10-0	1,6 Hexanedioldiglycidylether	25-50
6864-37-5	2,2'-dimethyl-4,4'methylenebis(cyclohexylamine)	10-25
1761-71-3	4,4'-methylenebis(cyclohexylamine)	10-25
111-40-0	2,2'-iminodiethylamine	2,5-10
80-05-7	Bisfenol-A	2,5-10

La reticolazione della resina impiegata potrebbe essere eseguita anche a temperatura ambiente impiegando tempi più lunghi ma con temperatura di transizione vetrosa (T_g) minore e quindi anche peggiori proprietà meccaniche. Nella seguente tabella sono riportate le T_g della resina in funzione del tempo di reticolazione, della temperatura e della tipologia di agente reticolante (Tabella 3-3, tratta dal datasheet del prodotto).

Tabella 3-3 Proprietà termiche e meccaniche della resina Ampreg 26 in funzione della tipologia di catalizzatore e delle condizioni di reticolazione

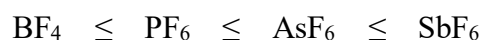
Cured System Properties									
	Room Temperature Cure (28 days @ 21°C)			Post Cured (24 hrs @ 21°C + 16 hours @ 50°C)			Post Cured (24 hrs @ 21°C + 5 hours @ 80°C)		
	Fast	Slow*	Ultra Slow*	Fast	Slow	Ultra Slow	Fast	Slow	Ultra Slow
Tg DMTA (Peak Tan δ)(°C)	78.3	62.5	63.0	86.3	82.2	82.7	99.3	103.6	102.1
Tg Ult - DMTA (°C)	98.4	106.3	109.3	98.4	106.3	109.3	98.4	106.3	109.3
ΔH - DSC (J/g)	42	57	46	9	11	3	0	0	0
Tg1 - DMTA (°C)	65.0	56.3	55.1	76.5	73.9	74.6	87.2	92.4	93.2
Est. HDT (°C)	63	48	48	71	67	68	84	89	87
Mositure Absorption (%)	1.31	1.05	1.12	1.10	0.93	0.91	-	-	-
Cured Density (g/cm ³)	1.183	1.159	1.158	1.183	1.160	1.159	-	-	-
Linear Shrinkage (%)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	-	-	-
Barcol Hardness	37	27	29	37	28	30	-	-	-
Cast Tensile Strength (MPa)	84.9	58.3	61.1	84.7	80.3	78.8	-	-	-
Cast Tensile Modulus (GPa)	3.91	3.75	3.7	3.63	3.45	3.62	-	-	-
Cast Strain to Failure (%)	3.2	1.8	1.9	5.1	4.9	4.2	-	-	-
Lam. Comp. Strength (MPa)	498	499	484	489	421	560	461	564	475
Laminate T.V.M. Strain (%)	1.9	2.1	2.0	1.9	1.9	2.0	-	-	-
Laminate ILSS (MPa)	55.1	62.1	57.8	59.1	61.4	64.1	61.9	60.3	65.2
ILSS Wet Retention (%)	79	91	92	80	89	89	-	-	-

In questo studio la reticolazione termica della resina è stata eseguita mettendo in stufa gli stampi per 3 h ad 80°C. Ci si aspetterà una Tg di circa 100°C.

3.1.2. Additivi processo RICFP

- **Fotoiniziatore**

I fotoiniziatori maggiormente usati nella fotopolimerizzazione cationica sono sali di diariliodonio facilmente solubili in solventi non polari, e di triarilsulfonio. Le prestazioni di un fotoiniziatore cationico devono essere ricercate nella reattività della porzione anionica del sale, pertanto si può costruire una scala di reattività che indica anche quale fotoiniziatore garantisce il minor tempo di innesco della reazione:



Tuttavia, l'aspetto fondamentale di un fotoiniziatore è la sua capacità di assorbire la luce: vengono preferiti sali di difeniliodonio sostituiti capaci di assorbire radiazioni comprese tra 220 e 280 nm.

Sottoposto ad una radiazione UV la molecola libera il superacido HX (Figura 3-3 (Sangermano, D'Anna, Marro, Klikovits, & Liska, 2018)).

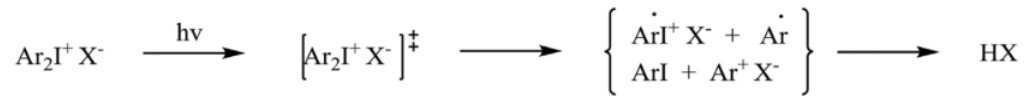


Figura 3-3 Formazione del super acido a partire dal fotoiniziatore con l'azione dei raggi UV

Il fotoiniziatore utilizzato in questo studio è il p-(octyloxyphenyl) phenyliodonium hexafluoroantimonate (Figura 3-4 (Sangermano, D'Anna, Marro, Klikovits, & Liska, 2018)) meglio noto col nome di IOC-8 SbF₆, prodotto dall'azienda ABCR.

Il fotoiniziatore non ha subito trasformazioni prima di essere impiegato.

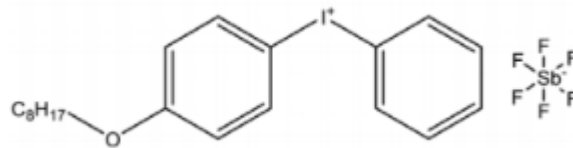


Figura 3-4 Struttura del fotoiniziatore IOC 8 - SbF₆

- **Iniziatore termico radicalico**

L'iniziatore termico radicalico utilizzato in questo lavoro è l' 1,1,2,2-Tetrafenil-1,2-etandiolo, noto anche come TPED o benzopinacolo (Figura 3-5).

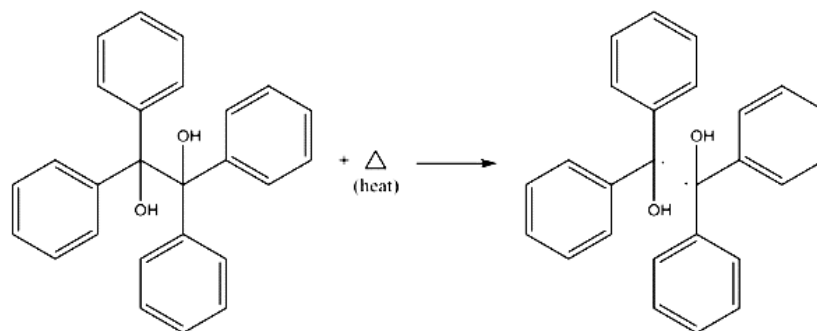


Figura 3-5 Struttura del TPED e formazione della specie radicale.

Con l'azione del calore il legame centrale della molecola subisce la rottura omolitica formando due radicali. Il TPED utilizzato è stato prodotto da Alfa Aesar e prima del suo impiego è stato ulteriormente macinato con un mortaio in onice per ridurre la granulometria della polvere.

3.1.3. Fibre di carbonio

Il rinforzante utilizzato è il tessuto di carbonio Toray T300 2x2 Twill (193g/m²) (Figura 3-6) costituito da fibre di carbonio che presentano alta resistenza a rottura (3530 Mpa) e modulo elastico medio-alto (230 GPa). L'intreccio 2x2 Twill genera proprietà meccaniche bilanciate, cioè uguali lungo le direzioni 0° e 90°.



Figura 3-6 Trama del tessuto di carbonio Toray T300 2x2 Twill

Le fibre di carbonio hanno diametro compreso tra 5 e 12 μm e possono essere prodotte a partire da fibre di poliacrilonitrile (Badini, 2013) oppure da residui provenienti dalla distillazione frazionata del petrolio (Badini, 2013) (pece).

Il poliacrilonitrile è un polimero contenente gruppi polari ($-\text{C}\equiv\text{N}$) che gli conferiscono alta stabilità termica e chimica. Il polimero viene inizialmente filato dal fuso e le fibre vengono stirate a 100-125°C per conferirgli un grado di orientazione più elevato. Un successivo trattamento di ossidazione in ossigeno o in aria rompe uno dei tre legami tra N e C formandone uno nuovo con l'altro C adiacente; in questo processo avvengono fenomeni di deidrogenazione che rendono il polimero termicamente più stabile. Il passo successivo

consiste nella carbonizzazione del polimero portando gradualmente la temperatura fino a 1500°C con allontanamento graduale di idrogeno e azoto, formando la struttura aromatica tipica della grafite. L'ultimo step consiste in un progressivo riscaldamento fino a 2800°C mantenendo le fibre in trazione. Grazie a questo ultimo passaggio gli esagoni costituenti la grafite subiscono un allineamento nella direzione dello stiro acquisendo maggior resistenza meccanica. L'intero processo è riassunto in Figura 3-7 (Badini, 2013).

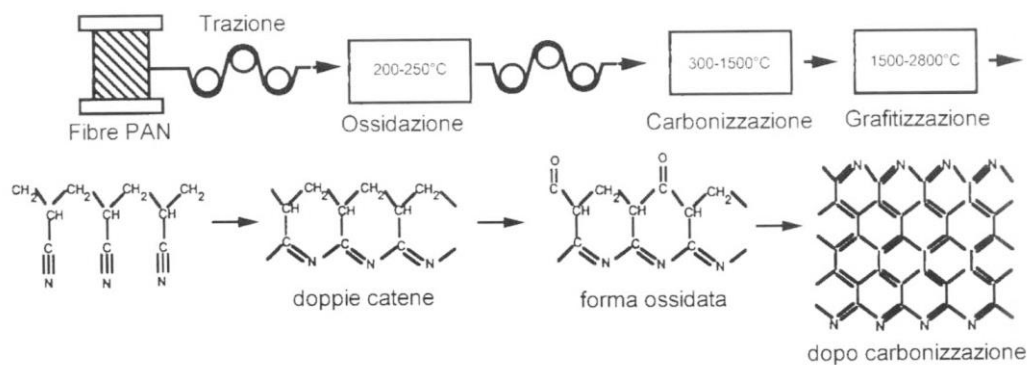


Figura 3-7 Processo produttivo delle fibre di carbonio a partire da fibre di PAN

La fibra di carbonio è internamente costituita da lamelle ripiegate su loro stesse costituite a loro volta da grafite con gli esagoni orientati lungo la direzione della fibra (Figura 3-8 (Badini, 2013)).

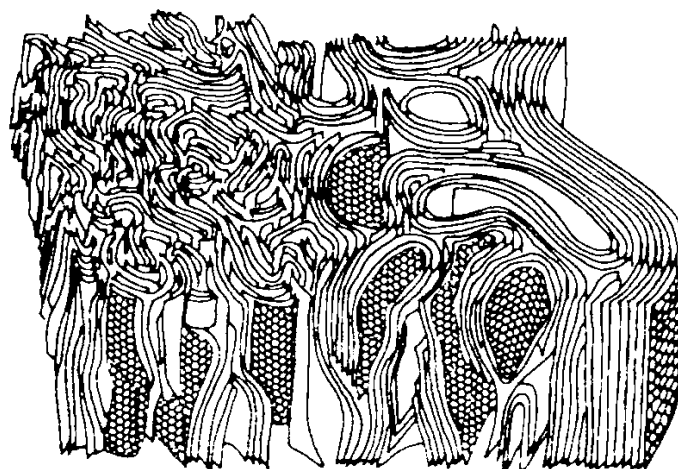


Figura 3-8 Struttura interna delle fibre di carbonio

Le fibre di carbonio possono essere prodotte anche a partire da pece mesofasica o da pece isotropa ottenute dalla distillazione del carbone o del petrolio. La pece mesofasica è costituita da isole idrocarburiche ordinate e viene ottenuta riscaldando per lungo tempo la pece isotropa a 300-500°C. La pece mesofasica viene filata per mezzo di un tamburo rotante e tramite questa lavorazione acquisisce proprietà fortemente anisotrope. In seguito, le fibre prodotte subiscono un trattamento di ossidazione a 350°C seguito da carbonizzazione e grafitizzazione a temperature superiori a 1350°C. La pece isotropa subisce le stesse trasformazioni ma l'assenza di domini idrocarburici ordinati conferisce proprietà meccaniche peggiori rispetto a quelle prodotte a partire da mesofase.

Le principali differenze tra le fibre di carbonio prodotte a partire da PAN e quelle prodotte a partire da pece risiedono nella resistenza a rottura e nel modulo elastico: si utilizzeranno fibre prodotte da PAN se si necessiterà di elevata resistenza a rottura, mentre si utilizzeranno fibre prodotte a partire da pece se si prediligeranno le proprietà elastiche.

3.2. Strumenti

Tutti i dati degli strumenti sono tratti dai relativi datasheet.

3.2.1. Lampade UV

L'innesco della polimerizzazione è stato eseguito utilizzando una sorgente di raggi UV.

I raggi UV sono radiazioni con lunghezza d'onda inferiore a quella del range del visibile e superiore ai raggi X. Avendo una lunghezza d'onda inferiore rispetto al violetto possiedono frequenza più alta e quindi maggiore energia. Posso essere prodotti sia da lampade al mercurio che da lampade di Wood. Essi trovano impiego nei più svariati ambiti, dall'anticontraffazione alla reticolazione di inchiostri, adesivi e resine.

Esistono diverse classi di raggi UV definite in base alla lunghezza d'onda del raggio; quelle che sono state utilizzate appartengono alla classe UV vicino o prossimo (200-380 nm). Radiazioni con lunghezza d'onda inferiore possiedono molta più energia e l'innesco della reazione non sarebbe controllabile.

In questo studio sono state utilizzate 2 diverse lampade UV, una portatile modello "Hamamatsu Lightning Cure LC8" dotata di fibra ottica, ed una fissa modello "DYMAX 5000-EC Series".

- **Hamamatsu Lightning Cure LC8**

La generazione dei raggi UV avviene per mezzo di una lampada ai vapori di mercurio e xenon.

Questo strumento emette principalmente radiazioni concentrate tra 200 e 400nm, è equipaggiabile con filtri per ridurre la radiazione emessa ad un intervallo più ristretto.

La sua versatilità è dovuta all'equipaggiamento con una fibra ottica che permette di direzionare il fascio nella zona desiderata (Figura 3-10). La potenza irradiata dalla fibra ottica dipende dalla distanza dal condensatore del fascio posto all'estremità della fibra che fa assumere al fascio uno sviluppo conico. Con una lampada non degradata dall'utilizzo e un condensatore perfettamente integro ad una distanza di 10 mm la potenza irradiata è pari a 4500 mW/cm^2 (Figura 3-10).



Figura 3-10 Lampada UV Hamamatsu LC8

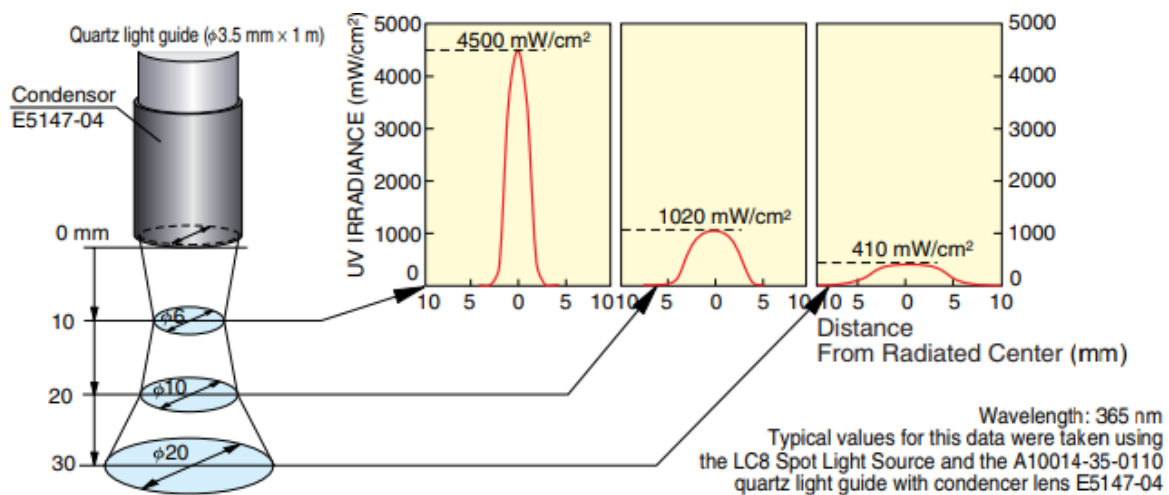


Figura 3-9 Caratteristiche della fibra ottica e potenza radiata dalla lampada Hamamatsu LC8 in funzione della distanza dalla fibra ottica.

- DYMAX 5000-EC Series**

Questa lampada fissa è progettata per scopi generici relativi alla fotopolimerizzazione di adesivi, rivestimenti ed inchiostri. La lampada è stata progettata in modo da emettere raggi UV poco dannosi per la salute umana, la sua camera è molto ampia e può consentire il trattamento simultaneo di più provini. La distribuzione della luce UV all'interno della camera non è uniforme a causa delle feritoie ma, in corrispondenza del centro e ad una altezza di circa 10 cm, la densità di potenza misurata è pari a $130 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (Figura 3-11).

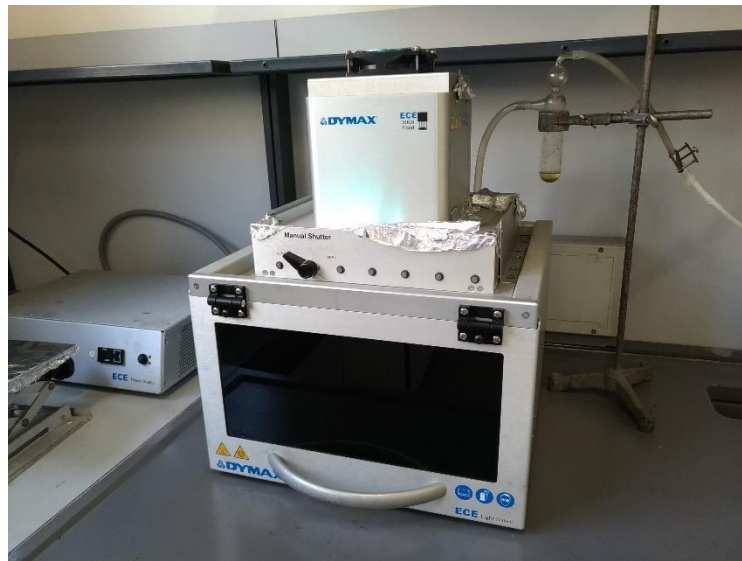


Figura 3-11 Lampada UV DYMAX 5000-EC

Questo strumento permette di avere un'area uniformemente irradiata di 127x127mm esattamente al centro della camera, di conseguenza il suo utilizzo è anche adatto alla reticolazione simultanea di piccoli oggetti.

Nell'immagine è visibile anche una linea connessa ad un generatore di azoto da utilizzare nei casi in cui lo sviluppo di ozono sia deleterio per il sistema da reticolare, ma non è stata utilizzata in questo studio perché non sono state riscontrate differenze nelle prove preliminari.

3.2.2. Bagno ad ultrasuoni

Per disgregare gli agglomerati di additivi e rimuovere le bolle d'aria dalla resina epossidica è stato impiegato un bagno ad ultrasuoni manuale, modello "AU-32" prodotto dall'azienda ARGOLAB.

La rimozione delle bolle con l'impiego degli ultrasuoni è più efficiente e veloce rispetto a quella effettuata con una pompa a vuoto rotativa. La frequenza degli ultrasuoni prodotti dal bagno utilizzato è pari a 40 KHz, ma è comunque necessario prestare massima attenzione alla temperatura dell'acqua contenuta nella vasca che a causa delle vibrazioni subisce un rapido riscaldamento. In Figura 3-12 è raffigurato lo strumento utilizzato.



Figura 3-12 Bagno ad ultrasuoni Argolab AU-32

3.2.3. Calorimetria differenziale a scansione - DSC

La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica analitica che consente, attraverso l'interpretazione del suo output, l'individuazione delle temperature alle quali avvengono trasformazioni nello stato della materia. Lo strumento utilizzato durante le attività sperimentali è il modello "DSC1 STAR^e System" prodotto dall'azienda Mettler Toledo e presente nei laboratori del DISAT (Figura 3-13).



