

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



SCUOLA POLITECNICA E DELLE SCIENZE DI BASE

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA, DEI MATERIALI E DELLA
PRODUZIONE INDUSTRIALE – D.I.C.M.A.P.I.

DOTTORATO DI RICERCA IN
INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE STRUTTURE
XXVII CICLO

***MATRICI TERMOINDURENTI DA FONTI RINNOVABILI E
RELATIVI COMPOSITI: ANALISI DELLE PROPRIETÀ FISICHE E
CONFRONTO CON UN SISTEMA TRADIZIONALE***

COORDINATORE

PROF. GIUSEPPE MENSITIERI

TUTOR

PROF. DOMENICO ACIERNO

ING. PIETRO RUSSO

DOTTORANDO

DARIO DE MARTINO

TRIENNIO 2012-2015

Indice

<u>INTRODUZIONE - Polimeri termoindurenti</u>	4
I.1 Resine termoindurenti: proprietà e applicazioni	6
I.1.1 Resine epossidiche commerciali: classificazione, proprietà e applicazioni	10
I.1.2 Materiali compositi: matrice epossidica	12
I.2 Obiettivo del lavoro di tesi	14
<u>CAPITOLO 1 - Polimeri ed Ecologia</u>	16
1.1 Sviluppo eco-sostenibile: bioresine da fonti alternative	18
1.2 Fonti alternative rinnovabili: gli olii vegetali	21
1.2.1 Gli oli vegetali epossidati	22
1.2.2 Olio di Lino Epossidato (ELO)	23
<u>CAPITOLO 2 - Materiali, tecniche di processo e di caratterizzazione - generalità</u>	25
2.1 Componenti: pre-polimero, agente indurente e catalizzatore	27
2.2 Proprietà termiche della miscela – Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)	30
2.3 Preparazione dei campioni e protocollo di cura in stufa	33
2.4 Stabilità termica della bioresina – Analisi Termogravimetrica (TGA)	34
2.5 Proprietà visco-elastiche – Analisi dinamico-meccanica (DMA)	35
2.6 Proprietà meccaniche	40
2.6.1 Prove di flessione a tre punti	40
2.6.2 Prove ad impatto (test di Charpy)	43
2.7 Test di assorbimento	46
<u>CAPITOLO 3 - Processabilità e reticolazione</u>	47
3.1 Reazioni di cura, agenti indurenti e catalizzatori	49
3.1.1 Meccanismo della reazione di cura	50

3.2 Monitoraggio del processo di reticolazione	54
3.2.1 Analisi termica DSC	54
3.2.2 Analisi reologica	55
3.3 Processabilità delle bioresine	57
3.3.1 Formulazione delle bioresine: pre-polimero, agente indurente e catalizzatore	57
3.3.2 Analisi termica DSC e analisi reologica: individuazione del protocollo di cura	58
3.3.3 Stabilità termica: Analisi TGA	67

CAPITOLO 4 - Proprietà viscoelastiche mediante analisi dinamico-meccanica (DMA) **70**

4.1 Analisi dinamico-meccanica: struttura delle resine	72
4.2 Scansione in temperatura: misure e risultati	74
4.3 Metodo indiretto di valutazione HDT (Heat Deflection Temperature)	78

CAPITOLO 5 - Prove di assorbimento: immersione in acqua e in toluene **80**

5.1 Prove di assorbimento	82
5.1.1 Immersione in acqua: misure e risultati	82
5.1.2 Immersione in toluene: misure e risultati	87
5.2 Analisi DMA: effetto dell'assorbimento sulle proprietà dinamico-meccaniche	93
5.2.1 Analisi DMA post immersione in acqua: misure e risultati	93
5.2.2 Analisi DMA post immersione in toluene: misure e risultati	100

CAPITOLO 6 – Proprietà meccaniche: flessione a tre punti e rottura ad impatto (test di Charpy) **108**

6.1 Prove di flessione a tre punti: misure e risultati	110
6.2 Prove ad impatto: misure e risultati	115

CAPITOLO 7 – Materiali compositi “fully bio-based”, rinforzati con fibra di cotone: preparazione, realizzazione e caratterizzazione meccanica e dinamico-meccanica **117**

7.1 Realizzazione dei materiali compositi: formulazioni e tecniche di processo	119
7.2 Analisi morfologica: Microscopia a Scansione Elettronica (SEM)	121
7.2.1 Generalità	121
7.2.2 Osservazione delle superfici di frattura	123
7.3 Analisi DMA: misure e risultati	132
7.4 Prove di flessione a tre punti: misure e risultati	138
7.5 Proprietà a rottura - prove ad impatto (test Charpy): misure e risultati	144

CAPITOLO 8 – Conclusioni **145**

8.1 Conclusioni	146
BIBLIOGRAFIA	149

❖ INTRODUZIONE

Polimeri termoindurenti

Sommario

I.1 Resine termoindurenti: proprietà e applicazioni

I.1.1 Resine epossidiche commerciali: classificazione, proprietà e applicazioni

I.1.2 Materiali compositi: matrice epossidica

I.2 Obiettivo del lavoro di tesi

I.1 Resine termoidurenti: proprietà e applicazioni

I polimeri termoidurenti sono materiali molto rigidi, nei quali il moto delle catene è fortemente limitato dall'elevato numero di reticolazioni presenti. A differenza dei termoplastici, durante la fase di trasformazione essi subiscono una modifica chimica irreversibile, associabile alla creazione di legami covalenti trasversali tra le catene dei prepolimeri di partenza, chiamati *cross-links*. I precursori di tali resine sono generalmente sistemi liquidi o, sotto l'effetto del calore, facilmente liquefacibili, costituiti da composti organici a basso peso molecolare, multifunzionali, chimicamente reattivi che, in presenza di eventuali iniziatori o catalizzatori, sempre per effetto del calore, danno origine a complesse strutture reticolate tridimensionali vetrose. Queste risultano intrattabili una volta formate e degradano, invece di fondere, se ulteriormente riscaldate^[1].

La reazione di *reticolazione*, altrimenti detta *cura*, inizia con la formazione e la crescita lineare di catene polimeriche che iniziano a ramificare. Man mano che il processo avanza, il peso molecolare cresce rapidamente e le dimensioni molecolari aumentano perché molte catene iniziano ad unirsi con legami covalenti, creando un network di peso molecolare infinito.

La trasformazione da *liquido viscoso* a *gel elastico*, denominata ***gelificazione***, è improvvisa ed irreversibile e comporta la formazione della struttura originaria del network tridimensionale. Prima della gelificazione, in assenza di agente reticolante, le particelle sono separate tra di loro o interagiscono solo mediante deboli forze intermolecolari reversibili, forze di Van der Waals, formando i cosiddetti *gel di valenza secondaria*. In queste condizioni, la resina risulta solubile in appropriati solventi.

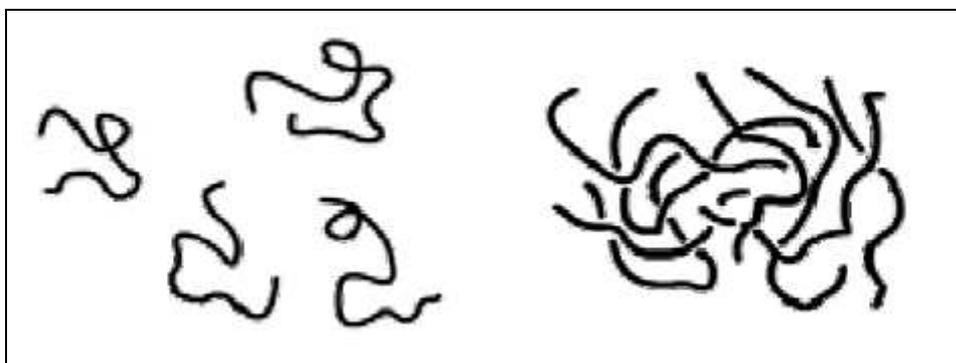


Figura I.1 – Molecole separate tra loro; nessuna interazione (sinistra). Presenza di interazioni; insieme unico di molecole (destra).

Con il progredire della reazione di cura, si formano legami covalenti intermolecolari, portando alla formazione di un *gel covalente*, permanendo ancora le interazioni deboli.

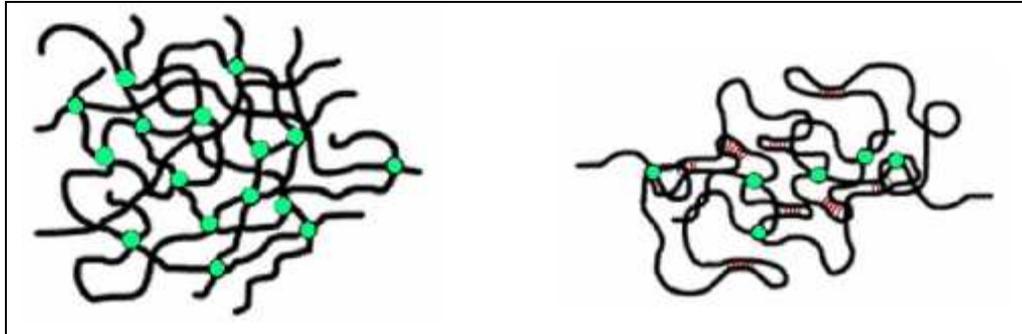


Figura I.2 – Legami intermolecolari; gel covalente (sinistra). Legami inter e intra-molecolari (destra).

A differenza del gel di valenza secondaria, non esiste un solvente così energetico da causare la rottura dei legami covalenti. Quindi la struttura macromolecolare che si crea, non si scioglie completamente ma si rigonfia nel solvente, perché contiene ancora tracce di monomero, libero o aggregato, e molecole ramificate solubili, presentandosi sottoforma di un *sistema bifasico sol-gel*, struttura originaria del network tridimensionale termoindurito.

Fase necessaria nell'ambito del processo di cura è la cosiddetta *vetrificazione*, ovvero la trasformazione del *gel elastico* in un *solido vetroso*, con conseguente variazione nel controllo cinetico del meccanismo di reazione, passando da uno di tipo chimico ad uno di tipo diffusivo. La velocità di reazione decade rapidamente sia perché la concentrazione di monomero reattivo è diminuita sia perché la sua diffusione verso i siti reattivi del bulk polimerico è rallentata dalla presenza dei cross-links tra le catene. Comunque il fatto che si riscontri un ulteriore aumento di densità testimonia che le reazioni chimiche continuano ad avvenire ma a velocità molto più basse.

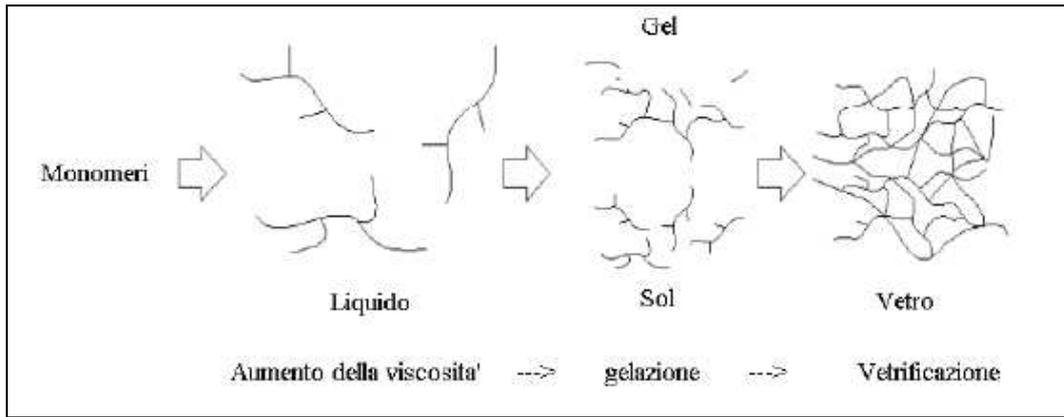


Figura I.3 – I tre stati di aggregazione e le due trasformazioni che avvengono durante la cura

La comprensione dei complessi fenomeni che accompagnano la reazione di cura di una resina termoindurente fa ricorso ai cosiddetti *diagrammi TTT* (diagrammi Tempo-Temperatura-Trasformazione)^[2], dei quali si riporta un esempio qui di seguito.