Figura 3-13 DSC1 STAR^e System equipaggiata con lampada UV Hamamatsu LC8

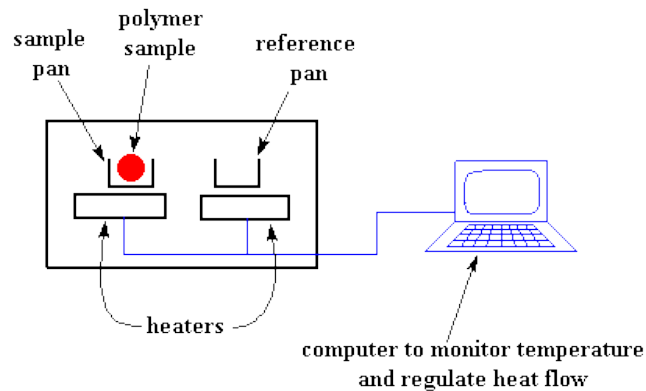


Figura 3-14 Schema di funzionamento della calorimetria differenziale a scansione

Un campione di sostanza da analizzare (10-20 mg) viene posto all'interno di un crogiolo in alluminio di capacità pari a 5 μ l e posizionato all'interno della camera riscaldante, all'interno della quale viene anche posizionato un identico crogiolo vuoto che funzionerà da riferimento. Il riscaldamento dei due crogioli viene effettuato in maniera completamente indipendente; lo strumento misurerà la differenza di calore richiesto dai due crogioli affinché siano mantenuti alla stessa temperatura nel corso di una rampa termica crescente (solitamente 10 °C/min) (Figura 3-14). È possibile condurre la prova in atmosfera ossidante (aria o ossigeno) oppure facendo fluire nella camera un gas inerte proveniente da una bombola o un generatore di azoto.

La quantità di calore richiesta è diversa nel corso di una qualsiasi trasformazione del campione perché in corrispondenza di tali trasformazioni varia la sua capacità termica:

$$\text{heat flux} = \frac{q}{t} \quad (3.2-1)$$

$$\text{heating speed} = \frac{dT}{t} \quad (3.2-2)$$

$$Cp = \frac{\frac{q}{t}}{\frac{dT}{t}} = \frac{q}{\Delta T} \quad (3.2-3)$$

dove:

- q è la quantità di calore fornita [W]
- t è il tempo [s]
- dT è l'incremento istantaneo di temperatura [°C]
- Cp è la capacità termica del materiale [J/°C]

Il termogramma mostrerà le variazioni del flusso termico verso l'alto o verso il basso in base alla loro natura esotermica o endotermica.

Di seguito sono riportate le più comuni trasformazioni riscontrabili in un termogramma DSC.

- **Temperatura di transizione vetrosa (T_g)**

Quando un polimero viene raffreddato ci sarà una temperatura alla quale si trasformerà da un materiale con una certa plasticità ad un materiale puramente fragile ed elastico. Questa temperatura è convenzionalmente detta temperatura di transizione vetrosa (T_g) e può essere individuata in un termogramma in corrispondenza di una flessione della curva del flusso termico. È una trasformazione endotermica e, come si può vedere nell'esempio sotto riportato, non è una temperatura univoca come lo è ad esempio la temperatura di fusione di un metallo ma comprende un intervallo di temperature. A conferma di ciò si osservi che la curva non forma un gradino netto ma decresce in maniera graduale. Convenzionalmente per valutare la T_g viene considerata la temperatura in corrispondenza del flesso (Figura 3-15).

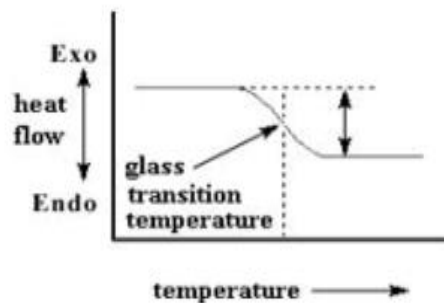


Figura 3-15 Variazione del flusso termico causata dalla transizione vetrosa

- **Temperatura di cristallizzazione (T_c)**

Dopo la transizione vetrosa, se le catene polimeriche non sono vincolate da legami chimici tra di loro, sono libere di muoversi e in alcuni casi raggiungono configurazioni molto più stabili dello stato amorfo organizzandosi in cristalliti. Essendo lo stato cristallino più stabile di quello amorfo allora quota parte di energia verrà liberata e questa variazione verrà individuata nel termogramma come un picco, più o meno pronunciato in funzione della percentuale di cristallinità raggiunta, a cui corrisponde una temperatura che prende il nome di T_c (Figura 3-16).

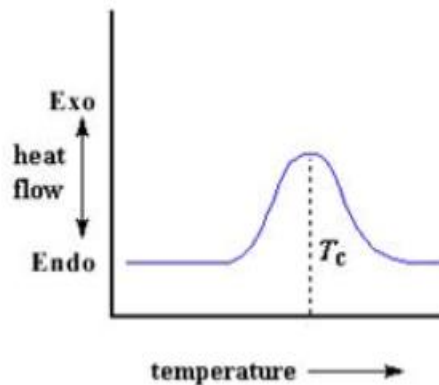


Figura 3-16 Variazione del flusso termico causata dalla cristallizzazione

- **Temperatura di fusione (T_m)**

Oltrepassando la temperatura di cristallizzazione, nei polimeri che presentano cristallinità le catene acquisiscono sempre maggior mobilità all'aumentare della temperatura fino a perdere l'ordine acquisito. In questo caso nel termogramma sarà visibile un picco endotermico di fusione (T_m) la cui profondità sarà funzione della percentuale di cristallinità (Figura 3-17).

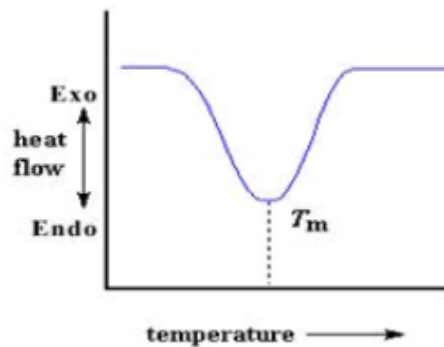


Figura 3-17 Variazione del flusso termico causata dalla fusione

- **Temperatura di degradazione termica**

Ad alte temperature il polimero subisce degradazione dovuta alla rottura dei legami primari all'interno delle catene polimeriche con la formazione di segmenti di peso molecolare variabile tra pochi atomi di carbonio (specie gassose) e centinaia di atomi. In alcuni casi gli atomi di carbonio costituenti le catene polimeriche possono ciclizzare deidrogenandosi e formando un residuo carbonioso che prenderà il nome di char. La formazione del char è favorita se la scansione termica viene eseguita in atmosfera inerte facendo fluire azoto all'interno della camera riscaldata. Questa è

una trasformazione esotermica e sarà riconoscibile nello spettro come un picco esotermico molto pronunciato posizionato ad alta temperatura.

3.2.4. Analisi termica dinamo-meccanica - DMTA

L'analisi termica dinamo-meccanica è una tipologia di analisi termica utile ad indagare le proprietà visco-elastiche dei materiali. Durante questa analisi viene applicato un carico oscillante ad un campione con una certa frequenza durante una rampa termica. Se ad un campione viene applicato un carico sinusoidale questo risponderà deformandosi in maniera altrettanto sinusoidale se si è nel campo elastico lineare. All'aumentare della temperatura il comportamento cambierà da elastico a viscoelastico fino alla prevalenza del secondo.

In ogni istante lo sforzo applicato può essere scritto come

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos \omega t \quad (3.2-5)$$

dove:

- σ è l'ampiezza dello sforzo al tempo t
- σ_0 è lo stress massimo
- ω è la frequenza dell'oscillazione
- t è il tempo

Se il materiale risponde in maniera completamente elastica subirà una deformazione istantanea esprimibile come

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \sin \omega t \quad (3.2-6)$$

dove:

- $\varepsilon(t)$ è la deformazione al tempo t
- E è il modulo elastico del materiale
- σ_0 è l'ampiezza massima dello sforzo applicato
- ω è la frequenza di oscillazione

Dal momento che nella regione elastica σ e ε sono linearmente legati da E , la relazione (3.2-6) può essere anche scritta come

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (3.2-7)$$

dove ε_0 è la massima deformazione rilevata allo sforzo massimo σ_0 . La curva della deformazione non ha nessun ritardo rispetto a quella dello sforzo applicato, motivo per cui si dirà che le due curve sono “in fase”.

La risposta viscosa in termini di velocità di deformazione è descritta da

$$\varepsilon(t) = \eta \frac{d\sigma}{dt} = \eta \omega \sigma_0 \cos \omega t \quad (3.2-8)$$

oppure da $\varepsilon(t) = \eta \sigma_0 \omega \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$, dove η è la viscosità.

La sostanziale differenza tra la deformazione puramente elastica e quella viscosa è la presenza di un ritardo pari a $\frac{\pi}{2}$ all'interno dell'argomento del seno.

Nell'intervallo visco-elastico il ritardo tra l'applicazione dello sforzo e la deformazione sarà un angolo δ che deve essere aggiunto alla equazione (3.2-7):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3.2-9)$$

Utilizzando la formula trigonometrica $\sin(\alpha + \beta) = \sin \alpha \cos \beta + \cos \alpha \sin \beta$, possiamo riscrivere la 3.2-9 come:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 [\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta] \quad (3.2-10)$$

I due contributi della deformazione possono essere scritti separatamente:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 \sin \delta \quad ; \quad \varepsilon'' = \varepsilon_0 \cos \delta \quad (3.2-11)$$

che scritti in forma complessa diventano

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (3.2-12)$$

dove ε' ed ε'' rappresentano rispettivamente i contributi “in fase” e “fuori fase” della deformazione.

Solitamente il comportamento viscoelastico viene descritto utilizzando i moduli:

$$E^* = E' + iE'' \quad (3.2-13)$$

dove E' ed E'' rappresentano rispettivamente il modulo conservativo e il modulo dissipativo. Il risultato della prova sarà un grafico come quello riportato in Figura 3-18.

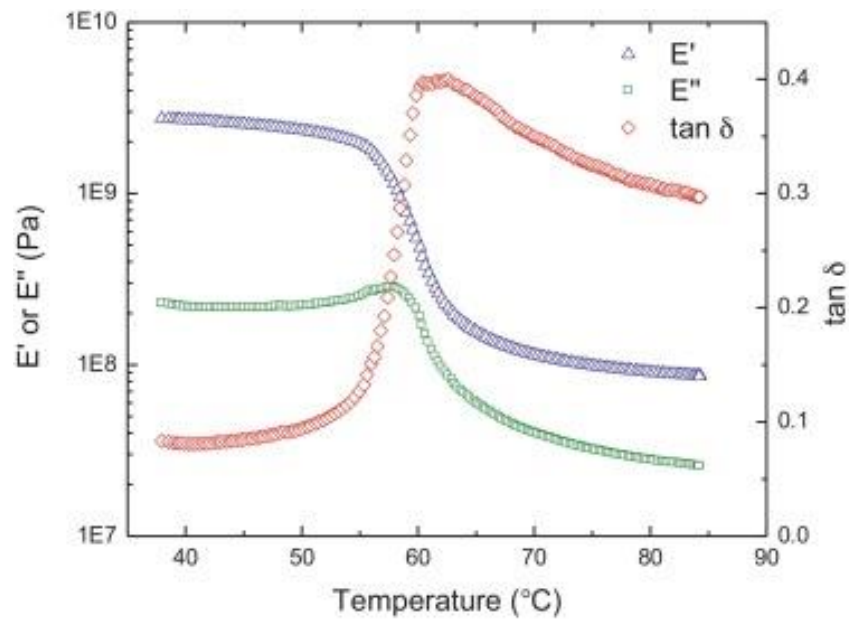


Figura 3-18 Esempio di analisi DMTA su un campione di polimero

Definendo lo smorzamento come

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.2-14)$$

la temperatura alla quale si presenta il suo valore massimo corrisponde a quella che viene riconosciuta come la temperatura di transizione vetrosa (T_g).

Lo strumento utilizzato è il modello “TT DMA”, prodotto dall’azienda TRITON TECHNOLOGY (Figura 3-19), con la configurazione “3 point bending”.



Figura 3-19 Triton Technology TT DMA

La prova può essere eseguita in 6 diverse modalità (Figura 3-20):

- Single Cantilever Bending – clamped
- Dual Cantilever Bending – clamped
- 3-Point Bending – simply supported
- Shear Clamps
- Tension Clamps
- Compression Clamps.



Figura 3-20 Configurazioni utilizzabili con lo strumento.

3.2.5. Termocamera

La termocamera è uno strumento del tutto simile ad una normale fotocamera digitale. La differenza sostanziale risiede nel sensore che acquisisce le immagini. Il sensore di una fotocamera lavora nel range del visibile (400-700 nm) mentre quello di una termocamera acquisisce lunghezze d'onda nel campo degli infrarossi (fino a 14 μm). L'utilizzo della termocamera si è reso necessario per il monitoraggio della temperatura raggiunta durante la reazione di polimerizzazione frontale della resina epossidica. In questo studio è stata impiegata una termocamera "FLIR ONE", collegabile ad uno smartphone tramite la sua uscita USB (Figura 3-21).



Figura 3-21 Termocamera FLIR ONE

3.2.6. Macchina per prova a trazione

La prova a trazione permette di ricavare la resistenza a rottura tensionale e il modulo elastico di un qualsiasi materiale sagomabile secondo la normativa di riferimento.

La normativa di riferimento per i laminati a 0° è la Uni En Iso 527-4. La velocità di prova stabilita da questa normativa è di 2 mm/min, fondamentale per mantenere il regime quasi-statico.

Tensione, deformazione e modulo elastico sono calcolati secondo le equazioni

$$\sigma_1 = \frac{F}{bh} \quad , \quad \varepsilon_1 = \frac{l-l_0}{L_0} \quad , \quad E = \frac{\sigma_1}{\varepsilon_1} \quad (3.2-15)$$

dove:

- b, h sono la larghezza e lo spessore del provino [mm]
- l, l_0 sono la lunghezza istantanea e la lunghezza iniziale del provino [mm]
- F è il carico misurato dalla cella di carico [N]
- σ_1 è la tensione istantanea lungo la direzione di applicazione del carico [MPa]
- ε_1 è la deformazione istantanea misurata lungo la direzione di applicazione del carico
- E è il modulo elastico misurato nel tratto lineare elastico [GPa]

I test a trazione sono stati eseguiti utilizzando lo strumento “INSTRON 3366” (Figura 3-22) presente nei laboratori del DISAT.

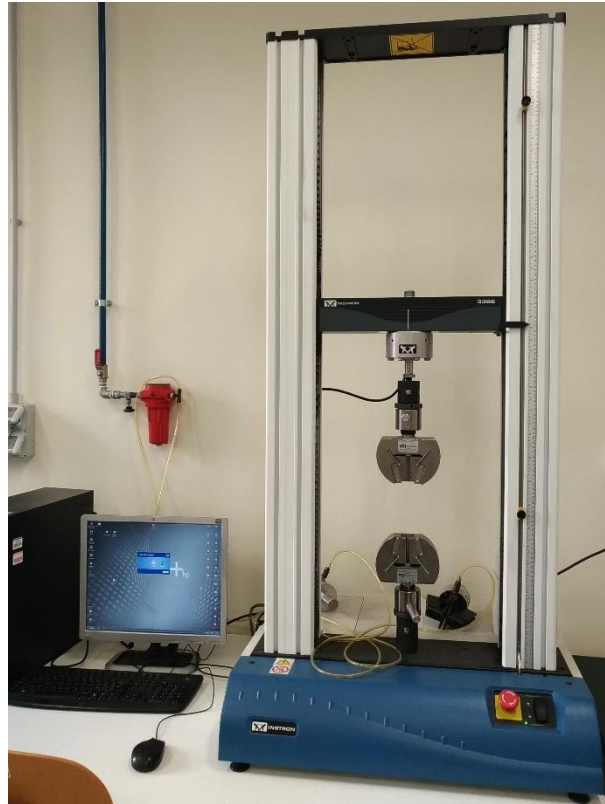


Figura 3-22 Macchina per prova di trazione/flessione Instron 3366

La macchina per la prova a trazione Instron 3366 è una macchina elettromeccanica a doppia colonna che può esercitare un carico massimo di 10 kN, ma che può lavorare anche allo 0,5% della sua forza senza perdere sensibilità nell'acquisizione dei dati che avviene per mezzo del software Bluehill.

3.2.7. Macchina per prova a flessione

Il test di flessione a 4 punti permette, a differenza di quello a 3 punti, di limitare i casi di rottura per delaminazione creando una zona sottoposta alla massima sollecitazione estesa quanto la distanza tra i rulli superiori (Figura 3-23).

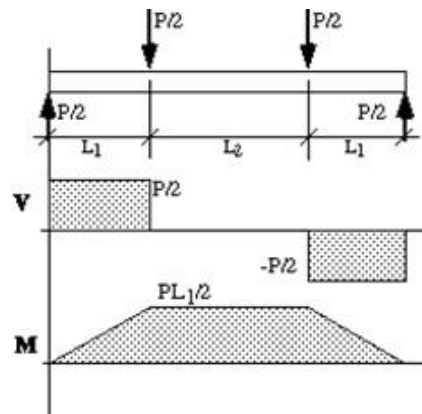


Figura 3-23 Andamento delle sollecitazioni lungo il provino durante l'esecuzione di una prova di flessione a 4 punti

La normativa di riferimento è la ISO14125, secondo la quale lo sforzo σ_f è calcolabile come

$$\sigma_f = \frac{FL}{bh^2} \quad (3.2-16)$$

dove:

- F è il carico applicato [N]
- L è la distanza tra i rulli inferiori [mm]
- b è la larghezza del provino [mm]
- h è lo spessore del provino [mm].

Le dimensioni del provino sono stabilite dalla normativa e sono riportate in Figura 3-24 :

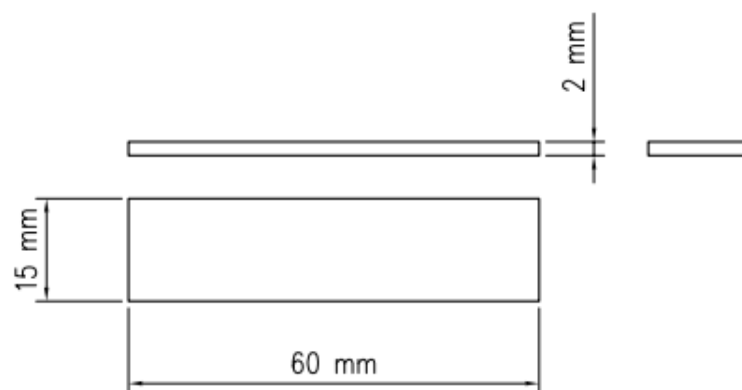


Figura 3-24 Dimensioni del provino stabilite dalla normativa ISO14125

La suddetta normativa stabilisce anche la distanza tra i rulli superiori ed inferiori in funzione di tipologia e dimensioni del provino.

- 15 mm tra i rulli superiori
- 45mm tra i rulli inferiori

Lo strumento utilizzato è lo stesso della prova a trazione ma dotato del sistema di rulli (Figura 3-25).

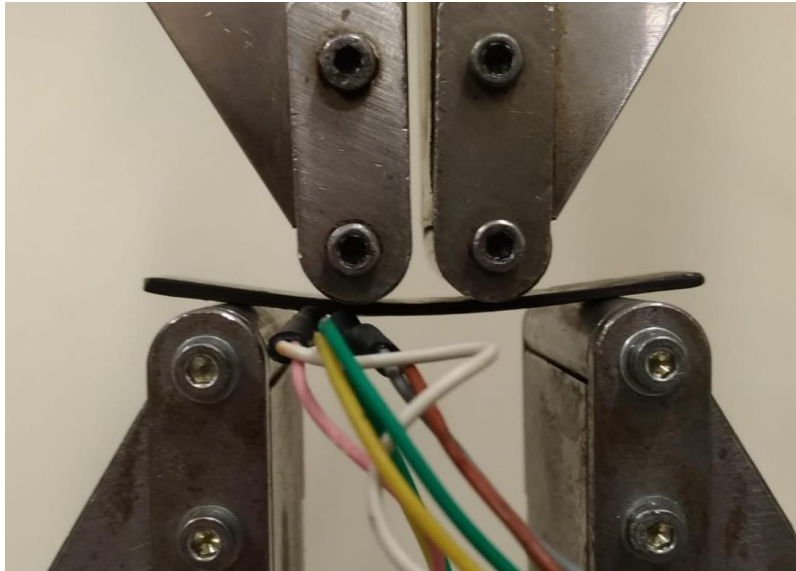


Figura 3-25 Rulli utilizzati per l'esecuzione delle prove di flessione a 4 punti

I dati sono stati acquisiti anche in questo caso con l'ausilio del software Bluehill.

3.2.8. Estensimetri

L'estensimetro (Figura 3-26) è uno strumento che permette di misurare la deformazione di un materiale.