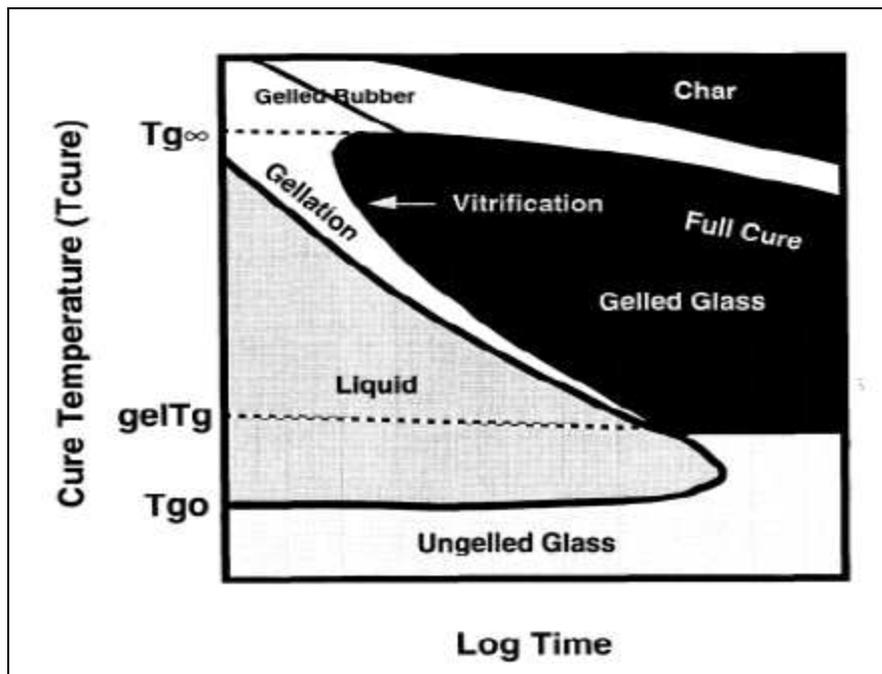


Figura I.4 – Diagramma TTT di un processo di cura

Nel grafico si riporta, per una cura isoterma, il tempo sperimentale necessario al conseguimento delle varie fasi (gelificazione e vetrificazione) in funzione della temperatura di cura. È possibile distinguere i quattro stati del materiale: liquido, elastomero, vetro non gelificato e gelificato e tre temperature critiche, T_{g0} , $gelT_g$ e $T_{g\infty}$ ^[3].

- T_{go} è la temperatura al di sotto della quale non avviene reazione fra resina ed indurente e può essere considerata la temperatura di conservazione della miscela non curata;
- $_{gel}T_g$ è la temperatura alla quale la gelazione e la vetrificazione possono avvenire contemporaneamente;
- $T_{g\infty}$ è la temperatura di transizione vetrosa del sistema termoindurente completamente curato.

Tra T_{go} e $_{gel}T_g$ la resina liquida reagisce finché la sua temperatura di transizione vetrosa coincide con la temperatura di cura, punto in cui inizia la vetrificazione. Dopo la vetrificazione, la velocità di reazione viene controllata dai processi diffusivi delle specie reagenti. Tra $_{gel}T_g$ e $T_{g\infty}$, la gelazione precede la vetrificazione. Se la temperatura di cura supera la temperatura di transizione vetrosa del materiale completamente curato, cioè $T_{g\infty}$, il materiale non può vetrificare a T_c per cui la reazione di cura può procedere fino a completamento. Il sistema termoindurente, se propriamente formulato e processato, risulta densamente reticolato formando un network tridimensionale infinito che gli conferisce una buona stabilità dimensionale e termica, buona resistenza chimica e rilevanti proprietà elettriche.

Il consumo mondiale di resine termoindurenti nel settore industriale fa riferimento ad un ammontare di svariati milioni di tonnellate. Le applicazioni dei termoindurenti sono molteplici; uno degli utilizzi primari è come matrice nei materiali compositi, che sono attualmente utilizzati come materiali ad elevate prestazioni in molti settori quali quello automotive, aerospaziale, navale e ferroviario.

Gli adesivi sono un'altra rilevante applicazione dei termoindurenti e sono stati effettuati progressi molto rapidi in tale direzione. Ad esempio, fino a qualche anno fa gli adesivi erano utilizzati maggiormente in applicazioni con basse performance, mentre oggi la varietà di formulazioni ne rende possibile l'utilizzo in componenti per il settore automotive e aeromobile.

Ulteriori usi sono rivolti ai materiali compositi per circuiti stampati, materiali per coatings protettivi di superfici metalliche, materiali elettroisolanti e dielettrici.

Altre applicazioni dei termoindurenti includono il mercato delle costruzioni, l'industria delle vernici e rivestimenti. Negli ultimi anni numerosi cambiamenti sono stati apportati in termini di normative ambientali con limitazioni dal punto di vista delle emissioni di VOC, pertanto i produttori cercano di ridurre l'uso di solventi e mirano allo sviluppo di nuove formulazioni. Un altro problema ambientale affrontato dai produttori è il riciclaggio. I materiali termoindurenti sono progettati con un tempo di vita lungo e possono perciò essere difficili da smaltire.

Esistono molti tipi di termoindurenti che si differenziano per composizione chimica, caratteristica che inevitabilmente ha ripercussioni sulle proprietà chimico-fisiche. I principali tipi di resine termoindurenti sono:

- Fenoliche
- Ammidiche
- Poliuretatiche
- Poliestere
- Alchiliche
- Siliconiche
- Epossidiche

Da un punto di vista storico, ma anche dal punto di vista di applicazioni commerciali, le resine termoindurenti di rilevanza maggiore sono quelle ottenute per policondensazione della formaldeide con il fenolo (*fenoliche*) e con l'urea o la melamina (*ammidiche*). Altrettanto importanti risultano le resine *epossidiche*, *poliuretatiche*, *poliestere*, *siliconiche* e *alchiliche*.