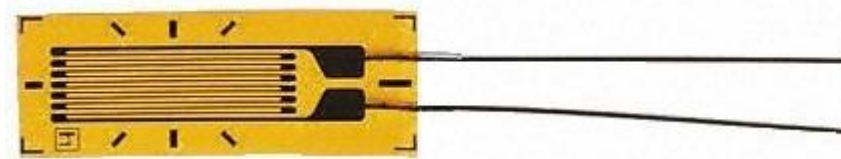


Figura 3-26 Esempio di estensimetro.

È costituito da una griglia di filo metallico (generalmente costantana) inglobata in un supporto in materiale polimerico (poliimmide). Viene applicato su un componente di cui si vogliono conoscere le deformazioni durante un test meccanico o termico per mezzo di colle istantanee, come ad esempio i cianoacrilati. Il suo funzionamento è dovuto alla variazione della resistenza elettrica che avviene quando subisce una deformazione e, monitorando la variazione della resistenza tramite un ponte di Wheatstone (Figura 3-27), si può risalire alla

deformazione che l'ha causata. Il ponte di Wheatstone è un circuito elettrico solitamente utilizzato per misurare una resistenza elettrica sconosciuta facente parte di una delle maglie del circuito.

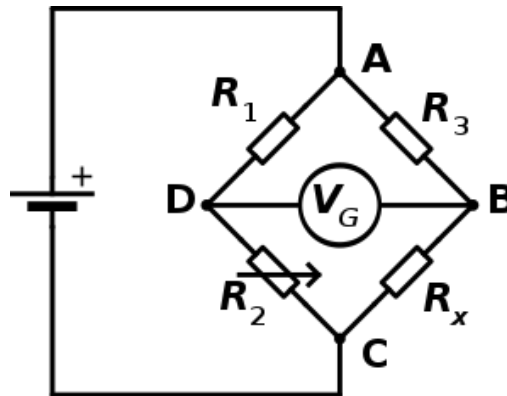


Figura 3-27 Ponte di Wheatstone costituito da resistenze R_1 , R_2 , R_3 note ed R_x di valore incognito perché variabile a causa della deformazione che subisce.

Quando la differenza di potenziale V_G è portata a 0 V la resistenza incognita R_x può essere calcolata tramite

$$R_x = \frac{R_2}{R_1} \times R_3 \quad (3.2-17)$$

dove:

- R_1 , R_2 , R_3 sono le resistenze note [Ω]
- R_x è la resistenza incognita [Ω].

In un estensimetro la variazione della resistenza viene correlata alla deformazione che l'ha causata tramite il Gauge Factor (GF):

$$GF = \frac{\Delta R/R_G}{\varepsilon} \quad (3.2-18)$$

dove:

- ΔR è la variazione della resistenza misurata [Ω]
- R_G è la resistenza dell'estensimetro non deformato [Ω]
- ε è la deformazione dell'estensimetro

Gli estensimetri utilizzati in questo lavoro sono il modello "3/350 LY48" prodotto dall'azienda HBM.

Operativamente l'estensimetro montato sul provino rappresenta $\frac{1}{4}$ di ponte ed è collegato in configurazione mezzo-ponte con un altro estensimetro, la centralina di acquisizione Spider-8 compensa il mezzo-ponte mancante.

3.3. Preparazione dei provini

3.3.1. Preparazione resina

Prima della produzione vera e propria dei provini è stata messa a punto la procedura di formulazione della resina da reticolare tramite RICFP.

La resina utilizzata è la Ampreg 26, alla quale sono stati aggiunti il fotoiniziatore e l'iniziatore termico radicalico in quantità percentuali pari a quelle riportate nella Tabella 3-4.

Tabella 3-4 Composizione delle 3 formulazioni analizzate

DENOMINAZIONE	IOC8-SbF ₆	TPED
	% wt	% wt
A	0.5	1.5
B	1.5	1.5
C	2	1

Il TPED a differenza del fotoiniziatore presenta una granulometria maggiore, motivo per cui è stato preventivamente macinato in un mortaio in onice. Evitando questo passaggio si potrebbero introdurre nel materiale reticolato dei cristalli anche millimetrici che fungerebbero da concentratori degli sforzi (Figura 3-28)

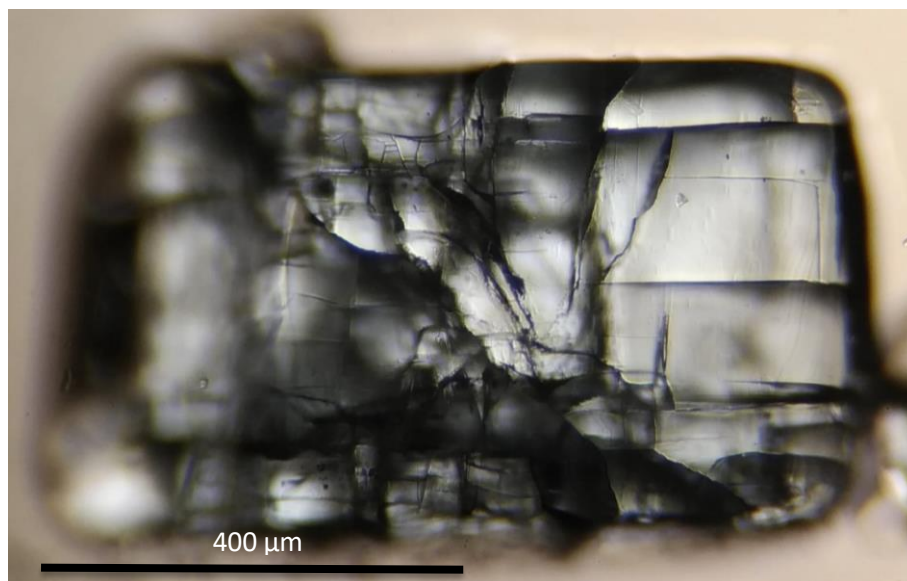


Figura 3-28 Cristallo di TPED individuato in un provino reticolato

Una volta pesati i componenti è stata effettuata una prima miscelazione meccanica con una ancorretta magnetica per 10' seguita da una miscelazione nel bagno ad ultrasuoni per 30' sostituendo l'acqua dopo 15' per evitare il surriscaldamento della formulazione che porterebbe ad una prematura degradazione dell'iniziatore termico radicalico. Nella Figura 3-29 è visibile la resina rispettivamente prima e dopo il trattamento con gli ultrasuoni. Da notare che la torbidità della resina è dovuta anche alla presenza di bolle d'aria introdotte con le polveri.

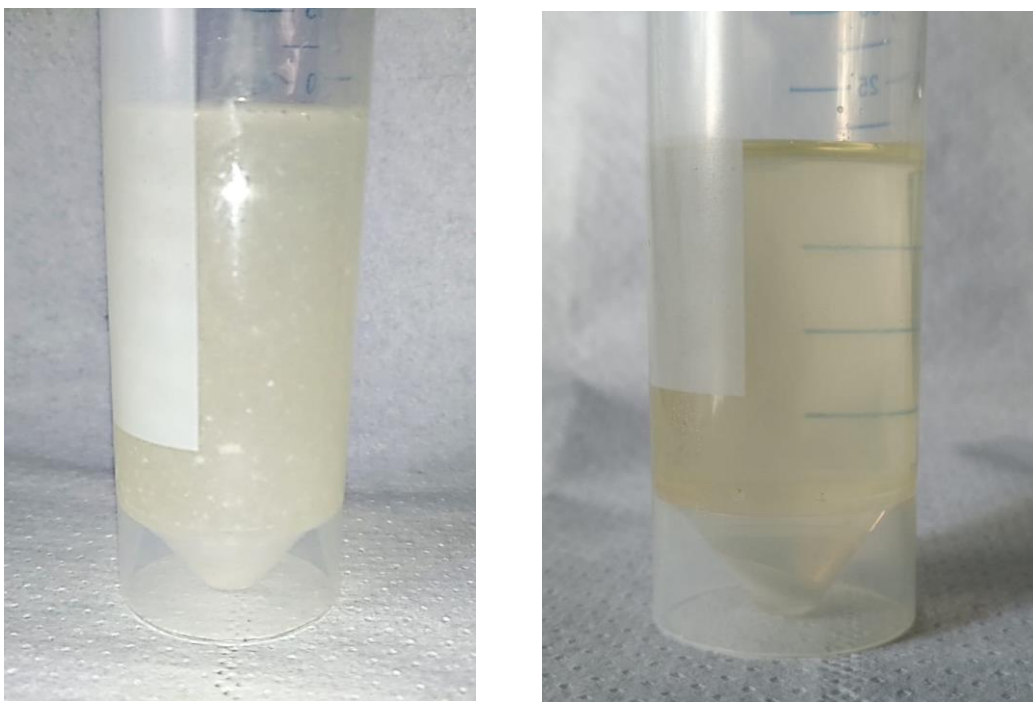


Figura 3-29 Resina prima (a sinistra) e dopo il trattamento con gli ultrasuoni (a destra).

3.3.2. Preparazione dei provini con fibre unidirezionali di C

I primi provini ad essere stati realizzati sono stati quelli contenenti percentuali variabili di fibre unidirezionali di carbonio. A tal proposito le fibre ricavate dal tessuto di carbonio Toray T300 2x2 Twill sono state tagliate manualmente in pezzi lunghi circa 60 mm (Figura 3-30) e poi sono state posizionate, strato dopo strato, all'interno di uno stampo rettangolare in gomma siliconica dopo aver steso sul fondo un velo di resina. Tra uno strato e l'altro è stata aggiunta della resina per impregnare completamente i fasci di fibre. È fondamentale che le

fibre siano disposte in maniera uniforme lungo la larghezza dello stampo per avere un contenuto costante di fibre lungo la sezione del provino (Figura 3-31).



Figura 3-30 Fasci di fibre di C utilizzate per la realizzazione dei provini con fibre unidirezionali.



Figura 3-31 Provino con fibre unidirezionali prima della reticolazione.

La reticolazione della resina è stata eseguita servendosi della sorgente UV DYMAX 5000-EC posizionando lo stampo su un elevatore a circa 10 cm dalla base della camera (Figura 3-32) dove la potenza radiata è di 130 mW/cm^2 . Al termine della reticolazione i provini presentano comunque porosità dovute all'aria intrappolata all'interno dei fasci di fibre (Figura 3-33).

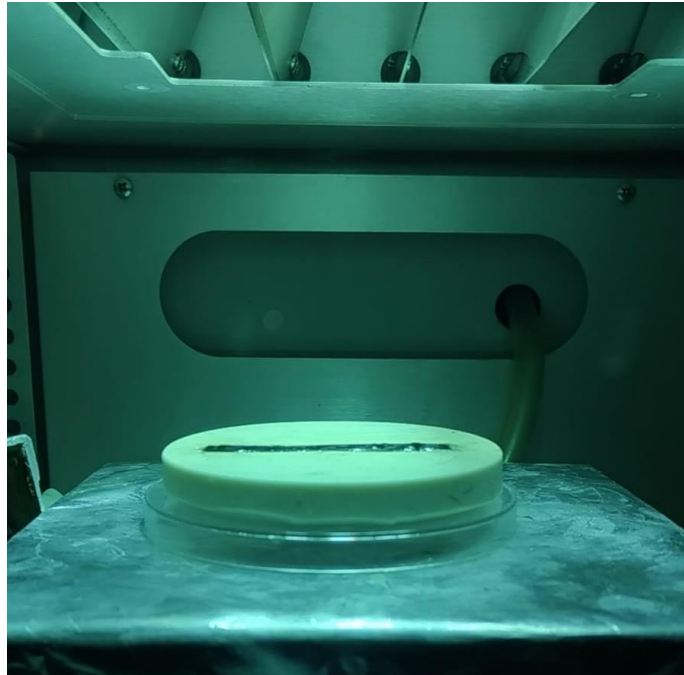


Figura 3-32 Provino con fibre unidirezionali durante la fase di reticolazione.



Figura 3-33 Provini con fibre unidirezionali, la percentuale visibile è il loro contenuto di fibre in peso.

3.3.3. Provini con 4 strati di tessuto di carbonio

La realizzazione dei provini contenenti il tessuto di carbonio presenta alcune criticità dovute alla perdita dell'ordine dei fasci di fibre. Il loro maneggiamento, infatti, causa il disallineamento dei fasci con conseguente alterazione delle proprietà meccaniche del tessuto 2x2 Twill. Con prove sperimentali si è visto che l'unico modo per conservare l'ordine dei fasci è utilizzare del nastro adesivo di carta per mantenerli in posizione durante il taglio e il maneggiamento delle strisce di tessuto e tagliare strisce larghe almeno 12mm. Queste ultime sono state messe all'interno di una capsula Petri, dove era stata precedentemente versata della resina, e lasciate circa 30 minuti ad impregnarsi (Figura 3-34).

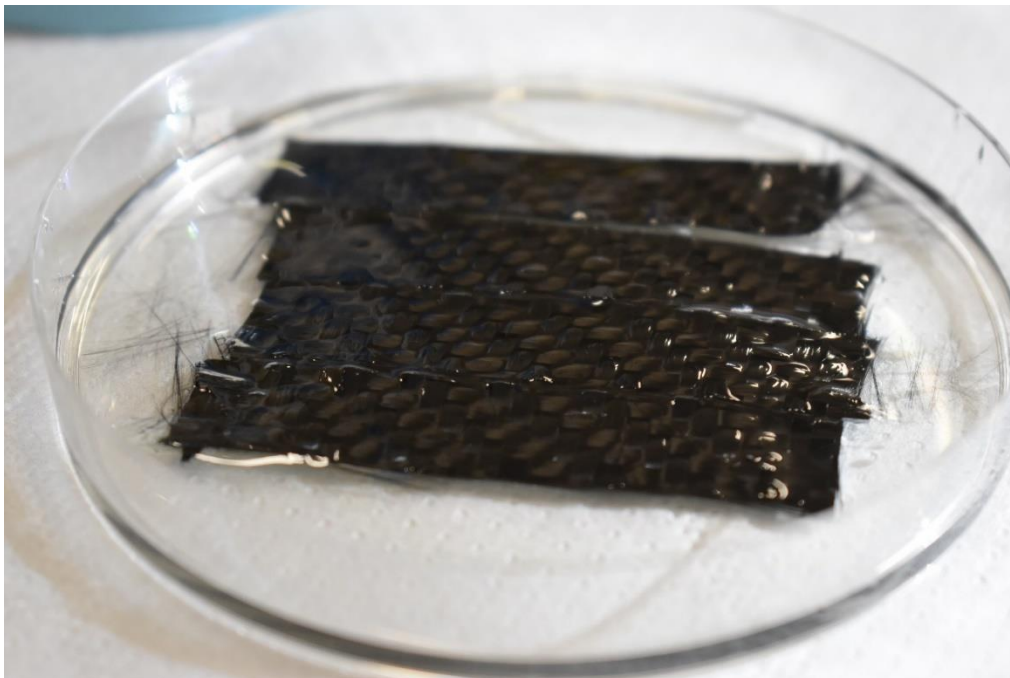


Figura 3-34 Strisce di tessuto di carbonio di larghezza pari a 12 mm impregnate di resina.

Prima di posizionare le strisce di tessuto impregnate di resina nello stampo è necessario stendere un velo di resina per prevenire l'insorgenza di bolle dovute all'aria che potrebbe

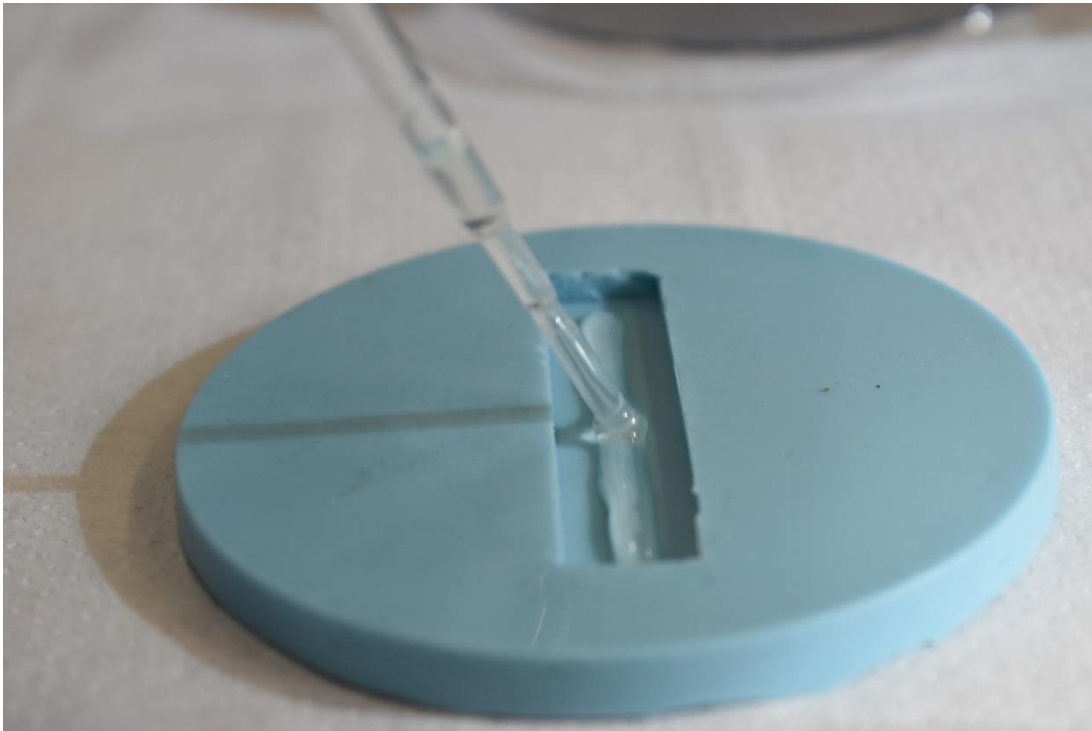


Figura 3-35 Resina introdotta nello stampo per prevenire l'insorgenza di bolle d'aria.

restare intrappolata negli spigoli interni della cavità dello stampo (Figura 3-36Figura 3-35 e Figura 3-36).



Figura 3-36 Ricoprimento totale della superficie della cavità.

A questo punto è possibile prelevare delicatamente le strisce di tessuto con una pinzetta sollevandole dal fondo. Il nastro di carta le renderà più maneggevoli (Figura 3-37).

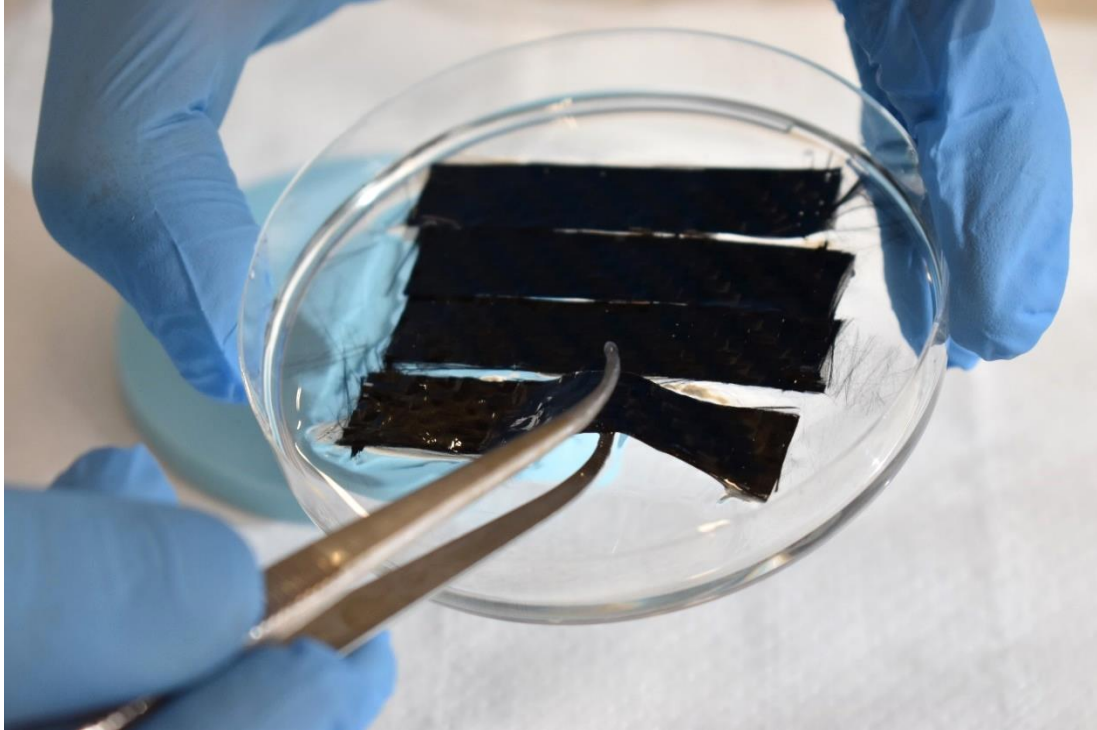


Figura 3-37 Sollevamento delle strisce di tessuto con una pinzetta.