1.1.1 Resine epossidiche commerciali: classificazione, proprietà e applicazioni

Le resine epossidiche sono un'importante classe di materiali polimerici caratterizzate dalla presenza di due o più gruppi epossidi (o ossirani) per molecola di prepolimero. Insieme alle resine fenoliche e a quelle di natura poliestere, le resine epossidiche sono materiali termoindurenti che con l'ausilio di opportuni agenti di cura (*induritori*) danno origine a sistemi reticolati duri ed infusibili.

Le resine epossidiche trovano impiego come rivestimenti per metalli, semiconduttori, adesivi, circuiti stampati, incapsulamento di componenti elettrici, compositi strutturali e laminati. Negli ultimi anni sono state impiegate anche nell'industria automobilistica come adesivi strutturali per l'assemblaggio degli autoveicoli.

Possono offrire un'eccellente resistenza a sforzi meccanici, resistenza chimica alla corrosione e all'umidità e buone proprietà termiche, elettriche e di adesione. Le resine epossidiche commerciali possono essere formate da strutture alifatiche, cicloalifatiche o aromatiche e sono disponibili in un ampio intervallo di pesi molecolari, variabile da alcune centinaia ad alcune decine di migliaia. I monomeri maggiormente utilizzati nelle resine epossidiche commerciali sono i derivati del glicidil etere del bisfenolo-A (DEGB-A). Nella figura seguente vengono riportate le principali classi di resine epossidiche con le rispettive applicazioni.

Resina	Applicazioni
Resina epossidica liquida (diglicidil etere del bisfenol-A)	Rivestimenti, pavimentazioni, compositi, adesivi
Resina epossidica solida (SER)	Polvere per rivestimenti, esteri epossidici per rivestimenti
Epossido del bisfenol-F	Rivestimenti
Multifunzionali - epossidi fenol Novolacche - epossidi cresol Novolacche	Rivestimenti e laminati Materiali elettronici, rivestimenti in polvere, laminati
Altri epossidi multifunzionali	Compositi, adesivi, laminati, materiali per l'elettronica
Epossidi ciclo alifatici	Materiali per l'elettronici fotopolimerizzabili
Epossidi bromurati	Compositi, circuiti stampati resistenti alla fiamma
Epossidivinil esteri	Compositi
Resine fenoliche	Rivestimenti, laminati

Figura I.5 – Classi di resine epossidiche con relative applicazioni

Una grande varietà di resine sono formulate per soddisfare le più svariate esigenze, tenendo conto di parametri quali:

- *Reattività*: il ponte epossidico è uno dei gruppi più reattivi tanto che sono possibili cicli di applicazione anche a temperatura ambiente.
- *Flessibilità*: la distanza tra i gruppi epossidici può essere variata, modificando quindi il peso molecolare, ottenendo sistemi reticolati tridimensionali a maglie più o meno larghe e quindi prodotti più o meno flessibili ed elastici

- *Resistenza chimica ed adesione*: i legami chimici predominanti sono carbonio-carbonio e carbonio-ossigeno, dotati di notevole inerzia chimica. Gli ossidrili sono secondari e quindi di bassa reattività. Alla polarità delle molecole ed agli ossidrili sono da attribuire le elevate forze di adesione ai substrati metallici.
- *Stabilità termica*: legata alla densità di reticolazione, alla distanza tra i gruppi reattivi della resina e dell'induritore, al numero di gruppi reattivi, parametri che hanno anche una forte influenza sulla inerzia chimica.
- *Applicazioni*: in settori che richiedono elevate prestazioni alle sollecitazioni di natura termica, meccanica, chimica ed elettrica, i sistemi epossidici hanno assunto grande importanza. Vengono utilizzati nell'industria automobilistica, spaziale, aeronautica, navale, elettronica, impiantistica, come componenti principali di vernici, adesivi, impermeabilizzanti, materiali compositi e per circuiti stampati.

1.1.2 Materiali compositi: matrice epossidica

I materiali compositi sono costituiti da due fasi diverse macroscopicamente, separate da una superficie chiaramente identificabile detta *interfaccia*: la *matrice* ed il *rinforzo*.

Per quanto riguarda la matrice, nella maggior parte delle applicazioni strutturali in cui si prediligono bassi pesi e determinate proprietà chimico-fisiche, si opta per quella *polimerica*. Essa ha il compito di trasferire lo sforzo alle fibre, garantire un effetto barriera dagli agenti atmosferici, proteggere la superficie del rinforzo da abrasioni meccaniche e dare la forma stessa al materiale. La matrice sebbene giochi un ruolo minore nella capacità di sopportare carichi a trazione nella struttura composita, influenza la resistenza al taglio interlaminare, che è un importante parametro di progettazione per strutture sottoposte a flessione, così come per sollecitazioni torsionali; garantisce un supporto laterale contro la possibilità delle fibre d'infiattersi trasversalmente al carico, se la sollecitazione è di compressione, influenza la processabilità ed i difetti del materiale composito.

Sono i polimeri termoindurenti ad essere principalmente utilizzati come matrici per i materiali compositi fibro-rinforzati; per compositi ad elevate prestazioni,

essi devono avere alto modulo a trazione, alta resistenza a trazione, alta resistenza alla frattura, buona stabilità dimensionale alle elevate temperature, resistenza all'umidità ed ai solventi. I vantaggi dell'utilizzo delle matrici termoindurenti si ritrovano nella bassa viscosità della miscela, nell'istante in cui sono impregnate le fibre, nella stabilità termica e resistenza chimica e nel fatto che risentono poco dei problemi di creep rispetto alle matrici termoplastiche. Di contro, gli svantaggi possono consistere in lunghi tempi di produzione, a seguito di tempi di cura relativamente lunghi e nella bassa deformazione a rottura, che influisce sulla loro bassa resistenza all'impatto.