La rimozione del nastro di carta sarà facilitata dalla sua impregnazione con la resina e i fasci di fibre non subiranno nessun disallineamento (Figura 3-38).

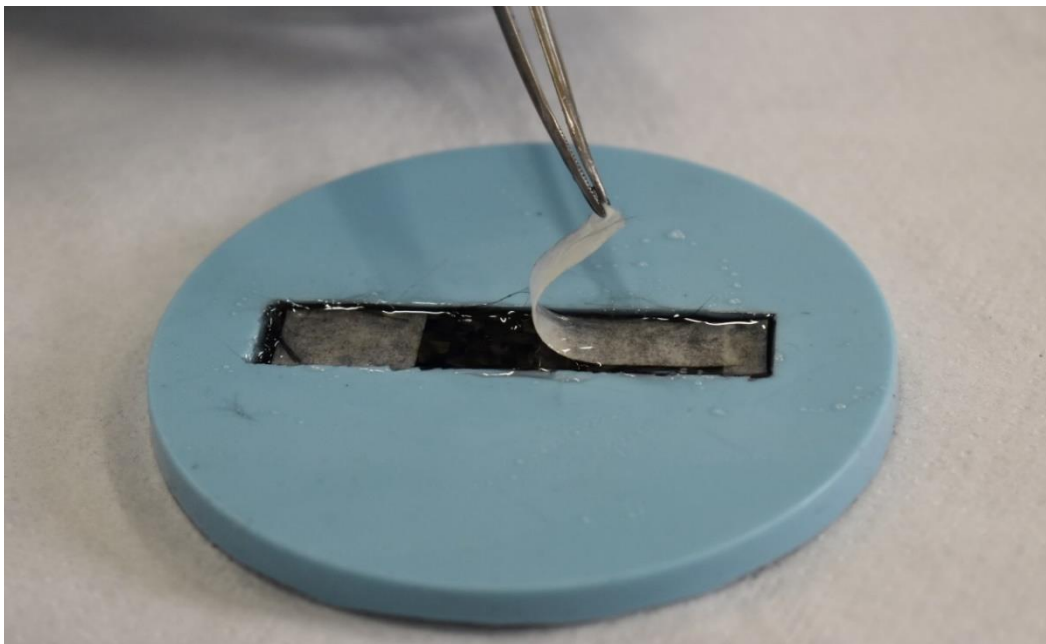


Figura 3-38 Rimozione del nastro di carta impregnato di resina.

Ripetendo questi passaggi per il numero di strati di tessuto che si vogliono inserire nel provino si otterrà un provino pronto da reticolare (Figura 3-39).

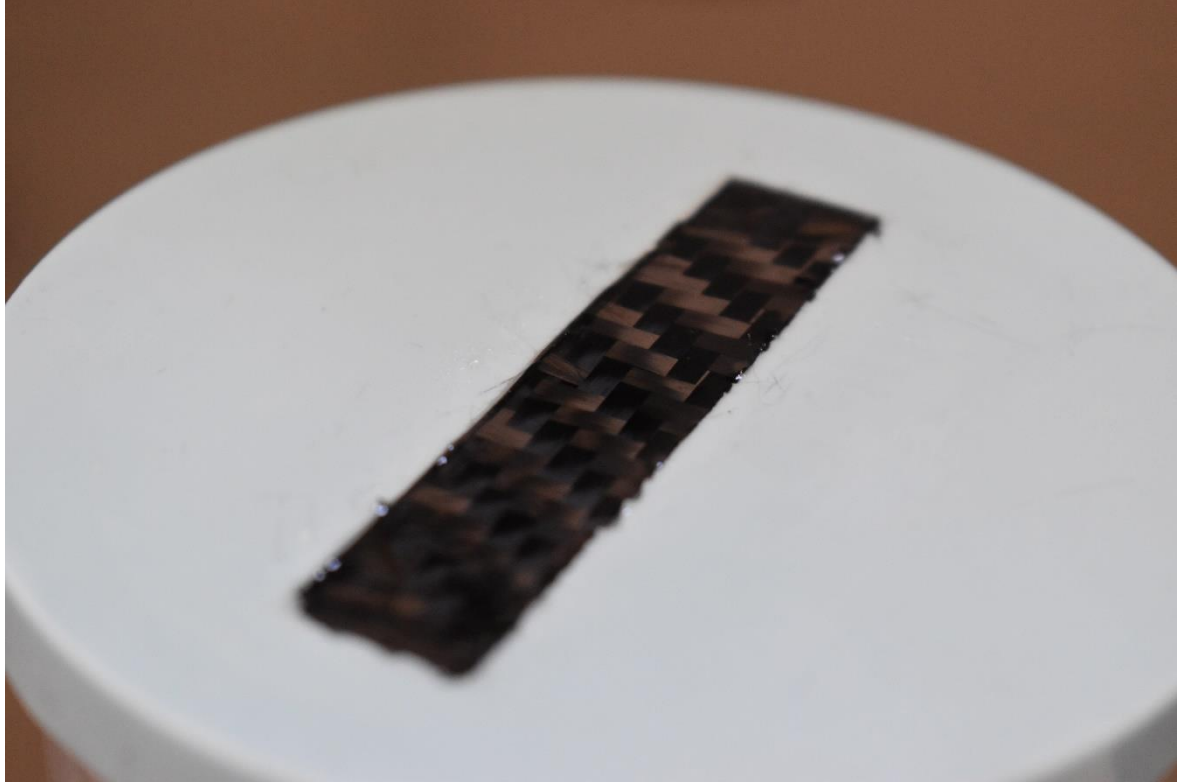


Figura 3-39 Provino contenente 4 strati di tessuto di carbonio prima della reticolazione.

Prima di testare meccanicamente a flessione i provini è necessario lucidare le superfici con della carta abrasiva a grana decrescente rimuovendo eventuali imperfezioni superficiali. In Figura 3-40 è mostrato uno dei provini successivamente testati a flessione.



Figura 3-40 Provino lucidato contenente 4 strati di C prodotto via RICFP.

Tutti i provini sono stati equipaggiati con un estensimetro 3/350 LY48 come riportato in Figura 3-41.

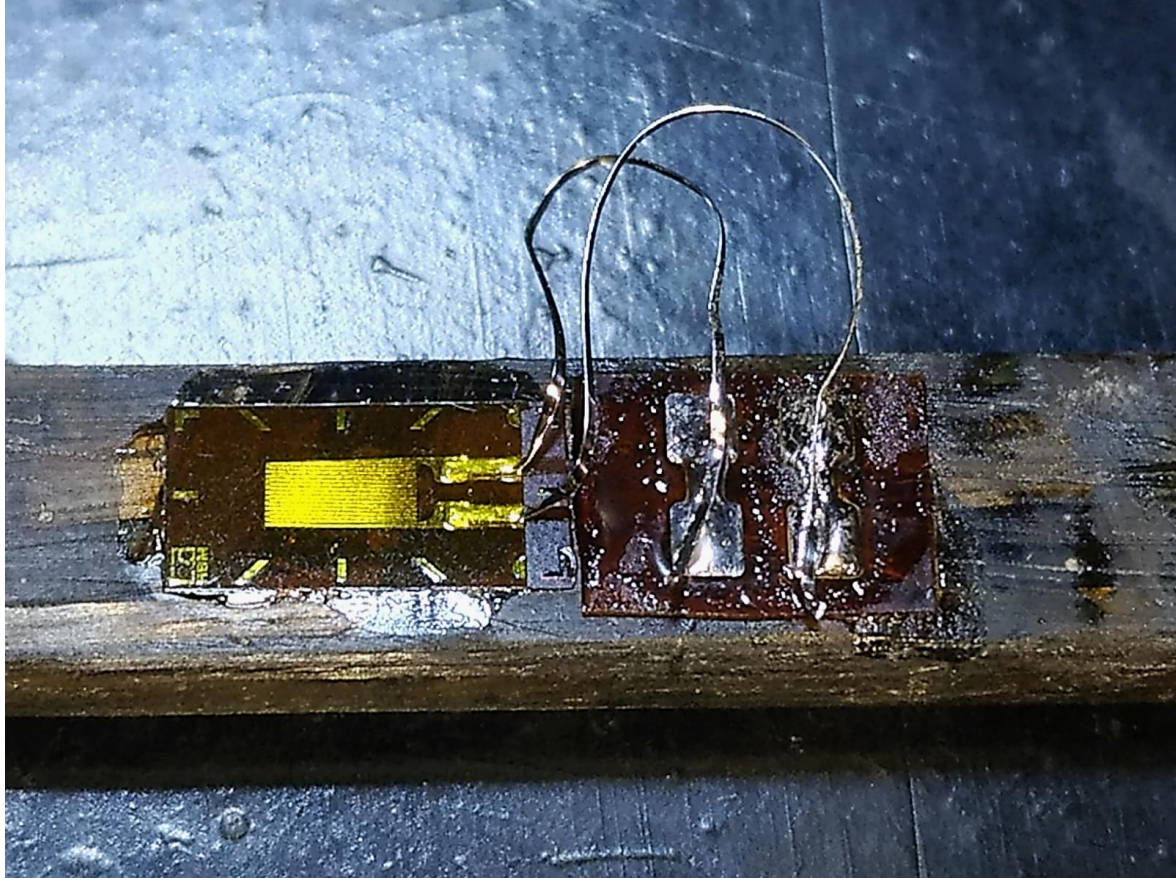


Figura 3-41 Estensimetro 3/350 LY48 con basetta di supporto fissato con un adesivo cianoacrilico.

3.3.4. Provini con 4 strati di tessuto reticolati termicamente

Per verificare l'adeguatezza delle proprietà meccaniche dei provini prodotti via RICFP sono stati realizzati anche dei provini contenenti 4 strati di tessuto con resina da reticolare in stufa. La resina è stata prodotta miscelando Ampreg 26 e Ampreg 26-Slow Hardener nelle proporzioni 100 : 33.3 consigliate dal produttore. Con questa formulazione non è possibile eliminare le bolle d'aria con gli ultrasuoni perché il riscaldamento che essi causano velocizzerebbe la reticolazione della resina. Per questo motivo la formulazione è stata versata in un contenitore più ampio per ridurre la pressione idrostatica agente sulle bolle e messa in una campana a vuoto per 30'. Al termine del degasaggio si è formata in superficie una pelle che intrappolava le bolle d'aria, rimuovendola non ne erano più presenti. A differenza dei provini realizzati via RICFP in questo caso è stato realizzato un provino di

60x60mm che è stato successivamente tagliato con una mola diamantata ottenendo 4 diversi provini larghi 12 mm. Il taglio del tessuto di carbonio è stato eseguito contornando dei quadrati di 60x60mm con del nastro di carta per non danneggiare l'ordine dei fasci di fibre (Figura 3-42).

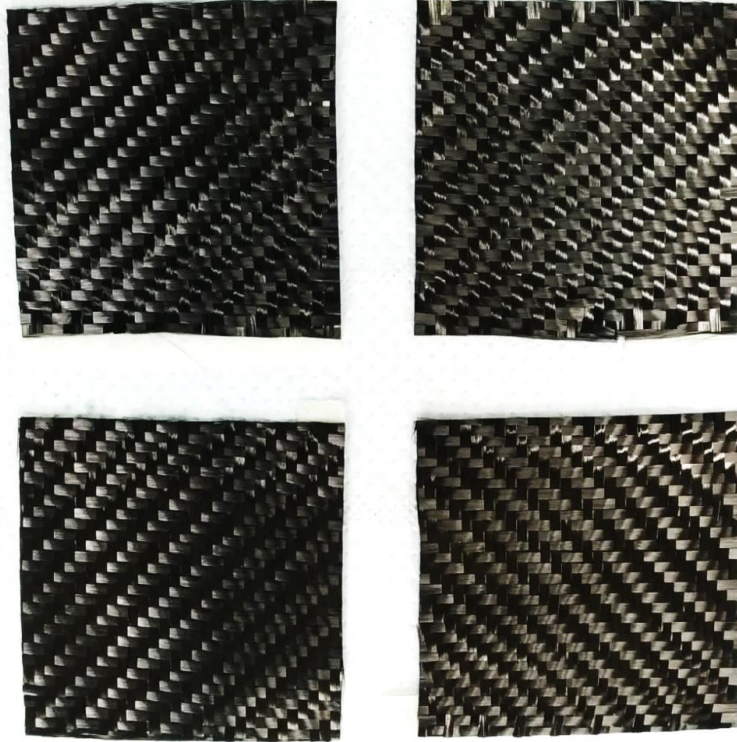


Figura 3-42 Pezzi di tessuto di carbonio di 60x60mm da impregnare di resina.

L'impregnazione del tessuto eseguita è stata simile alla laminazione manuale: è stato posto uno strato di resina sul fondo dello stampo, sono stati posizionati i pezzi di tessuto (Figura 3-43) esercitando una leggera pressione con una pinzetta per far impregnare il tessuto di resina, è stato rimosso il nastro imbevuto di resina (Figura 3-44) e si è ripetuto tutto quanto per i 4 strati, aggiungendo circa 1 ml di resina tra uno strato e l'altro.

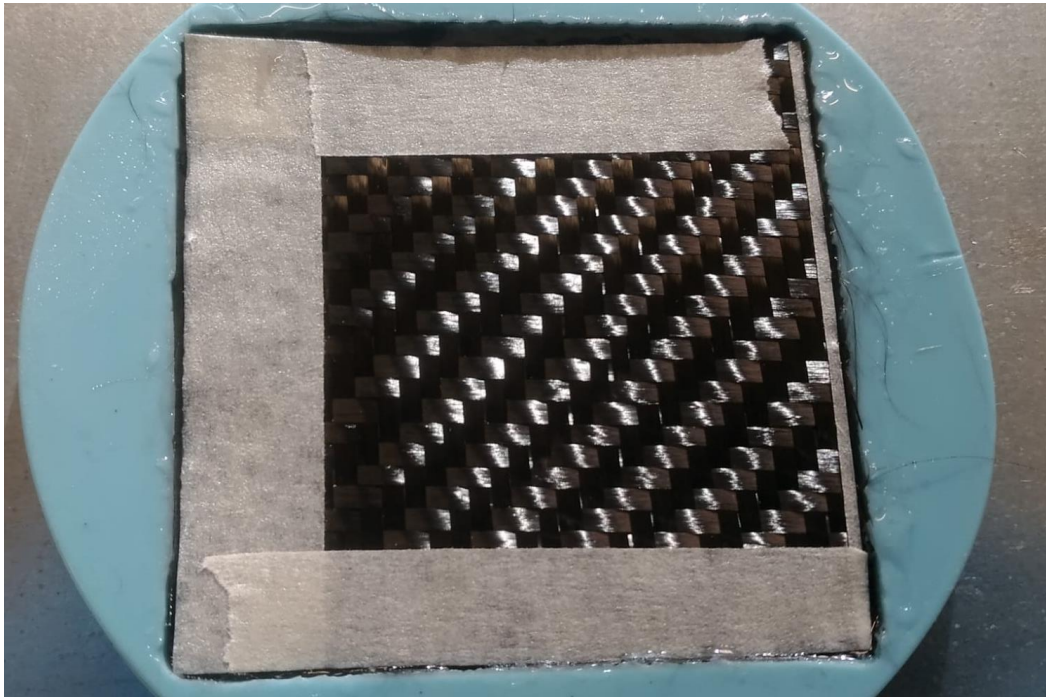


Figura 3-43 Tessuto di carbonio non ancora impregnato di resina.



Figura 3-44 Rimozione del nastro di carta staccatosi autonomamente dal tessuto.

La reticolazione è stata eseguita in una stufa ad 80°C per 3h, al termine delle quali si è proceduto al taglio dei singoli provini larghi 12mm (Figura 3-45) e all'equipaggiamento con estensimetri come riportato in Figura 3-41.



Figura 3-45 Esempio di provino contenente 4 strati di tessuto di C reticolato termicamente.

4. Risultati e discussioni

4.1. Calorimetria differenziale a scansione - DSC

Le scansioni in esame sono state eseguite utilizzando lo strumento DSC1 STARe System. Per individuare la composizione adatta a realizzare i provini contenenti fibre di carbonio sono state prese in esame 3 diverse composizioni contenenti percentuali variabili di IOC8-SbF₆ e TPED, andando ad individuare variazioni nel flusso termico tra campione da analizzare e reference attribuibili a reticolazione incompleta, degradazione anticipata e una approssimativa indicazione sulla temperatura di transizione vetrosa.

Quantità di resina comprese tra 10 e 20 mg reticolata tramite la polimerizzazione frontale sono state prelevate da campioni precedentemente prodotti durante la fase di campionatura.

Le composizioni indagate sono riportate nella Tabella 3-4.

In tutte le prove eseguite è stata utilizzata una rampa termica da 25°C a 400°C con una velocità di riscaldamento di 10°C/min e un flusso di azoto di 20 ml/min per prevenire la combustione alle alte temperature.

La composizione A contiene 0,5%_{wt} di fotoiniziatore IOC8-SbF₆ e 1,5%_{wt} di iniziatore termico radicalico TPED. La colorazione della resina in seguito alla sua reticolazione è molto più chiara delle altre due, aspetto che può essere attribuito alla formazione di gruppi cromofori o ad una parziale degradazione termica causata dalla temperatura raggiunta. In Figura 4-1 è riportato lo spettro DSC di un campione di resina con composizione A.

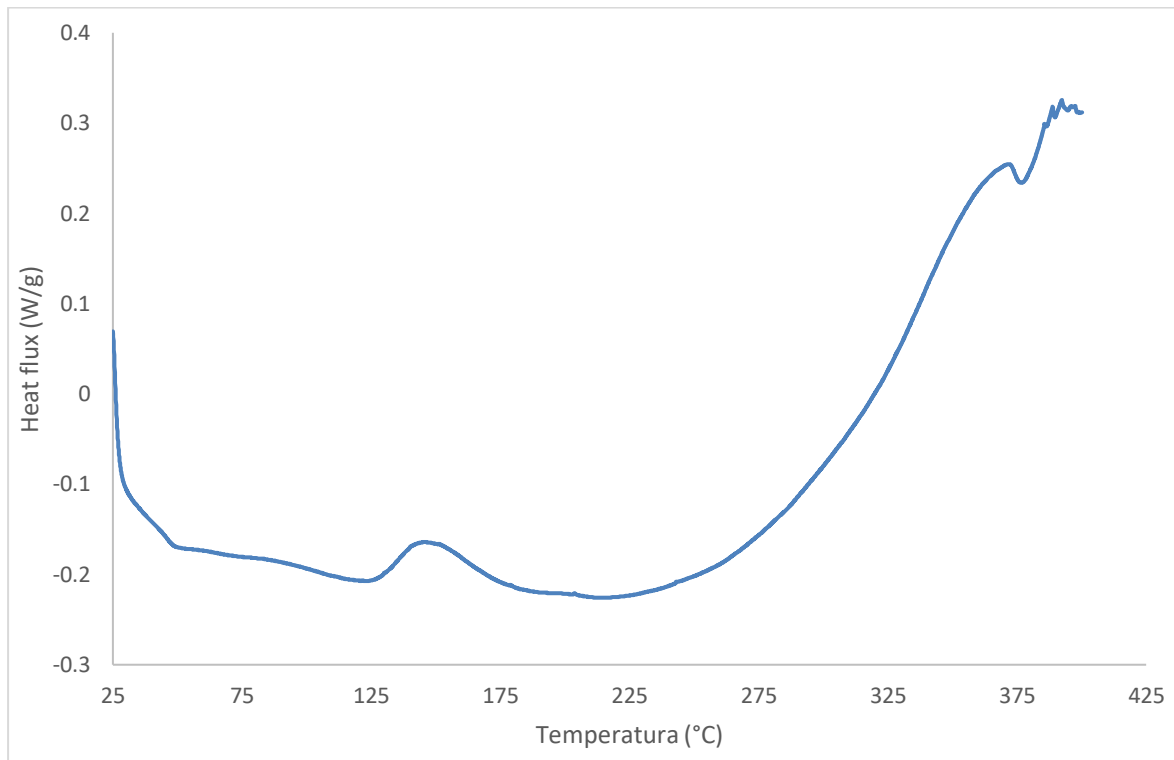


Figura 4-1 Analisi DSC di un campione di resina epossidica con composizione A.

A circa 100°C si nota una lieve variazione endotermica del flusso di calore riconducibile alla transizione vetrosa del campione. Tale temperatura è stata individuata tramite una analisi DMTA. Tra 125°C e 175°C è presente una variazione esotermica dovuta alla reticolazione residua della resina probabilmente non completata con la polimerizzazione frontale. A 225°C si ha l'inizio della degradazione termica del campione che procede fino al termine dell'analisi.