Per quanto riguarda l'utilizzo in senso stretto delle resine epossidiche come matrici per la realizzazione di materiali compositi, le loro proprietà chimiche e meccaniche, unite alle buone proprietà adesive, le rendono ideali candidate a soddisfare il ruolo di matrice. Tra gli aspetti positivi del loro utilizzo si possono citare una elevata bagnabilità (a causa del basso peso molecolare delle resine non reticolate, che comporta una mobilità molecolare elevata), ottime proprietà meccaniche (durezza, resistenza meccanica e rigidità), elevata resistenza chimica, bassi ritiri durante l'indurimento (non rilasciando sostanze volatili durante la cura), elevata rigidità dielettrica, capacità di mantenere inalterate le loro proprietà in una larga varietà di condizioni ambientali, ad esempio in ambienti acquosi e in condizioni di elevata umidità. Tra gli svantaggi sono da menzionare la bassa resilienza, la bassa deformazione a rottura, l'elevata fragilità, i lunghi tempi di cura e un costo elevato.

1.2 Obiettivo del lavoro di tesi

Obiettivi principali del presente lavoro di tesi riguardano lo studio e lo sviluppo di nuovi sistemi compositi a base di matrici termoindurenti ricavate da fonti rinnovabili e tessuti naturali, mediante:

- Ottimizzazione del protocollo di cura delle matrici (scelta dell'agente indurente, condizioni tempo-temperatura per il processo di reticolazione, eventuale post trattamento termico) e la caratterizzazione dei prodotti in termini di proprietà termiche, meccaniche, dinamico-meccaniche e delle proprietà di trasporto.
- Confronto delle prestazioni dei nuovi materiali con una resina epossidica tradizionale di pari funzionalità e curata nelle stesse condizioni.
- Realizzazione e caratterizzazione di compositi basati sulle matrici studiate e rinforzati con tessuti di origine naturale.

In linea con il crescente interesse della ricerca, sia accademica che industriale, di sviluppare nuovi prodotti a ridotto impatto ambientale, il presente progetto è stato dettato dalla necessità di produttori e consumatori di materie plastiche di cercare continue soluzioni ai problemi ambientali, in termini di riduzione dello sfruttamento delle risorse petrolchimiche e del conseguente inquinamento causato dall'utilizzo massivo delle stesse.

La scelta delle materie prime e delle modalità di processo è stata guidata dalla necessità di ottenere nuove resine termoindurenti con alte rese di cura, in assenza di sottoprodotti tossici e inquinanti, e potenzialmente impiegabili per la fabbricazione di materiali compositi *fully-biobased*, rinforzati con fibre naturali (ad esempio cotone, lino, canapa, iuta).

Due bioresine, ricavate da altrettanti olii di lino epossidati (*ELOs*) commerciali, sono state confrontate con una epossidica bifunzionale, preparata con lo stesso induritore e catalizzatore, e reticolata nelle stesse condizioni.

Nello specifico, dopo una preliminare fase di ottimizzazione delle condizioni di reticolazione delle formulazioni a base ELO, tutti i materiali sono stati sistematicamente analizzati in termini di proprietà termiche (calorimetria a

scansione differenziale, termogravimetria), meccaniche (flessione a tre punti, impatto), dinamico-meccaniche e di trasporto.

Infine, con gli stessi materiali sono stati preparati laminati compositi rinforzati con un tessuto di cotone. I compositi sono stati puntualmente caratterizzati con test meccanici a flessione sia statica che dinamica oltre che ad impatto e con osservazioni morfologiche, prendendo come riferimento, anche in questo caso, i compositi basati sulla matrice epossidica tradizionale.

❖ CAPITOLO 1

Polimeri ed Ecologia

Sommario

1.1 Sviluppo eco-sostenibile: bioresine da fonti alternative

1.2 Fonti alternative rinnovabili: gli olii vegetali

1.2.1 Gli olii vegetali epossidati

1.2.2 Olio di Lino Epossidato (ELO)

1.1 Sviluppo eco-sostenibile: bioresine da fonti alternative

La richiesta mondiale di materie plastiche è in continua crescita ed attualmente l'industria della plastica rappresenta uno dei maggiori componenti della nostra economia. Ma la sua vastità è al tempo stesso causa di una serie di problemi di inquinamento ambientale legato alla fase produttiva e alla fase di smaltimento. Ciò, unitamente al grave impoverimento di risorse e materie prime di origine petrolchimica e fossile, ha condotto alla riscoperta delle fonti rinnovabili e dei polimeri naturali da utilizzare nella produzione di materiali sostitutivi delle plastiche tradizionali.

Come risultato è nato un crescente interesse nello sviluppo e nell'ingegnerizzazione della nuova generazione delle "plastiche verdi", i cui precursori sono appunto derivati interamente o in parte da materie prime naturali e rinnovabili e polimerizzati con i metodi chimici tradizionali. Questa nuova generazione di materiali è presto diventata l'obiettivo realizzativo dell'industria della plastica che ha sempre più la doverosa necessità di distribuire sul mercato prodotti con un basso impatto ambientale, che abbiano sempre più spesso l'ambiziosa proprietà di essere biodegradabili per contribuire alla risoluzione di un aspetto del complesso problema dello smaltimento dei rifiuti plastici, ovvero il riciclaggio.

Infatti il contributo alla lotta contro l'inquinamento che l'utilizzo di questi materiali, derivati da fonti naturali, può apportare consiste nella riciclabilità ambientale, dal momento che la loro decomposizione completa non produrrebbe rifiuti ma solo anidride carbonica che può essere smaltita mediante il processo naturale di fotosintesi delle piante.

Ci sono almeno tre fattori che determinano l'*ecosostenibilità* dei materiali polimerici, e sono:

Rinnovabilità: cioè quanto facilmente reperibili in natura sono i monomeri di partenza.

Degradabilità: quanto velocemente la plastica può essere reintegrata nell'ambiente dopo la fase di utilizzo.

Produzione: quanti rifiuti si creano durante il processo di produzione.

Le plastiche tradizionali non rispettano nessuno di questi requisiti.

Sviluppi nel campo della ricerca e delle tecnologie dei materiali hanno mostrato che i precursori delle bioplastiche sono contenuti anche in molti prodotti e sottoprodotti di derivazione agricola, venendo così a crearsi l'occasione di rivitalizzare questi settori dell'economia e di incentivare una domanda addizionale di merci e prodotti costituiti da biomasse povere.

A fronte di questi vantaggi ambientali ed economici, le bioplastiche devono possedere proprietà di interesse tecnologico ed applicativo che le rendano competitive sul mercato rispetto alle plastiche tradizionali. E quindi devono poter essere resistenti, flessibili, elastiche in base alle diverse applicazioni e soprattutto in qualsiasi caso durevoli perché questa proprietà ha rappresentato il punto di forza dei materiali tradizionali, consentendone l'ampia diffusione sul mercato ma rendendoli dannosi da un punto di vista ecologico.

Infatti nella fase di processamento i polimeri tradizionali vengono spesso mescolati a plasticizzanti o additivi vari, come coloranti, per aumentare la loro resistenza o flessibilità, o per migliorare il loro aspetto. La resina polimerica pura da sola potrebbe non sempre avere proprietà desiderate nel prodotto finale: potrebbe essere rigida ma fragile, flessibile ma troppo elastica.

Anche gli additivi, come i materiali polimerici, esistono in diverse varietà: alcuni si ritrovano in natura altri invece vengono sintetizzati. L'ammontare e talvolta la tossicità degli additivi usati nella produzione di plastiche sono senz'altro un fattore che danneggia la loro ecosostenibilità.

Originariamente i polimeri biodegradabili sono stati impiegati nei settori dell'imballaggio, agricolo, ed in altre applicazioni dove è richiesta una resistenza meccanica minore.

Ma oggi, grazie a miglioramenti delle loro proprietà tensili e flessurali, trovano applicazione nel settore dei materiali compositi affiancandosi al polipropilene, polietilene, poliesteri e resine epossidiche nella fabbricazione della matrice di un composito rinforzato con fibre naturali invece di quelle sintetiche.

Da un punto di vista tecnologico e commerciale essi sembrano fornire una valida alternativa ai prodotti sintetici di origine petrolchimica, soprattutto nella fabbricazione dei biocompositi o più precisamente dei "compositi verdi", costituiti da fibre naturali (cotone, canapa, lino, seta, iuta, foglie di ananas e di agave) e biopolimeri, che stanno affiancando i compositi tradizionali rinforzati

con fibre di vetro, soprattutto in applicazioni strutturali che investono il campo edilizio e automobilistico.

Comunque non tutte le materie plastiche derivanti da risorse naturali rinnovabili sono biodegradabili, dipendendo questa proprietà dalla struttura chimica e dai processi di cura adottati durante la fabbricazione del composito.

Inoltre l'applicazione di biodegradabilità ad ogni biopolimero è un problema complesso in cui vanno presi in considerazione numerosi parametri come le fonti naturali di partenza, l'energia consumata durante il processo di conversione, e l'analisi del suo ciclo di vita, dalla produzione all'ultimo utilizzo o riciclo.

Dal 1993 l'International Standard Organization (ISO) sta sviluppando programmi di valutazione del ciclo di vita (lifecycle assessment, LCA) che dovrebbero rappresentare degli strumenti analitici per ricostruire una descrizione del materiale e della natura e dell'entità delle energie in gioco nella fase produttiva e nello smaltimento del prodotto.

Attraverso gli LCA è possibile confrontare gli impatti ambientali delle diverse bioplastiche tra di loro e rispetto alle convenzionali poliolefine che costituiscono più del 90% delle plastiche tradizionali.

1.2 Fonti alternative rinnovabili: gli olii vegetali

Secondo il dipartimento dell'agricoltura statunitense, la produzione mondiale dei principali olii vegetali negli anni 2000 ammonta a circa 110 milioni di tonnellate all'anno. Questi oli "domestici" sono estratti dai semi di soia, mais, cotone, girasole, lino. Anche se buona parte di questi sono usati per i prodotti alimentari, grandi quantità servono a soddisfare anche esigenze industriali. Queste ultime includono applicazioni come sostanze chimiche quali:

- *Plastificanti*, che aggiungono flessibilità alle materie plastiche e ad altre sostanze;
- *Stabilizzanti*, che aiutano altre sostanze chimiche;
- *Emulsionanti*, che consentono la miscelazione di liquidi normalmente non miscibili;
- *Tensioattivi*, che riducono la tensione superficiale dei liquidi e sono comunemente usati nei detersivi, oppure negli esteri, nylon, e nelle resine, che sono ingredienti base in molti prodotti industriali. Oltre ai detersivi e alle plastiche, prodotti che contengono sostanze chimiche derivate da olii vegetali sono i lubrificanti, le vernici, gli inibitori di corrosione, gli adesivi, i cosmetici, gli idrorepellenti e i combustibili.

I tre oli domestici più utilizzati industrialmente sono quelli di soia, di semi di lino e di colza oltre a quello di palma, di cocco e di ricino. Il costo relativamente basso dell'olio di soia lo rende uno degli oli più interessanti da un punto di vista industriale. Nuovi approcci nella ricerca e nello sviluppo di questi olii vegetali sfruttano le proprietà fisiche o chimiche naturali di queste sostanze per la creazione di materiali performanti in grado di affiancare, e in taluni casi sostituire, materiali già esistenti prodotti dall'industria petrolchimica.

Gli olii vegetali sono troppo viscosi e troppo reattivi con l'ossigeno atmosferico per stabilire il loro utilizzo nella cosmesi o come lubrificanti e additivi chimici. Fortunatamente le proprietà come la viscosità, punto di scorrimento, punto di

congelamento, e la reattività possono essere manipolate con l'introduzione chimica di gruppi o catene laterali sugli acidi grassi a catena lineare. Di contro, per alcuni prodotti, gli olii vegetali devono necessariamente essere resi più reattivi. Modificando le proprietà fisiche di un olio “domestico”, si può arrivare a sostituire quei costituenti fondamentali nei rivestimenti, resine e plastica in generale. Il mercato per questi oli altamente reattivi è sicuramente in crescita, in linea con la crescente richiesta dei consumatori di tutto il mondo e con il cambiamento e i più stringenti requisiti di prestazione richiesti dai prodotti.