La presenza del picco esotermico di reticolazione, indice di una non completa reticolazione prima dell'analisi, è una caratteristica non desiderata poiché inficerebbe le proprietà meccaniche del composito.

Nel grafico sottostante (Figura 4-2) è riportato lo spettro DSC di un campione di resina con composizione B contenente 1.5%_{wt} di IOC8-SbF₆ e 1.5%_{wt} di TPED. La resina con questa composizione presenta una colorazione più scura rispetto a quella di composizione A.

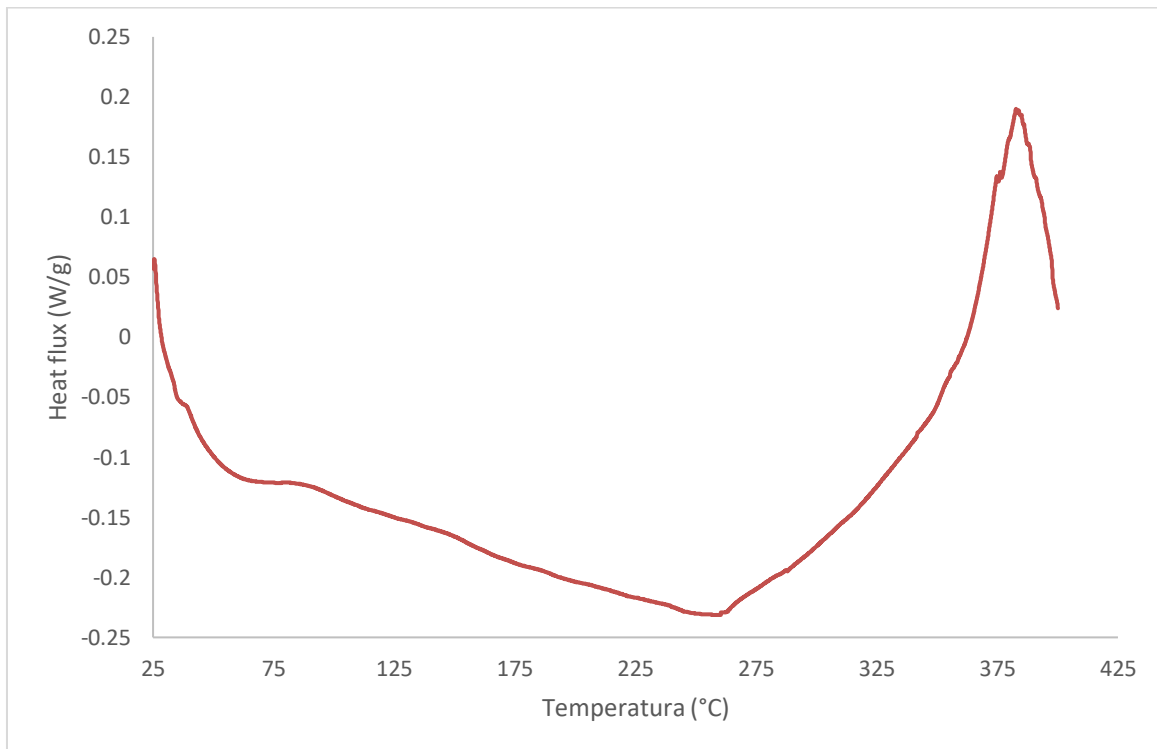


Figura 4-2 Analisi DSC di un campione di resina epossidica con composizione B.

A circa 100°C si nota una lieve deflessione in corrispondenza della quale sarà presente la temperatura di transizione vetrosa che anche in questo caso sarà individuata con maggior precisione con un'analisi DMTA. A differenza della composizione A non è visibile un marcato picco esotermico di reticolazione, segno inequivocabile di completa, o quasi completa, reticolazione durante la propagazione del fronte di reazione. L'inversione di tendenza a circa 250°C è relativa alla degradazione termica della resina.

La resina con composizione C, contenente il 2%_{wt} di IOC8-SbF₆ e 1%_{wt} di TPED, presenta una colorazione molto più scura delle altre due. Il suo spettro DSC è riportato di seguito (Figura 4-3):

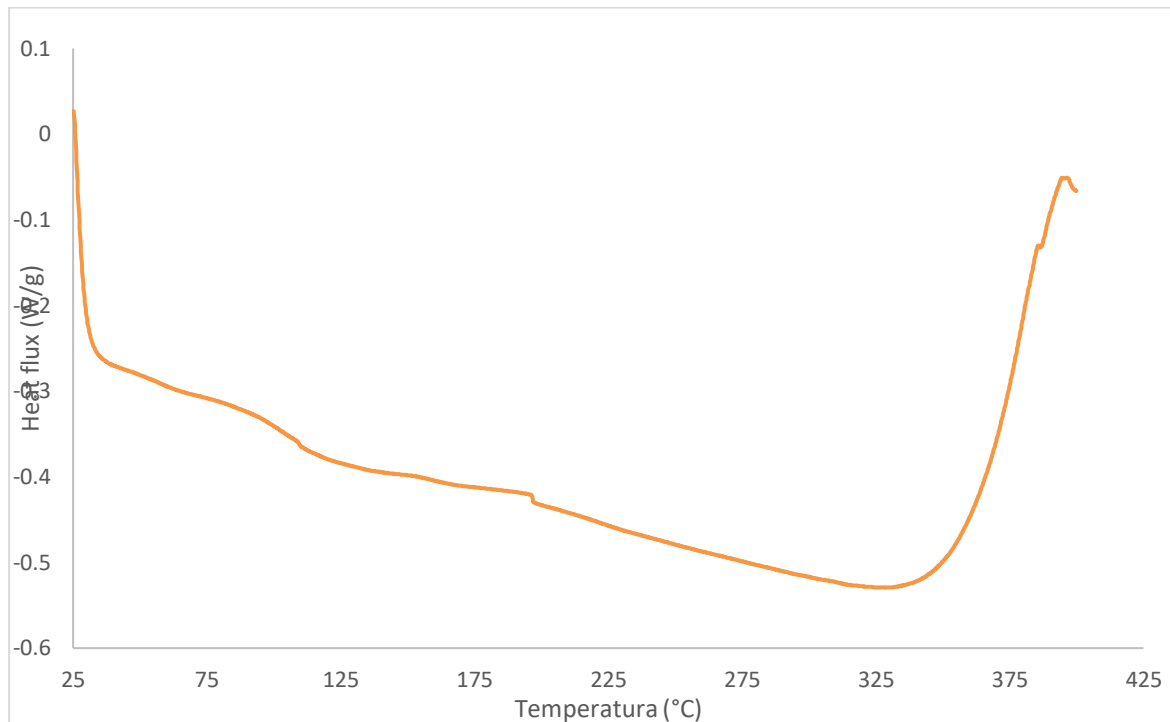


Figura 4-3 Analisi DSC di un campione di resina epossidica con composizione C.

A circa 100°C è visibile la flessione alla quale corrisponde la temperatura di transizione vetrosa. Oltre questa temperatura non sono riscontrabili variazioni significative del flusso termico fino all'inizio della degradazione termica della resina a circa 325°C. Anche in questo caso la reticolazione è completa al termine del processo di reticolazione via RICFP.

La composizione scelta per la produzione dei provini in materiale composito è quella contenente 1,5% di IOC8-SbF6 e 1,5% di TPED per la sua completa reticolazione al passaggio del fronte di reazione e per le più basse temperature raggiunte rispetto alla composizione C. La composizione A è stata scartata per la non completa reticolazione.

4.2. Analisi termografiche

Per determinare le temperature raggiunte durante la polimerizzazione frontale della resina epossidica sono state utilizzate una termocamera FLIR ONE collegata ad uno smartphone, una fotocamera digitale, in modo da poter accoppiare le immagini ottenute, ed una lampada UV Hamamatsu LC8 dotata di fibra ottica, impostandone la potenza irradiata al 100%.

Per monitorare l'andamento della temperatura durante la propagazione del fronte di reazione con le 3 formulazioni, la stessa quantità di resina è stata introdotta in 3 provette in vetro identiche nella cui apertura è stata posizionata la sorgente luminosa ad una distanza di 30mm dal livello della resina. Tramite l'applicazione per smartphone FLIR ONE sono stati posizionati 3 punti-analisi a diverse altezze, in modo da monitorare la temperatura nella parte alta, nella parte centrale e sul fondo della provetta. Questo accorgimento è stato preso per avere una miglior indicazione statistica della temperatura raggiunta durante la propagazione del fronte considerando anche che il fondo della provetta è libero di trasferire calore al piano sul quale è appoggiata. Una considerazione da fare prima dell'analisi di quanto ottenuto è che queste temperature non possono essere considerate reali per via della parete in vetro della provetta che, avendo un coefficiente di conduzione termica diverso dalla resina, ha sicuramente influito sulla lettura delle temperature raggiunte dalla resina. Le temperature riportate di seguito sono quindi relative alla parete della provetta e non alla resina in sé.

Di seguito è riportata una sequenza riassuntiva della polimerizzazione di un campione di resina di composizione A. La prima immagine è relativa all'istante in cui la sorgente UV è stata attivata ($t=0$ s), la seconda alla fase di inizio della polimerizzazione frontale, la terza riguarda il tempo al quale la polimerizzazione ha trasformato 1/3 della resina contenuta nella provetta, la quarta al tempo al quale 2/3 della resina risultano polimerizzati, la quinta il tempo dopo il quale è stata riscontrata la temperatura massima e l'ultima corrisponde alla fase finale della polimerizzazione.

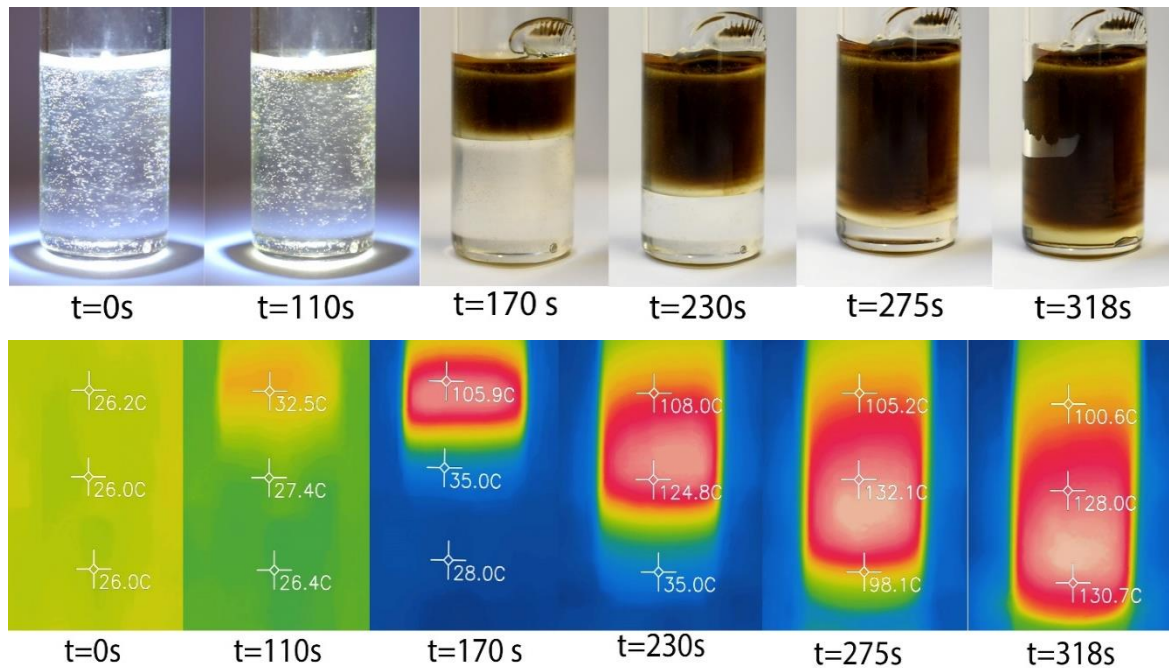


Figura 4-4 Sequenza termo-fotografica della reticolazione della resina con composizione A.

Come si può vedere nella Figura 4-4 il tempo di induzione è risultato essere di 110s, mentre la temperatura massima della parete della provetta, pari a 132.1°C è stata riscontrata dopo 275s. In totale la polimerizzazione ha impiegato 318 s per reticolare tutto il contenuto della provetta, con una velocità media di propagazione di 0.87 cm/min. La colorazione finale della resina fa pensare ad una parziale degradazione termica causata dalla temperatura raggiunta durante la reazione. Osservando lo spettro DSC della composizione in esame (Figura 4-1) si può indicativamente dire che la temperatura raggiunta sia stata superiore a 215°C.

La composizione B (Figura 4-5) ha manifestato un tempo di induzione di 87 s, 23 s in meno rispetto al caso A, aspetto probabilmente dovuto alla maggior quantità di fotoiniziatore presente. La temperatura massima riscontrata è stata di 177.1°C, mentre l'intero processo è durato 190 s. La propagazione del fronte è stata molto più veloce rispetto al caso A con una velocità di propagazione media di 1.75 cm/min. In questo caso la pressione causata dall'incomprimibilità della resina sotto l'azione dell'espansione termica è stata tale da far esplodere il fondo della provetta; tuttavia questo avvenimento non è rilevante poiché potrebbe essere stato dovuto ad un difetto preesistente nel vetro. La colorazione finale della resina è più scura di quella con composizione A. Analizzando lo spettro DSC della composizione B (Figura 4-2) si può quindi dire che la temperatura raggiunta sia stata superiore a 250°C.

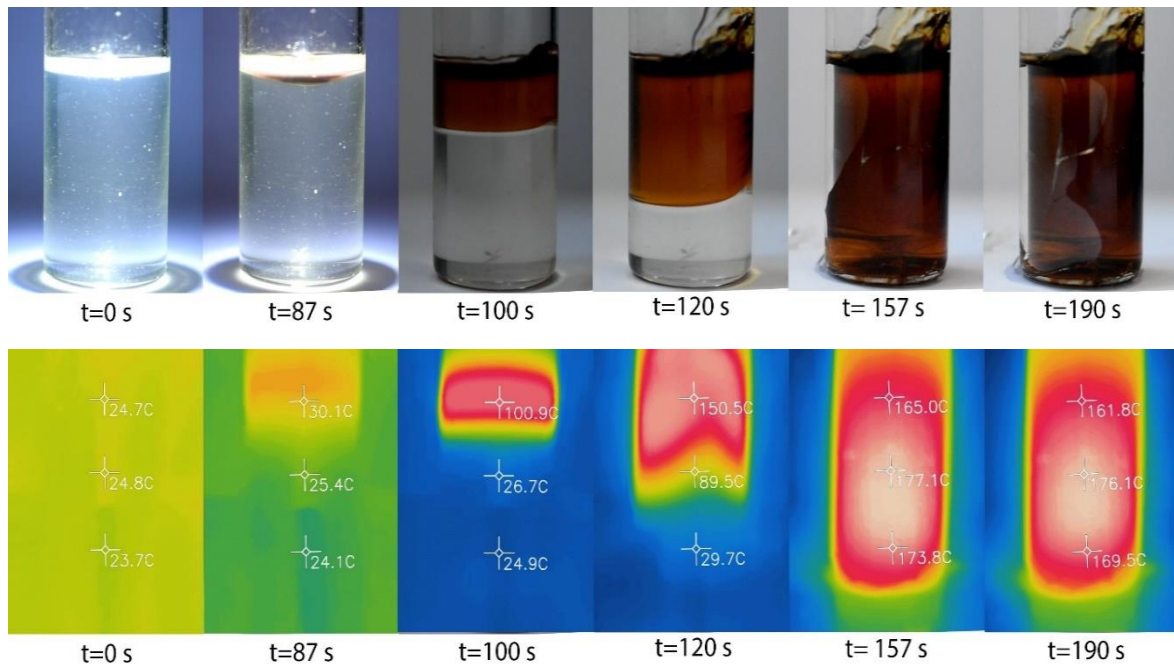


Figura 4-5 Sequenza termo-fotografica della reticolazione della resina con composizione B.

La composizione C segue il trend della composizione B. Il tempo di induzione è stato di 73 s, la temperatura massima riscontrata è stata di 183.2 °C e l'intero processo ha impiegato 126 s dall'attivazione della sorgente UV (Figura 4-5). In questo caso il colore della resina è molto più scuro delle altre 2 composizioni. Dallo spettro DSC in Figura 4-6 si può quindi evincere che la temperatura raggiunta sia stata ben al di sopra di 325°C.

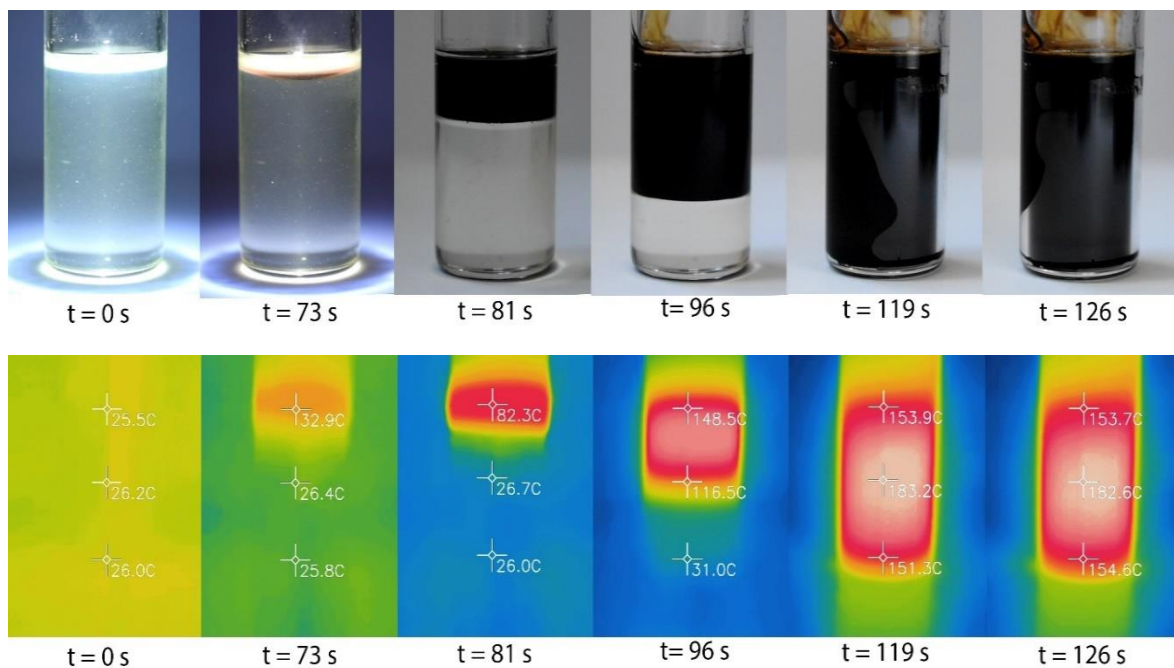


Figura 4-6 Sequenza termo-fotografica della reticolazione della resina con composizione C.

La Tabella 4-1 è un quadro riassuntivo di quanto osservato con le prove termografiche:

Tabella 4-1 Tempi e temperature osservate con le prove termografiche eseguite sulla resina.