1.2.1 Gli olii vegetali epossidati

Il mercato è da tempo orientato verso l'uso di materiali eco-sostenibili dal basso impatto ambientale, che consentano di ridurre la dipendenza dal petrolio: il trend attuale consiste nella sostituzione di polimeri di origine petrolchimica mediante derivati di origine rinnovabile^[4]. Da molto tempo gli olii vegetali e i loro derivati sono stati usati nella chimica dei polimeri grazie alla loro natura rinnovabile di anno in anno, alla relativamente facile reperibilità in svariati ambienti geografici, al loro relativo basso costo e al basso impatto ambientale. Uno svantaggio di questi oli è la loro variabilità intrinseca legata alla tipologia di pianta da cui sono ricavati, nonché alla stagione, alla provenienza geografica, alle condizioni di crescita e allo specifico raccolto. I costituenti principali degli olii vegetali sono i trigliceridi, prodotto di esterificazione della glicerina con tre molecole di acidi grassi: questi ultimi costituiscono il 95% in peso delle molecole dei trigliceridi e il loro contenuto è caratteristico di ogni tipologia di olio vegetale. Si usa la terminologia di olio per trigliceridi che sono allo stato liquido a temperatura ambiente. La chimica dei termoindurenti è particolarmente interessata agli acidi grassi insaturi, caratterizzati dalla presenza di doppi legami carbonio-carbonio in catena, che consentono la realizzazione di polimeri termoindurenti sfruttando i gruppi funzionali già presenti nelle molecole, oppure introducendo gruppi funzionali in catena mediante modifica chimica, ad esempio per idrolisi o alcolisi, con vantaggi dal punto di vista industriale nonché di sostenibilità ambientale. Il parametro che influisce maggiormente sulle proprietà dell'acido grasso e del trigliceride è il grado di insaturazione.

ACIDO GRASSO	Olio di ricino	Olio di soia	Olio di lino	Olio di girasole
<i>Acido oleico [%]</i>	5	24	22	42
<i>Acido linoleico [%]</i>	4	53	17	47
<i>Acido ricinoleico [%]</i>	87,5	-	-	-
<i>Acido linolenico [%]</i>	0,5	7	52	1
<i>Acido palmitico [%]</i>	1,5	12	5	6
<i>Acido stearico [%]</i>	0,5	4	4	4

Tabella 1.1 – Composizione percentuale di acidi grassi in vari oli vegetali

Nella tabella 1.1 sono riportate le percentuali degli acidi grassi presenti nei principali olii vegetali utilizzati. Gli oli più utilizzati nello sviluppo di resine termoindurenti sono stati finora l'olio di ricino, già contenente gruppi ossidrilici senza necessità di modifiche chimiche, l'olio di girasole, di lino e l'olio di soia. Recentemente sono stati introdotti nel mercato dei prodotti chimici derivati dall'olio di anacardo distillato, il cardanolo, mediante i quali sono stati realizzati polioli di tipo aromatico.

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati dei polioli ricavati dall'olio di lino epossidato (ELO)^[26-27].

Un olio vegetale parzialmente o totalmente epossidato può essere preparato mediante reazione con un acido perossidico, in presenza di acidi di Lewis e di un solvente idrofobico, quali lo xylene, il benzene o il pentano; dopo la neutralizzazione degli acidi residui, si passa all'apertura dell'anello epossidico mediante alcoli o acqua, in presenza di acidi di Lewis^[5] o Bronsted che catalizzano la reazione. Durante l'apertura dell'anello epossidico, alcuni gruppi ossidrilici del poliolo formatosi reagiscono con gruppi epossidici presenti su altre molecole della miscela, risultando così in un'oligomerizzazione del poliolo, con formazione di dimeri, trimeri e tetrameri. Il grado di oligomerizzazione può essere controllato mediante la concentrazione dei catalizzatori e agendo sulla stechiometria di reazione.

1.2.2 Olio di Lino Epossidato (ELO)

L'olio di lino epossidato è un olio vegetale totalmente o parzialmente epossidato. Viene ottenuto dai semi maturi della pianta di lino, per spremitura a freddo a volte seguita da estrazione con solvente, successivamente distillato ed epossidato a seconda delle necessità.

Il termine “epossidato” indica la presenza di un etere ciclico triangolare (chiamato anche *ossirano* o *ossido di alchilene*), in cui un atomo di ossigeno è unito a ciascuno dei due atomi di carbonio che sono già legati l'uno all'altro. L'atomo di ossigeno libero porta due coppie di elettroni non condivisi, una struttura che favorisce la formazione di complessi di coordinazione e la solvatazione di cationi. A causa della forma e delle dimensioni di questo piccolo anello, gli epossidi sono più reattivi rispetto agli eteri, con anello più grande. Gli epossidi subiscono reazioni quali scissione di legame C-O, addizione nucleofila, idrolisi e la riduzione in condizioni blande e più rapidamente di altri eteri.

Il doppio legame carbonio-carbonio dell'acido grasso oleico, linoleico e linolenico presente nel liquido di spremitura dei semi di lino può essere facilmente epossidato per reazione con *perossiacidi* e *dioxirane* o *perossido di idrogeno*, ottenendo così l'ossidazione di un doppio legame olefinico ad una struttura di ossirano.

Industrialmente viene particolarmente controllato l'indice di iodio, il cui valore deve essere inferiore a 6, mentre l'indice di ossigeno ossirano non deve superare il 10%.

A causa della presenza del gruppo epossidico, questi materiali sono utilizzati in gomme, resine epossidiche, vernici e rivestimenti.