Composizione	IOC8-SbF ₆	TPED	h	t inizio	t fine	Vel. Di propagazione	IOC8-SbF ₆ /TPED	T max
	%wt	%wt	mm	s	s	cm/min	%wt/%wt	°C
A	0,5	1,5	30	110	318	0,87	0,33	132,1
B	1,5	1,5	30	87	190	1,75	1	177,1
C	2	1	30	73	126	3,40	2	183,2

Definendo il rapporto tra le percentuali di IOC8-SbF₆ e TPED è utile a questo punto valutare la presenza di una possibile proporzionalità tra la velocità di propagazione del fronte ed il suddetto rapporto:

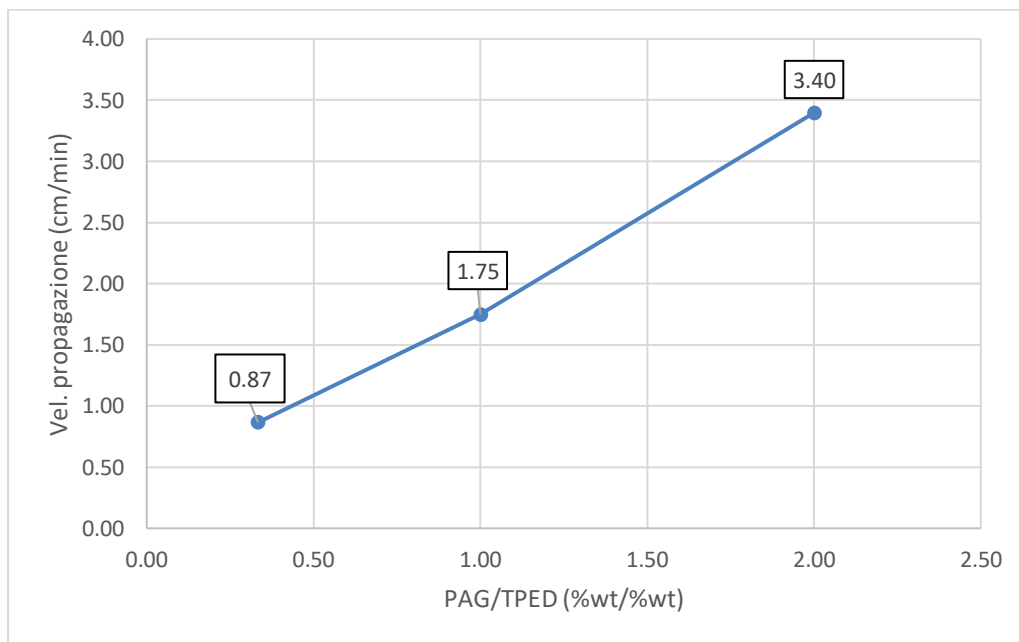


Figura 4-7 Velocità di propagazione del fronte in funzione del rapporto IOC8-SbF₆/TPED.

Come si può vedere nel grafico in Figura 4-7, vi è una linearità tra la velocità di propagazione del fronte e il rapporto degli iniziatori. Tuttavia questo non può essere utilizzato come un modello predittivo della velocità perché oltre al rapporto tra gli iniziatori sono anche importanti le quantità assolute degli stessi.

Eseguendo la stessa prova con la configurazione utilizzata per la produzione dei provini rettangolari, le temperature e le velocità di propagazione sono molto superiori rispetto a

quelle riscontrate facendo avvenire la reticolazione nella provetta. I dati raccolti sono riassunti nelle seguenti due immagini (Figura 4-8 e Figura 4-9). Le sequenze sono composte da:

- Attivazione della sorgente UV
- Tempo di inizio propagazione
- Tempo al quale il fronte ha percorso 20 mm
- Tempo al quale il fronte ha percorso 40 mm
- Tempo al quale è stata riscontrata la temperatura massima
- Tempo al quale la reticolazione del provino è ultimata.

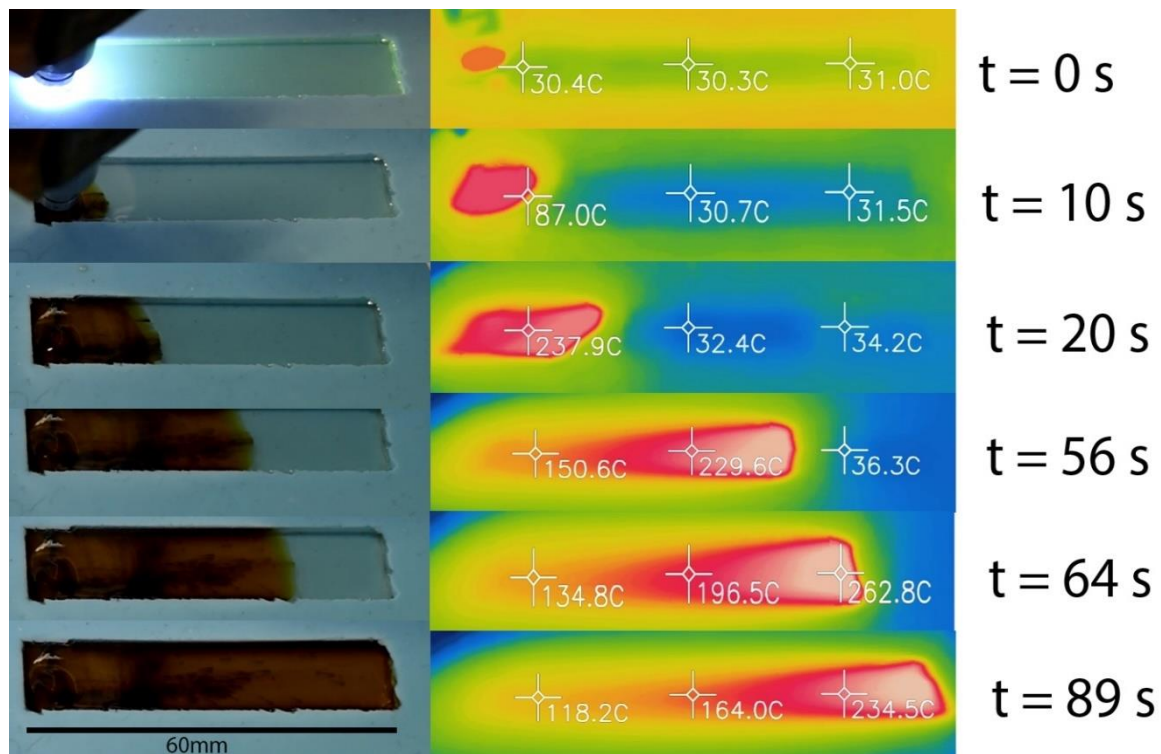


Figura 4-8 Analisi termo-fotografica della polimerizzazione frontale di un campione di resina con composizione B all'interno di uno stampo rettangolare in silicone.

In questo caso il tempo di innesco (10 s) è molto minore rispetto a quello riscontrato facendo polimerizzare la stessa resina nella provetta (87 s) a causa della minor distanza della sorgente UV dalla superficie della resina. La temperatura massima è stata misurata nel punto-analisi più lontano dal punto di innesco della reazione frontale (262,8 °C) ma, a differenza della precedente configurazione, questa temperatura non è stata affetta da estrazione di calore dal piano di lavoro usato e dalla base stessa della provetta. Andando ad analizzare lo spettro

DSC di composizione B (Figura 4-2), vediamo che a questa temperatura la resina è in fase di degradazione termica: questo spiega la colorazione bruna al termine della polimerizzazione. La propagazione del fronte ha impiegato 89 s a percorrere i 60 mm di lunghezza dello stampo con una velocità media di 4 cm/min contro 1,75 cm/min riscontrati nella precedente configurazione.

Ripetendo la prova con la resina di composizione B e 4 strati di tessuto di carbonio si vede subito che i tempi in gioco sono leggermente inferiori a quelli relativi alla sola resina (Figura 4-9):

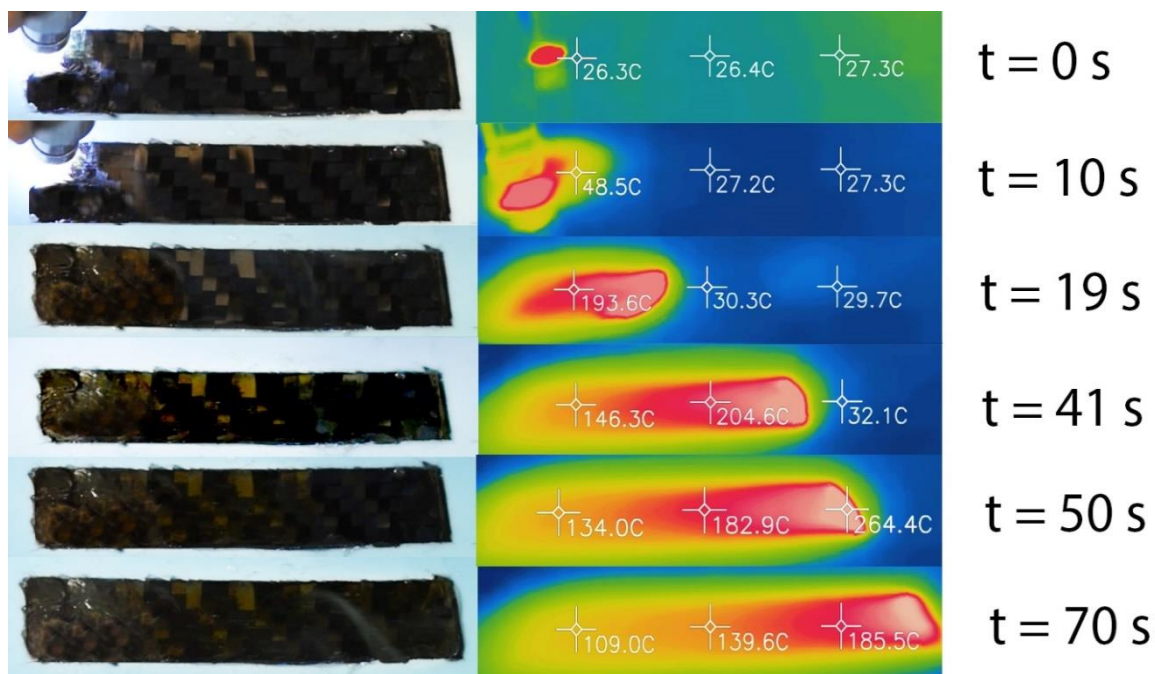


Figura 4-9 Analisi termo-fotografica della polimerizzazione frontale di un campione di materiale composito all'interno di uno stampo rettangolare in silicone.

Il tempo di innesco è stato volontariamente mantenuto a 10 s, la massima temperatura raggiunta è simile a quella relativa alla sola resina ed è pari a 264,4 °C. Per percorrere 60mm il fronte ha impiegato 70 s con una velocità media di 5,1 cm/min contro 4 cm/min del caso precedente. Questa notevole differenza è attribuibile all'elevata conducibilità termica delle fibre di carbonio che trasportano il calore dalla zona già reticolata a quella ancora da reticolare velocizzando la propagazione del fronte.

Per confermare questo aspetto i dati raccolti dai 3 punti analisi della termocamera sono stati raccolti per valutare l'evoluzione temporale della temperatura.

Nella prova di reticolazione della resina è stato ottenuto il grafico in Figura 4-10, che, come riportato in letteratura (Crivello, 2007), è una chiara manifestazione della polimerizzazione frontale.

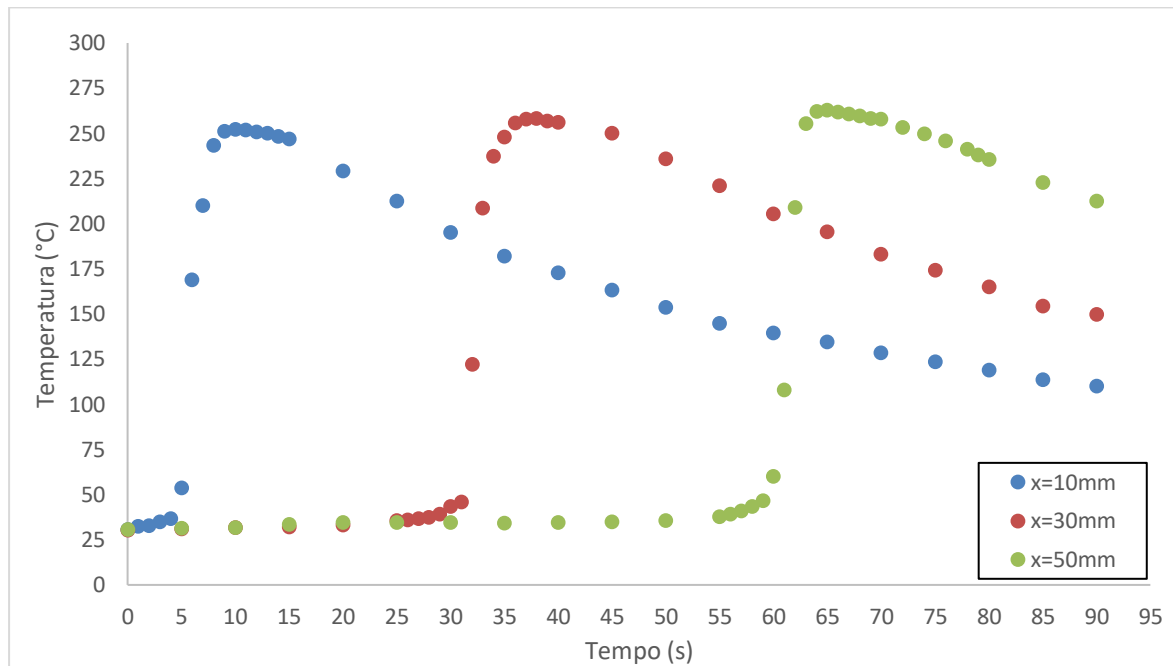


Figura 4-10 Evoluzione temporale della temperatura della resina in corrispondenza di 3 punti analisi posizionati a 10, 30 e 50 mm dal punto di innesco.

Il grafico relativo alla reticolazione del materiale composito presenta una differenza sostanziale con quello della resina perché la temperatura, oltre a crescere velocemente, decresce molto più velocemente. Questa caratteristica trova spiegazione nell'alta conducibilità termica delle fibre di carbonio che asportano il calore sviluppato dal fronte portandolo verso una zona del provino non ancora polimerizzata. Per questo motivo la velocità del fronte sarà più alta nel materiale composito piuttosto che nella sola resina.

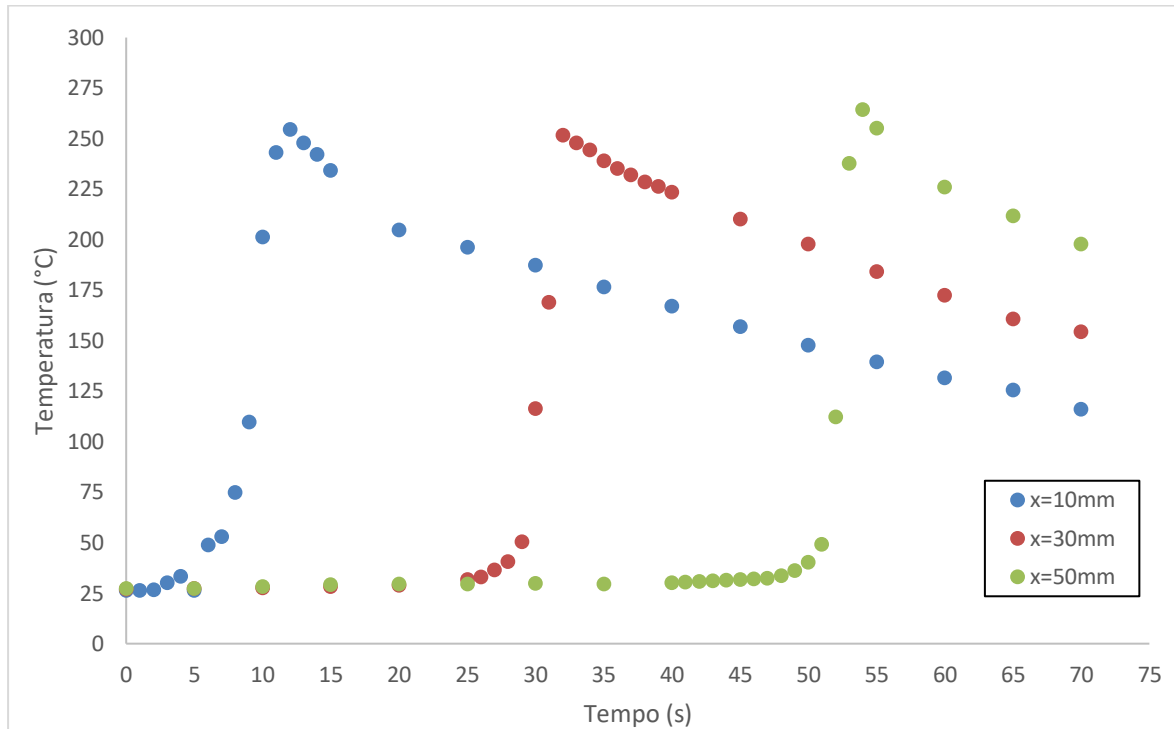


Figura 4-11 Evoluzione temporale della temperatura del materiale composito in corrispondenza di 3 punti analisi posizionati a 10, 30 e 50 mm dal punto di innesco.

La variazione della velocità del fronte è stata anche riscontrata con l'utilizzo di nanoparticelle di silice che rallentano la velocità. Questo effetto è dovuto al comportamento isolante delle nanocariche di silice che, per lo stesso motivo, riducono i tempi di innesco della reazione ^[6].

Nella Tabella 4-2 sono stati raccolti i dati ricavati dalle prove termografiche in cui si è utilizzato uno stampo rettangolare:

Tabella 4-2 Tempi e temperature osservati con le prove termografiche su provini rettangolari

Composizione	IOC8-SbF ₆	TPED	lunghezza	t inizio	t fine	Vel. di propagazione	T massima
	% _{wt}	% _{wt}	mm	s	S	cm/min	°C
B	1,5	1,5	60	10	89	4,0	262,8
B + fibre C	1,5	1,5	60	10	70	5,1	264,4

4.3. Analisi termica dinamo-meccanica - DMTA

L'analisi termica dinamo-meccanica, con configurazione in flessione, è stata eseguita con lo strumento TRITON TT DMA utilizzando la configurazione "3 point bending", una rampa termica di 3°C/min, un displacement di 20 µm e una frequenza di 1 Hz. Questa prova è stata utilizzata per determinare la temperatura di transizione vetrosa sia della resina reticolata termicamente in forno per 3h ad 80°C che di quella reticolata tramite RICFP (composizione B), e relativi compositi. Di seguito verranno presentati grafici relativi ai due diversi confronti tra la resina (Figura 4-12) e i materiali compositi realizzati (Figura 4-13).

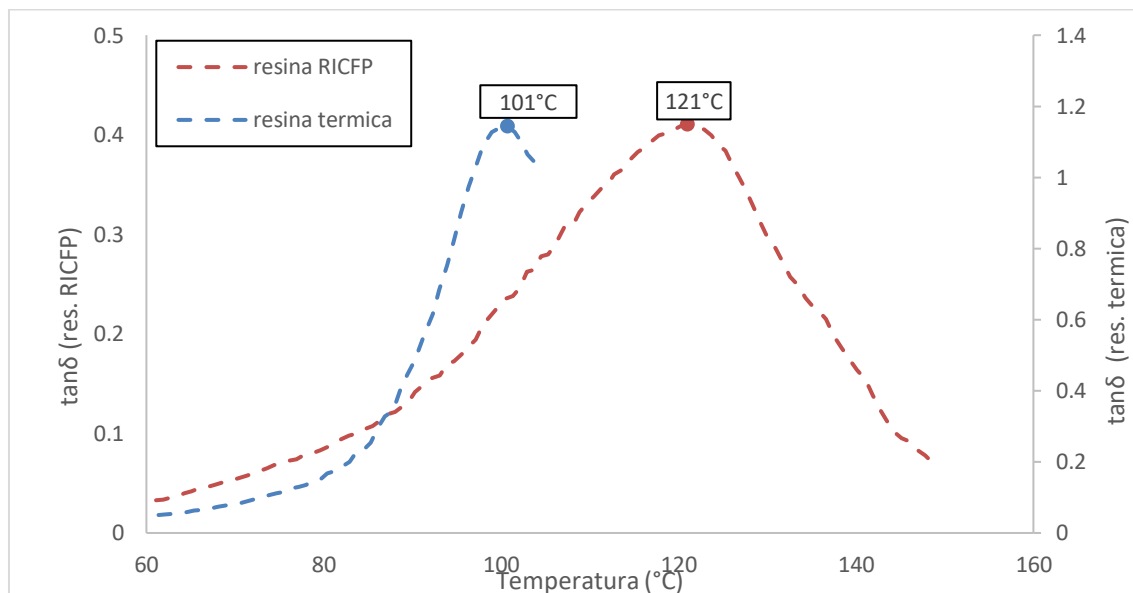


Figura 4-12 Analisi DMTA, confronto tra resina reticolata per via termica e via RICFP.

La resina epossidica reticolata via RICFP presenta una temperatura di transizione vetrosa di 121°C, più elevata rispetto a quella reticolata nella maniera tradizionale, pari a 101°C, a causa delle più alte temperature raggiunte durante la sua reticolazione e al diverso meccanismo di reticolazione.

I materiali compositi prodotti con le due diverse vie presentano temperature di transizione vetrosa coerenti con quelle individuate delle sole resine. Tuttavia entrambe sono di pochi gradi centigradi più basse.

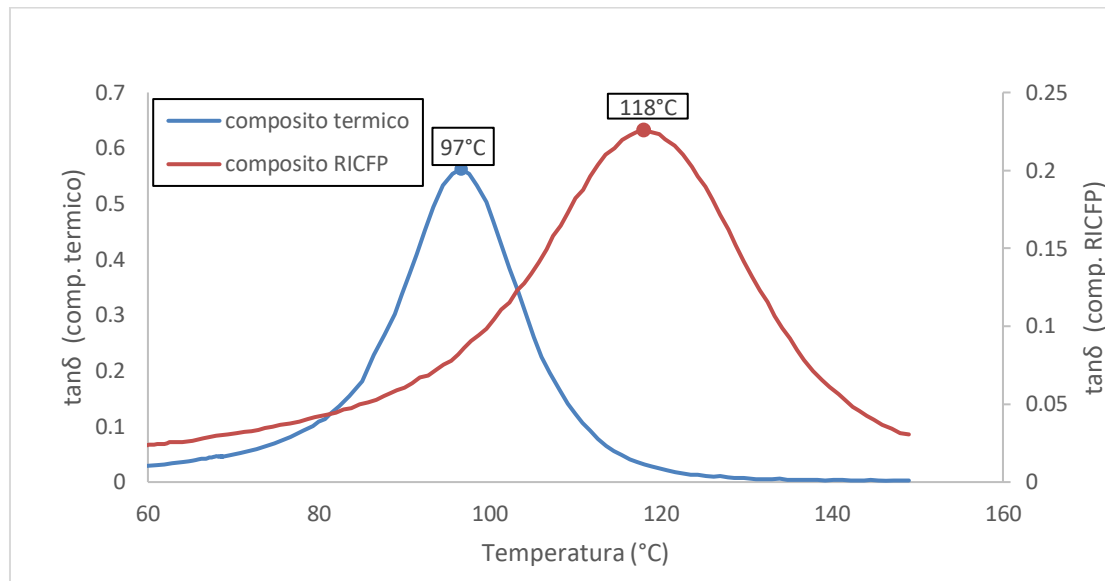


Figura 4-13 Analisi DMTA, confronto tra composito con 4 strati di tessuto di carbonio prodotti tramite reticolazione termica e RICFP.

La temperatura di transizione vetrosa non rappresenta comunque una temperatura in cui vi è una netta variazione dello stato della materia, come ad esempio la temperatura di fusione, poiché dipende dal peso molecolare delle catene polimeriche, dal numero di entanglements e dal numero di legami chimici tra le catene. Una così leggera differenza non è comunque rilevante ai fini del comportamento meccanico dei materiali realizzati.

4.4. Test a trazione

I test a trazione sono stati eseguiti con la macchina Instron 3366 presente all'interno dei laboratori del DISAT. Questo test permette di calcolare il modulo elastico applicando la legge di Hooke. I provini testati contenevano una quantità variabile di fibre di carbonio. A tal fine i valori di modulo elastico E e sforzo a rottura σ sono stati raccolti nella seguente tabella ordinandoli secondo il contenuto crescente di fibre (Tabella 4-3):

Tabella 4-3 Proprietà meccaniche dei compositi contenenti percentuali variabili di fibre unidirezionali di carbonio.

Codice	Def. a rottura	σ	E
		MPa	GPa
RFC12-3,5%	0,01	34,5	6,0
RFC1-7,5%	0,10	121,3	3,6
RFC2-8,0%	0,02	71,2	4,3
RFC3-11,3%	0,03	97,2	7,8
RFC4-11,5%	0,05	131,0	6,4
RFC5-12,3%	0,05	137,9	7,0
RFC6-14,5%	0,05	118,6	5,9
RFC7-15,4%	0,05	129,4	6,8
RFC8-15,6%	0,04	119,0	6,0
RFC9-16%	0,05	116,2	10,4
RFC10-16,3%	0,03	88,8	9,7
RFC11-16,4%	0,03	79,9	8,1

Riportando in un grafico questi dati in funzione del contenuto di fibre ci si aspetterebbe un andamento lineare del modulo elastico e della resistenza a rottura (Figura 4-14):

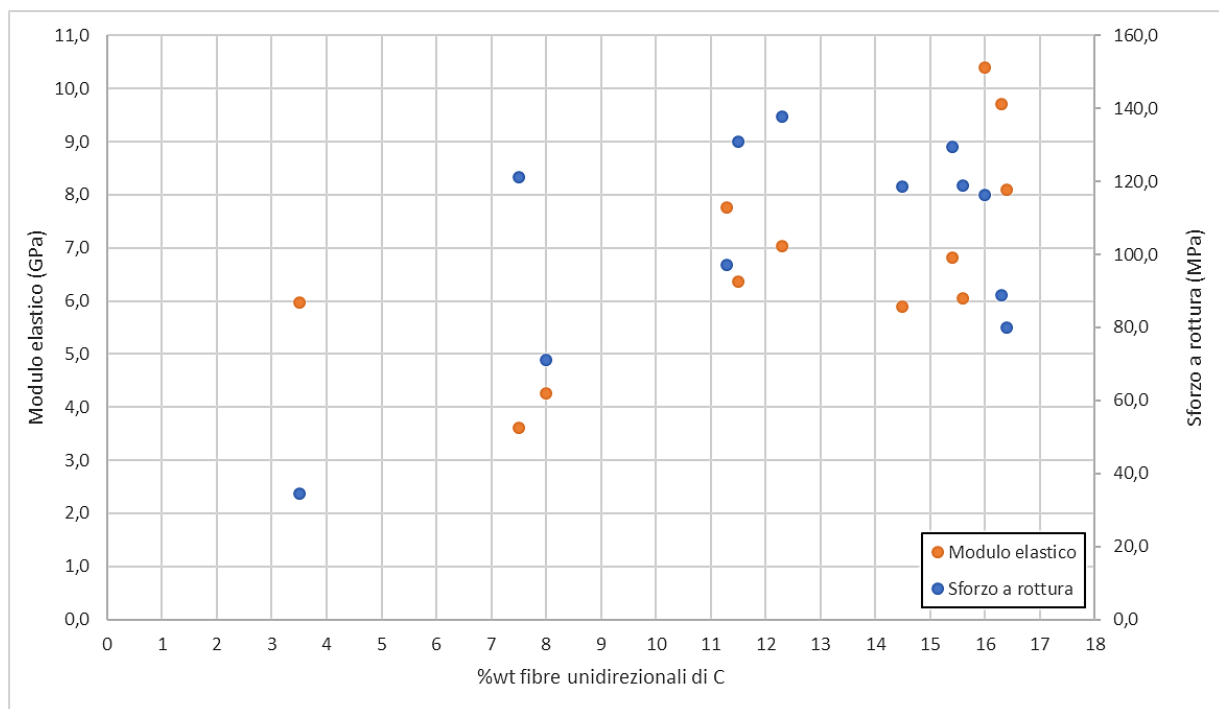


Figura 4-14 Grafico riepilogativo delle proprietà meccaniche dei compositi con fibre unidirezionali di carbonio reticolati via RICFP.

Come si può ben vedere dal grafico vi è solo una leggera tendenza ad aumentare da parte di E e di σ all'aumentare del contenuto di fibre, di certo non coerentemente al loro contenuto. A conferma della non coerenza dei dati sperimentali ottenuti è sufficiente valutare il modulo elastico teorico che ci si sarebbe aspettato da un provino qualsiasi e confrontarlo con quello misurato. Ad esempio, la massa del provino RFC8-15,6% era di 1,66g e conteneva 0,26g di fibre di carbonio per un contenuto in peso pari a 15,6%_{wt}. Utilizzando i dati contenuti nel datasheet delle fibre di carbonio Toray T300 e dividendo la massa delle fibre contenute per la densità delle stesse (1,76 g/cm³) si ottiene il volume di fibre all'interno del provino. Dividendo ancora per il volume del provino (1,58 cm³) è immediato ottenerne la percentuale in volume (9,3%). Utilizzando il modello di Voigt e calcolando il solo contributo delle fibre si ottiene un modulo elastico di 21GPa, a cui andrebbe aggiunta la quota relativa alla resina. Il valore misurato è stato 3 volte più basso di quanto teoricamente previsto.

Queste deviazioni rispetto ai valori teorici sono dovute agli afferraggi manuali e ai difetti esistenti all'interno dei provini che, agendo da concentratori degli sforzi, ne hanno causato la rottura prematura.

Considerato ciò si è quindi deciso di non utilizzare più la prova a trazione per indagare le proprietà meccaniche dei provini realizzati con il tessuto di carbonio.

4.5. Test a flessione

I test sono stati eseguiti con la macchina Instron 3366 presente all'interno dei laboratori del DISAT, impiegando una velocità di prova di 2mm/min. La distanza tra i rulli è stata definita utilizzando la normativa ISO 14125 che prevede, per provini di lunghezza pari a 60mm, una distanza di 45mm tra i rulli inferiori e 15mm tra quelli superiori.

Dopo aver preparato i provini per il test a flessione, questi sono stati misurati con un calibro digitale ed equipaggiati con un estensimetro posto sulla faccia che, durante l'applicazione del carico, sarebbe stata sottoposta ad uno sforzo di tensione. Le caratteristiche dei provini sono raccolte nella Tabella 4-4:

Tabella 4-4 Caratteristiche dei provini di materiale composito sottoposti al test di flessione a 4 punti.

Codice	%wt fibre	massa	Lunghezza media	Larghezza media	Spessore medio	Sezione media	d.s. lung.	d.s. larg.	d.s. spess.
		g	Mm	mm	mm	mm²			
bend1-3strati-L1-RICFP	27	0,98	57,95	7,53	2,10	15,82	0,07	0,15	0,61
bend2-3strati-L1-RICFP	26	0,96	57,60	7,17	1,93	13,86	0,00	0,21	0,15
bend3-4strati-L1-RICFP	27	1,36	59,60	7,67	2,47	18,91	0,28	0,06	0,06
bend4-4strati-L1-RICFP	29	1,25	61,60	7,23	2,13	15,43	0,14	0,06	0,15
bend1-4strati-L2-RICFP	32	1,77	60,15	11,65	2,10	24,47	0,21	0,07	0,20
bend2-4strati-L2-RICFP	29	1,88	60,20	11,50	2,20	25,30	0,28	0,14	0,17
bend3-4strati-L2-RICFP	32	1,65	58,95	11,05	2,13	23,57	0,07	0,07	0,06
bend5-4strati-L1-term	33	1,13	54,95	8,37	2,07	17,29	0,07	0,21	0,12
bend4-4strati-L2-term	35	1,57	63,10	10,85	1,77	19,17	0,14	0,21	0,06
bend5-4strati-L2-term	36	1,58	63,10	11,20	1,80	20,16	0,14	0,00	0,17

La deformazione utilizzata nei grafici che seguono è stata acquisita tramite una centralina SPIDER 8, trasformando i valori in $\mu\text{m}/\text{m}$ in valori percentuali. I dati ottenuti sono stati elaborati utilizzando il software Matlab, raggruppando le curve relative ad una stessa tipologia di provini in un unico grafico.

È doveroso puntualizzare che nei provini appartenenti al primo lotto (L1) sono stati riscontrati numerosi problemi con il posizionamento delle strisce di tessuto nello stampo a causa della loro esigua larghezza (8mm). Nel secondo lotto (L2) è stato adoperato uno stampo di 12mm di larghezza per permettere al tessuto di conservare la sua trama.

Dato che per questo tipo di test si utilizzano un numero pari di strati di tessuto di carbonio, questo studio non si è concentrato in maniera specifica sui provini contenenti 3 strati. Ciò nonostante si è comunque deciso di testare 2 dei provini prodotti tramite RICFP contenenti 3 strati di tessuto per verificare quanto meno la completa reticolazione all'interno degli stessi, visto che in un precedente test con fibre di vetro unidirezionali all'interno del provino vi era ancora della resina non reticolata.

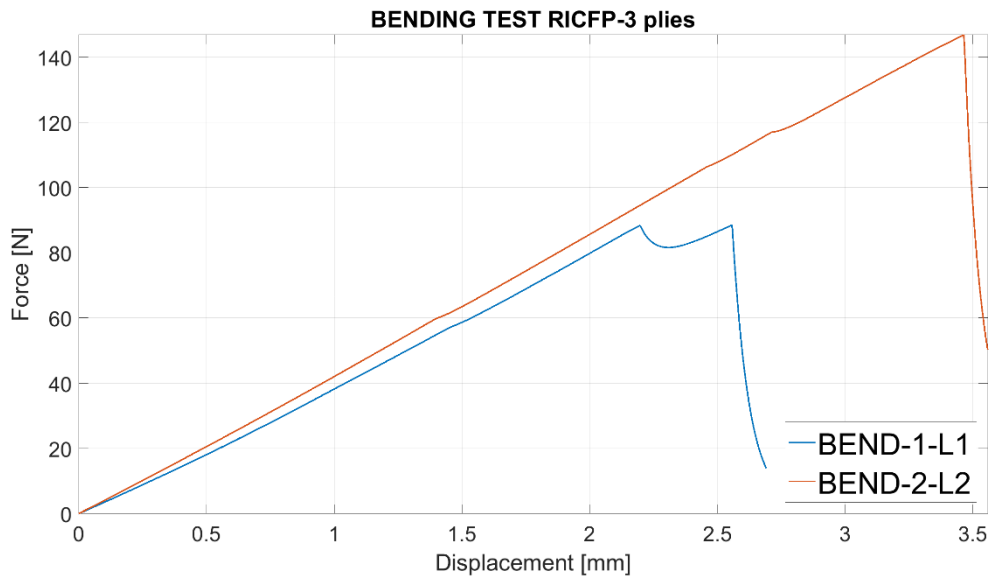


Figura 4-15 Curve carico vs. spostamento dei provini contenenti 3 strati di C reticolati via RICFP..

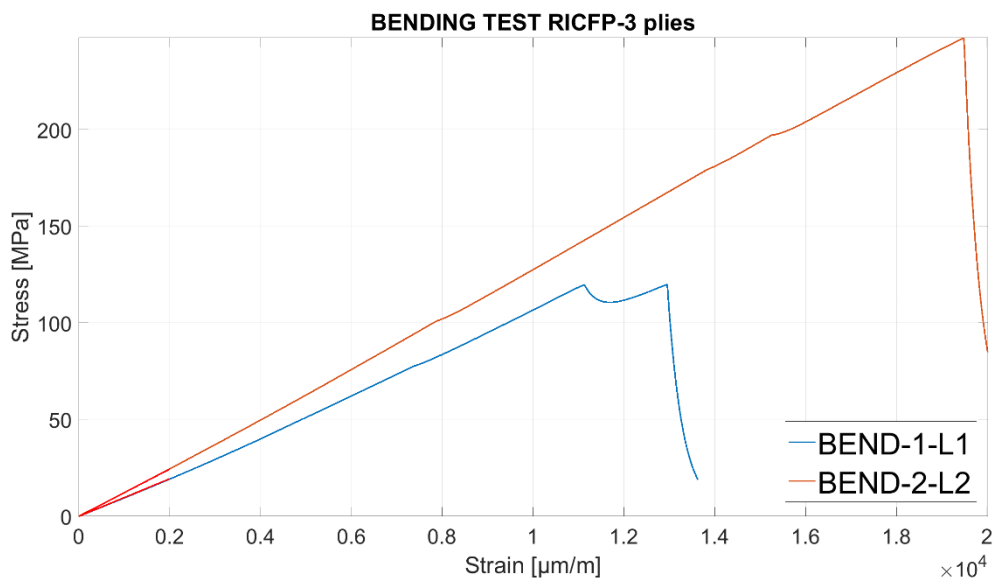


Figura 4-16 Curve sforzo vs. deformazione dei provini contenenti 3 strati di tessuto di C reticolati via RICFP.

Come si può notare dal grafico sforzo vs. deformazione (Figura 4-16) la pendenza delle curve nel tratto iniziale è molto simile. La leggera differenza può essere attribuita alla differenza di contenuto percentuale di fibre di carbonio.

Nella Tabella 4-5 sono riportate le proprietà meccaniche indagate:

Tabella 4-5 Proprietà meccaniche dei provini contenenti 3 strati di tessuto di carbonio

Codice	%wt fibre	E_f	σ_f	Normalizzati al 55%wt fibre	
				E_f medio	σ_f media
		GPa	MPa	GPa	MPa
bend1-3strati-L1-RICFP	26,7	9,7	119,9		
bend2-3strati-L1-RICFP	25,8	12,2	247,5		
Valori medi	26,3	11,0	183,7	23,0	384,7
Deviazione standard	0,7	1,8	90,2	4,3	198,6

Il dato principale presente nella tabella, e che meglio rende l'idea delle proprietà meccaniche flessionali dei provini, è il modulo elastico medio normalizzato al 55%wt di fibre. In questo caso un provino contenente il 55%_{wt} di fibre avrebbe avuto un modulo elastico di 23,0 GPa. La resistenza a rottura media normalizzata al 55%wt di fibre è poco attendibile; infatti durante la propagazione del fronte di reazione vengono a crearsi dei canali dovuti allo spostamento di piccole bolle d'aria rimaste intrappolate all'interno dei fasci di fibre, questi canali possono comportarsi da concentratori degli sforzi e causare la rottura prematura del provino.

In Figura 4-17 sono raffigurati i provini al termine della prova:

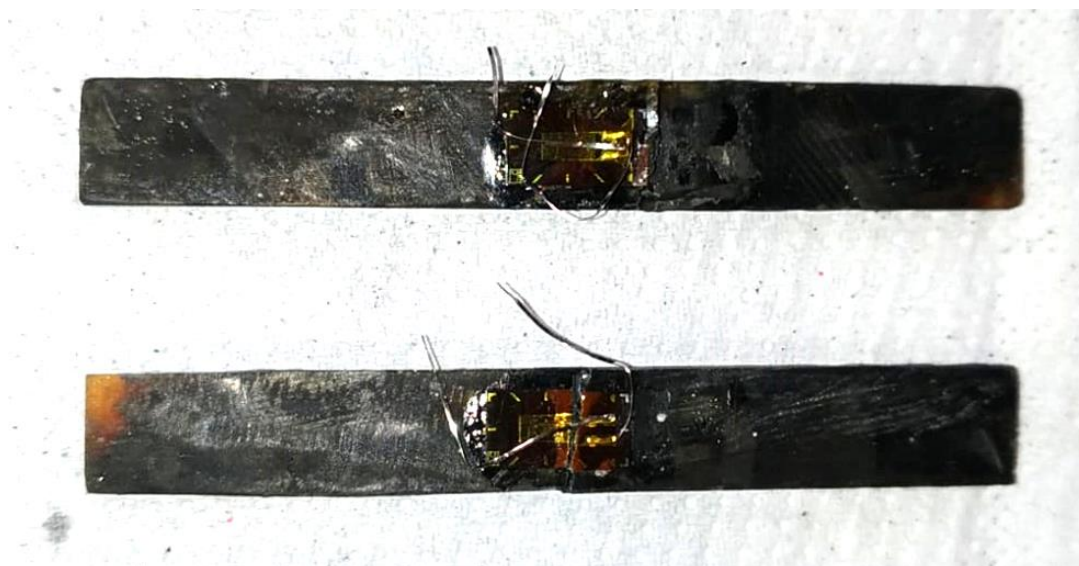


Figura 4-17 Provini con 3 strati di tessuto di carbonio realizzati tramite RICFP al termine della prova di flessione

I provini prodotti tramite RICFP contenenti 4 strati di tessuto di carbonio hanno fornito risultati migliori rispetto a quelli contenenti 3 strati di tessuto, sia per il maggior contenuto di fibre che per la miglior fattura degli stessi. Il grafico complessivo è riportato in Figura 4-22:

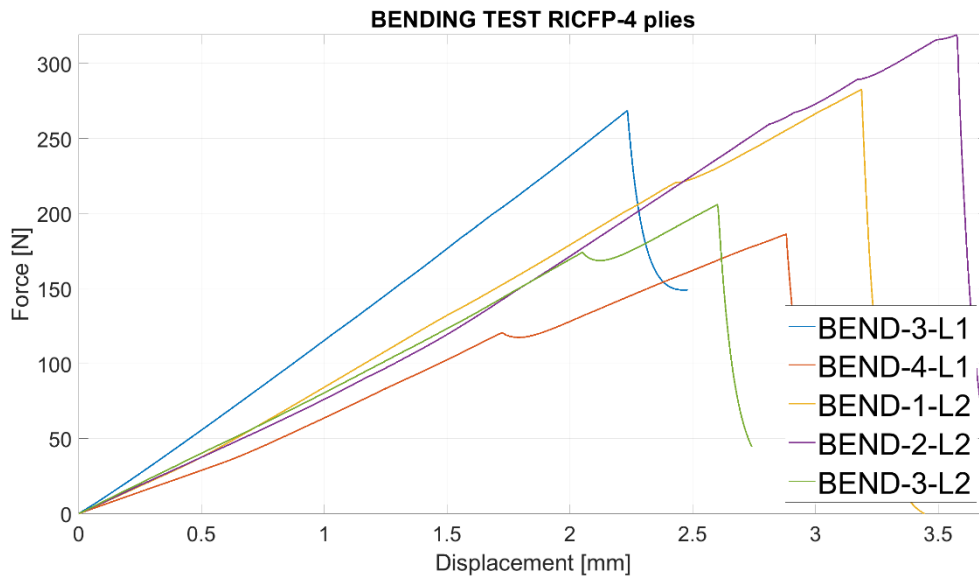


Figura 4-18 Curve carico vs. spostamento dei provini contenenti 4 strati di C reticolati via RICFP.

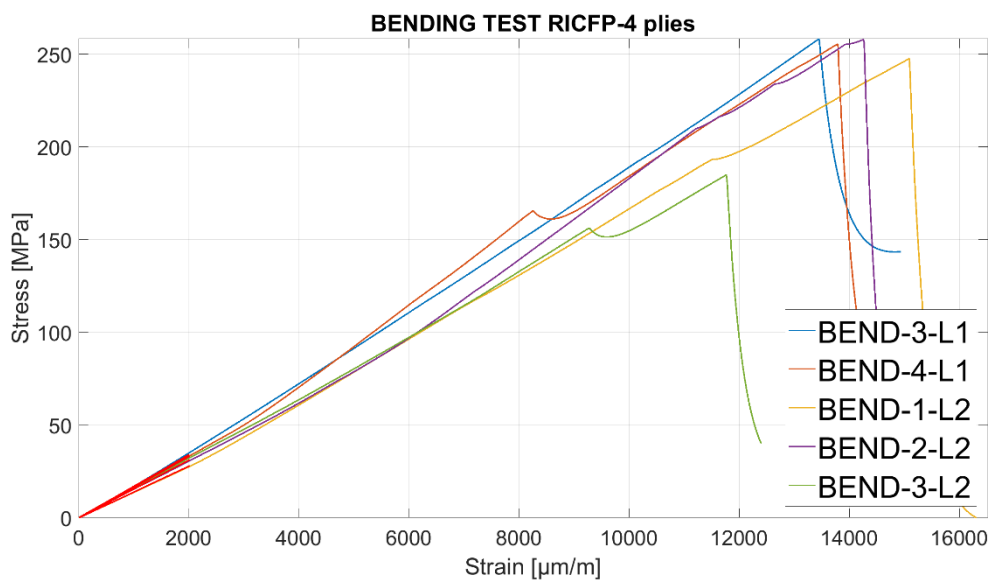


Figura 4-19 Curve sforzo vs. deformazione dei provini contenenti 4 strati di fibre di C reticolati via RICFP.

Si può osservare che la pendenza delle 5 curve nel tratto iniziale è molto simile. Nella Tabella 4-6 sono raccolte le proprietà meccaniche oggetto dello studio:

Tabella 4-6 Proprietà meccaniche dei provini contenenti 4 strati di tessuto di C realizzati tramite RICFP

Codice	% _{wt} fibre	E _f	σ _f	Normalizzati al 55% _{wt} fibre	
				E _f	σ _f
				GPa	MPa
bend3-4strati-L1-RICFP	26,9	16,9	258,4		
bend4-4strati-L1-RICFP	28,5	17,0	255,6		
bend1-4strati-L2-RICFP	31,7	14,0	247,8		
bend2-4strati-L2-RICFP	29,5	15,5	258,1		
bend3-4strati-L2-RICFP	31,7	16,6	185,0		
Valori medi	29,7	16,0	241,0	29,7	446,9
Deviazione standard	2,1	1,3	31,6	4,0	80,9

Il modulo elastico a flessione per un contenuto medio di fibre di carbonio del 29,7% è pari a 16,0 GPa, mentre lo sforzo a rottura medio rilevato è stato di 241,0 Mpa. Anche in questo caso il dato maggiormente degno di considerazione è il valore del modulo elastico riferito al 55% di fibre, pari a 29,7 GPa, e lo sforzo a rottura, pari a 446,9 MPa, valori più alti del caso precedente per la presenza di più strati di fibre di carbonio nei provini testati.

In Figura 4-20 sono raffigurati i provini al termine della prova:



Figura 4-20 Provini con 4 strati di tessuto di carbonio realizzati tramite RICFP al termine della prova di flessione.

I provini realizzati secondo il metodo tradizionale di reticolazione in stufa hanno dato i risultati riportati nella Figura 4-22 :

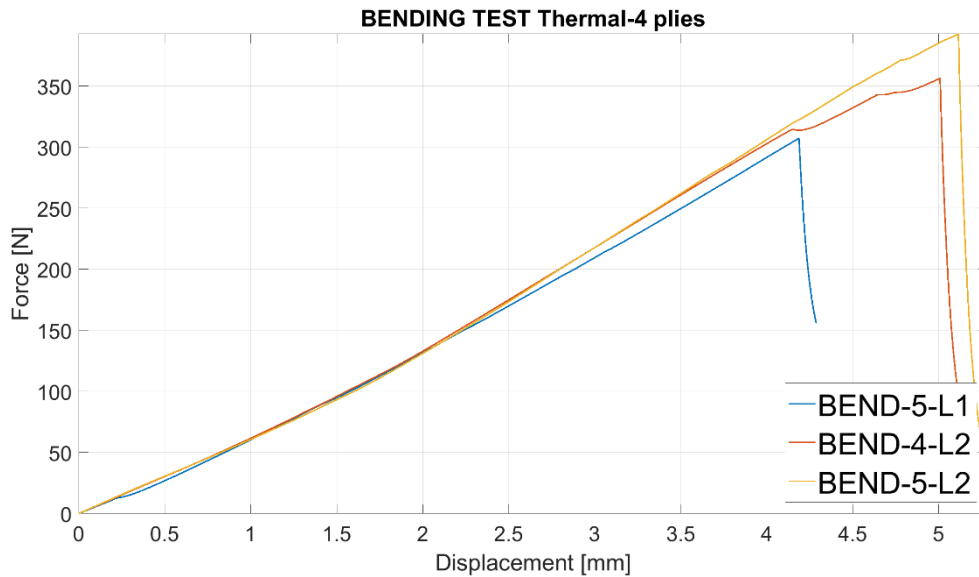


Figura 4-21 Curve carico vs. spostamento dei provini contenenti 4 strati di fibre di C reticolati termicamente.

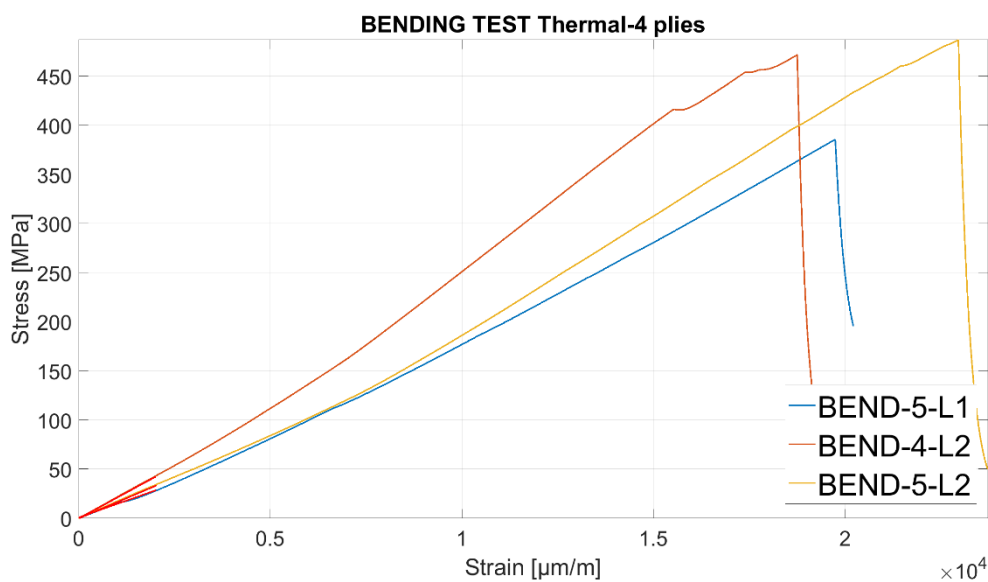


Figura 4-22 Curve sforzo vs. deformazione dei provini contenenti 4 strati di fibre di C reticolati termicamente.

Nella Tabella 4-7 sono stati raccolti i dati relativi alle proprietà meccaniche indagate:

Tabella 4-7 - Proprietà meccaniche dei provini contenenti 4 strati di tessuto di C reticolati termicamente

Codice	%wt fibre	E _f	σ _f	Normalizzati al 55% _{wt} fibre	
				E _f medio	σ _f media
		GPa	MPa	GPa	MPa
bend4-4strati-L2-term	35,4	21,7	471,8		
bend5-4strati-L2-term	35,6	16,6	487,1		
bend5-4strati-L1-term	32,5	13,79	385,6		
Valori medi	34,5	18,5	466,9	27,4	714,6
Deviazione standard	1,7	2,7	57,7	5,1	53,9

Considerando un contenuto medio di fibre di carbonio del 34.5%, il modulo elastico medio valutato nel tratto iniziale delle diverse curve è di 18,5 GPa, maggiore rispetto al modulo elastico medio dei provini prodotti via RICFP ma riferito ad un contenuto di fibre leggermente superiore. Lo sforzo a rottura medio, pari a 466,9 Mpa, è molto superiore ai casi precedenti a causa della scarsa presenza di difetti interni. Durante la reticolazione in forno, non essendo presente un fronte di propagazione, eventuali bolle d'aria residue rimaste intrappolate nei fasci di fibre di carbonio subiscono al massimo una espansione termica conservando comunque la forma sferica. La curvatura sferica degli apici dei difetti non fa sì che gli sforzi vengano notevolmente concentrati permettendo una maggior resistenza meccanica.

Se si considera il valore del modulo elastico normalizzato al 55% di fibre di carbonio (27,4 GPa) si può notare la perfetta corrispondenza tra i provini contenenti 4 strati prodotti via RICFP e quelli prodotti nella maniera tradizionale.

Nella figura sono raffigurati i provini al termine della prova di flessione.

Nella Figura 4-24 sono riportate le curve medie dello sforzo in funzione della deformazione delle 3 tipologie di provini testati.

Prendendo in esame il modulo elastico, non si apprezzano significative differenze tra le curve riferite ai provini contenenti 4 strati prodotti nella maniera tradizionale e via RICFP. La resistenza a rottura è molto maggiore nei provini prodotti tradizionalmente per il minor numero di difetti presenti al loro interno.

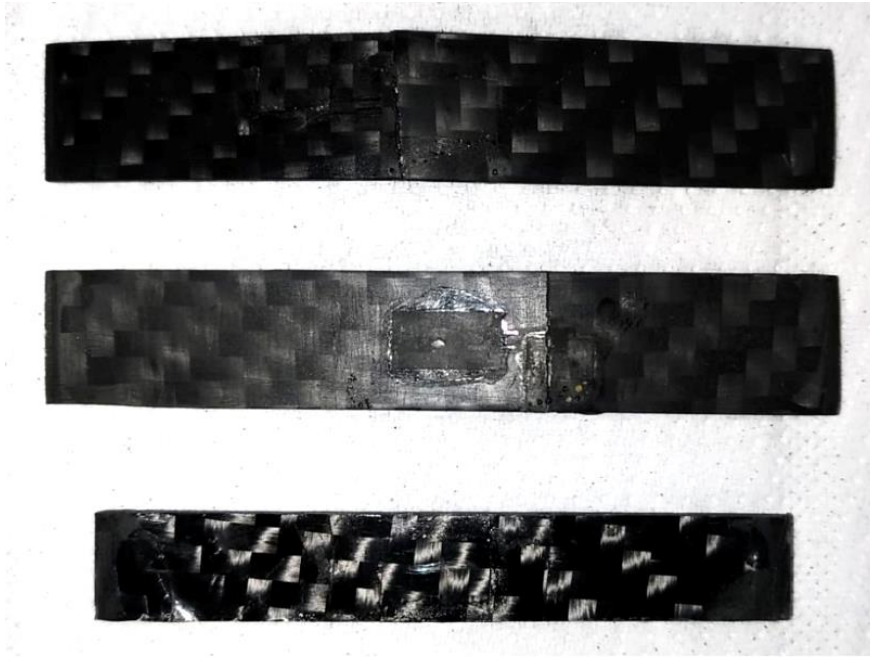


Figura 4-23 Provini con 4 strati di tessuto di carbonio realizzati con il metodo tradizionale al termine della prova di flessione.

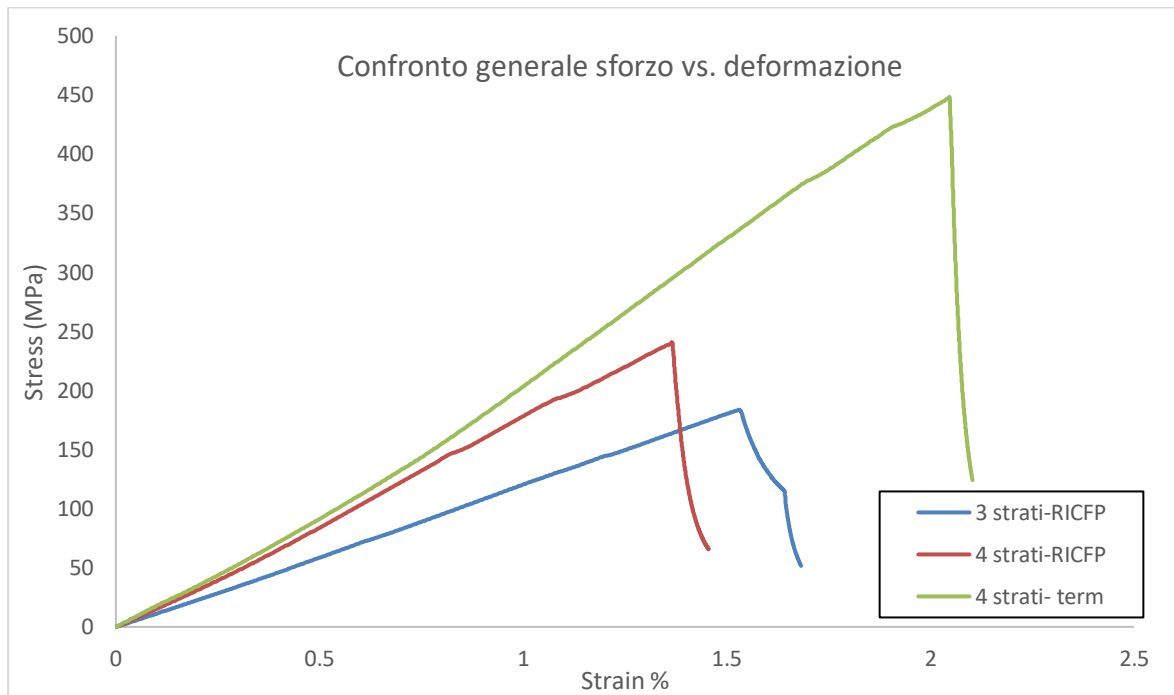


Figura 4-24 Curve medie sforzo vs. deformazione per tipologia di provini.

5. Conclusioni

Nel lavoro sperimentale presentato sono stati realizzati provini in materiale composito tramite polimerizzazione frontale cationica radicalica indotta. Per scegliere la giusta formulazione della resina sono state indagate, per mezzo di analisi DSC, tre diverse composizioni contenenti percentuali variabili di fotoiniziatore (IOC8-SbF₆) e iniziatore termico radicalico (TPED). La composizione contenente 0,5%_{wt} di IOC8-SbF₆ e 1,5%_{wt} di TPED non ha presentato completa polimerizzazione, per questo motivo è stata scartata. Le composizioni contenenti 1,5%_{wt} di IOC8-SbF₆ e 1,5%_{wt} di TPED, 2%_{wt} di IOC8-SbF₆ e 1%_{wt} di TPED non mostrano picchi esotermici di ulteriore reticolazione. La composizione scelta per la realizzazione del materiale composito è quella contenente 1,5%_{wt} di IOC8-SbF₆ e 1,5%_{wt} di TPED, perché rappresentano la quantità minima per avere completa reticolazione. La realizzazione dei provini è stata eseguita utilizzando una camera con lampada UV per avere un fronte di reazione più ampio ed evitare eccessiva creazione di difetti. Per avere informazioni circa la temperatura raggiunta dal fronte di reazione è stata utilizzata una termocamera che ha permesso di individuare una temperatura massima pari a 264,4°C durante la polimerizzazione del materiale composito, e di 262,8°C durante la polimerizzazione di un provino costituito da sola resina. Con l'analisi termografica è stata determinata anche la velocità media del fronte di reazione: durante la realizzazione dei provini del materiale composito la velocità media misurata è stata pari a 5,1 cm/min contro 4 cm/min misurati durante la propagazione nella sola resina. La differenza è attribuibile all'elevata conducibilità termica delle fibre di carbonio che trasportando il calore sviluppato dal fronte di reazione verso zone non ancora polimerizzate velocizzano il processo complessivo.

Successivamente, tramite un'analisi DMTA eseguita con la configurazione *3 point bending*, sono state determinate le temperature di transizione vetrosa (T_g) del materiale composito prodotto via RICFP e di quello reticolato in forno. La T_g del materiale composito prodotto tramite RICFP è pari a 118°C, più alta di quella del materiale prodotto tramite reticolazione termica in forno, che presenta una T_g di 97°C. La differenza è attribuibile all'elevata temperatura raggiunta durante il processo RICFP che ha permesso di raggiungere un grado di polimerizzazione più elevato.

Il test a trazione eseguito su provini rinforzati con fibre unidirezionali non ha prodotto buoni risultati a causa delle dimensioni fuori normativa dei provini realizzati e dell'elevata presenza di difetti interni. A tal fine si è proceduto a testare a flessione provini di materiale composito realizzati con 4 strati di tessuto di carbonio. Il contenuto percentuale di fibre all'interno dei provini è stato calcolato al fine di normalizzare al 55% in peso il modulo elastico e la resistenza a rottura per poter confrontare i comportamenti flessionali di provini contenenti quantità di fibre rinforzanti diverse. Il materiale composito realizzato tramite RICFP presenta un modulo elastico pari a 29,7 GPa, quello prodotto tramite reticolazione termica invece di 27,4 GPa; la lieve differenza non è rilevante data la variabilità intrinseca dei materiali compositi. La resistenza a rottura assume, invece, un altro trend: il composito prodotto tramite RICFP presenta una resistenza di 446,9 MPa, quello prodotto tradizionalmente di 714,6 MPa. Questa notevole differenza potrebbe essere attribuita alla variazione dell'adesione tra fibre e matrice causata dall'elevata temperatura raggiunta durante la polimerizzazione che potrebbe aver modificato anche il comportamento meccanico del composito.

Sviluppi futuri di questo lavoro potrebbero essere:

- abbassare la temperatura del fronte impiegando iniziatori meno reattivi o *quenchers*;
- valutare proprietà meccaniche a trazione e a fatica;
- valutare l'adesione tra fibre e matrice in funzione della composizione della resina;
- funzionalizzare la resina epossidica per migliorare l'adesione tra fibre e matrice;
- eseguire uno studio fluidodinamico sulla propagazione del fronte;
- realizzare manufatti con geometria complessa per mezzo della tecnica RICFP.

6. Bibliografia

- Advani, S. G., & Hsiao, K. (2012). *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)*. Suresh G. Advani and Kuang-Ting Hsiao.
- Badini, C. (2013). *Materiali Compositi per l'Ingegneria*. Celid.
- Crivello, J. (2007). Materiali Compositi per l'Ingegneria. *Polimer Science, Part A*, 45, 4331-4340.
- ISO 14125. (s.d.). *Fiber reinforced plastic composites - Determination of flexural properties*.
- Klikovits, N., Liska, R., D'Anna, A., & Sangermano, M. (2017). Successful UV-Induced RICFP of Epoxy-Composites. *macromolecular Chemistry and Physics*.
- Pascault, J., & Williams, J. (2009). *Epoxy polymers: new materials and innovations*.
- Pojman, J. A. (2012). Frontal polymerization. In K. Matyjaszewski, & M. Moller, *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (Vol. 4, p. 957-980). Elsevier Science.
- Robertson, I. D., Yourdkhani, M., Centellas, P. J., Aw, J. E., Ivanoff, D. G., Goli, E., . . . White, S. R. (2018). Rapid energy-efficient manufacturing of polymers and composites via frontal polymerization. *Nature*, 5(557), 223-227.
- Sangermano, M., D'Anna, A., Marro, C., Klikovits, N., & Liska, R. (2018). UV-activated frontal polymerization of glass fibre reinforced epoxy composites. *Composites Part B*, 168-171.