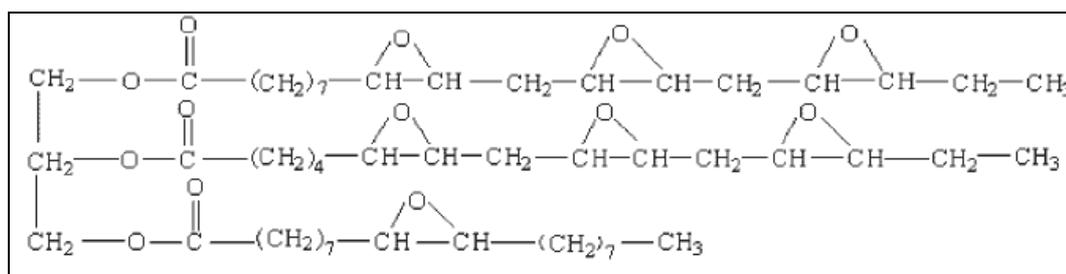


Figura 1.1 – Struttura molecolare dell’Olio di Lino Epossidato (ELO)

Evidenze sperimentali già disponibili in letteratura hanno dimostrato che l’olio di lino epossidato (ELO) può considerarsi una valida alternativa come pre-polimero di nuove resine epossidiche provenienti da fonti rinnovabili e, come tali, ambientalmente sostenibili^[9-10, 22-25].

❖ CAPITOLO 2

Materiali, tecniche di processo e di caratterizzazione – generalità

Sommario

2.1 Componenti: pre-polimero, agente indurente e catalizzatore

2.2 Proprietà termiche della miscela: Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

2.3 Preparazione dei campioni e protocollo di cura in stufa

2.4 Stabilità termica della bioresina: Analisi Termogravimetrica (TGA)

2.5 Proprietà visco-elastiche: Analisi dinamico-meccanica (DMA)

2.6 Proprietà meccaniche

2.6.1 Prove di flessione a tre punti

2.6.2 Prove ad impatto (test di Charpy)

2.7 Test di assorbimento

2.7.1 Immersione in acqua e in toluene

2.7.2 Effetto dell'assorbimento sulle proprietà visco-elastiche: analisi DMA

2.1 Componenti: pre-polimero, agente indurente e catalizzatore

Pre-polimero

Gli olii vegetali epossidati utilizzati in questo lavoro presentano diverse proprietà, a partire dalla diversa percentuale di ossigeni ossirani; provengono da due differenti fornitori ma sono della stessa tipologia, infatti entrambe sono noti con l'acronimo *ELO* (Epoxidized Linseed Oil), ovvero olio di semi di lino epossidato. Si presentano in forma liquida e di colore giallo pallido, dall'odore tipico di un vegetale.

Il primo tipo prende il nome di **PlastHall® ELO**, della *HallStar Company* ($M_w \approx 1000 \frac{g}{mol}$, $EEW = 175.82g$, $O\% = 9.6$, $\rho = 0.95 \frac{g}{cm^3}$) mentre il secondo è denominato **Lankroflex L**, fornito dalla *Akcros Chemicals* ($M_w \approx 1000 \frac{g}{mol}$, $EEW = 180g$, $O\% = 8.9$, $\rho = 1.03 \frac{g}{cm^3}$).

Per quanto riguarda la resina convenzionale, derivata dal petrolio, è stato utilizzato un pre-polimero che si presenta in forma liquida, con una viscosità maggiore degli altri pre-polimeri ed incolore, della serie **Elan-tech®** fornito dalla *ELANTAS Camattini Spa*, denominato **EC01** ($M_w \approx 700 \frac{g}{mol}$, $\rho = 1.15 \frac{g}{cm^3}$), derivante dalla reazione tra bisfenolo A ed epicloridrina.

Agente indurente

Come agente indurente per la reticolazione delle bioresine è stata utilizzata una **Anidride cis-1,2,3,6-tetraidroftalica** [THPA] acquistata presso la *Sigma-Aldrich* ($C_8H_8O_3$, $M_w \approx 152.15 \frac{g}{mol}$, $T_f = 92 \div 103^\circ C$) che si presenta in fase solida, sottoforma di piccole scaglie di colore bianco. Per la resina convenzionale è stato fornito dalla *ELANTAS Camattini Spa* un analogo prodotto, ma allo stato liquido, denominato **W850**.

Catalizzatore

Come catalizzatore di reazione per le due bioresine è stato utilizzato *1-Metilimidazolo* [1MI] acquistato presso la *Sigma-Aldrich* ($C_4H_6N_2$, $M_w \approx 82.10 \frac{g}{mol}$) e si presenta in stato liquido, limpido e incolore. Per la resina convenzionale è stato fornito sempre *1-Metilimidazolo* dalla stessa ditta produttrice, denominato in questo caso **W847**.

Per la miscelazione delle resine sono stati utilizzati una piastra riscaldante dotata di agitatore magnetico della *FALC*, su cui adagiare il becher contenente tutti i componenti, e un'ancoretta magnetica, per effettuare una miscelazione omogenea (figura 2.1).



Figura 2.1 – Sistema utilizzato per la miscelazione delle resine

Nello specifico, per le bioresine è stato utilizzato un rapporto $R=1$ (con $R = \text{equivalenti di anidride/equivalenti di epossido}$)^[6]. Per realizzare il quantitativo desiderato di resina, è stato in primo luogo calcolato il numero di equivalenti dell'eossido:

$$n. \text{ equivalenti eossido} = \text{quantità di resina (g)}/EEW \text{ (g)}$$

Quindi per realizzare il rapporto $R=1$ è stato necessario procedere con il calcolo degli equivalenti di anidride:

$$n. \text{ equivalenti anidride}/n. \text{ equivalenti eossido} = 1$$

e noto il numero di equivalenti di eossido si è ricavato facilmente:

$$n. \text{ equivalenti anidride} = 1 \cdot n. \text{ equivalenti eossido}$$

Infine, riportando tutto in peso, è stato ricavato:

$n. \text{ equivalenti di anidride} \cdot \text{ peso equiv. anidride} (= M_w) = \text{quantità di anidride (g)}$

Alla miscela è stato poi aggiunto l'1% in peso di catalizzatore^[6].

Per quanto riguarda la resina convenzionale il produttore ha fornito, invece, l'indicazione di un rapporto percentuale in peso di 100:90:1-3 rispettivamente di pre-polimero, indurente e catalizzatore.

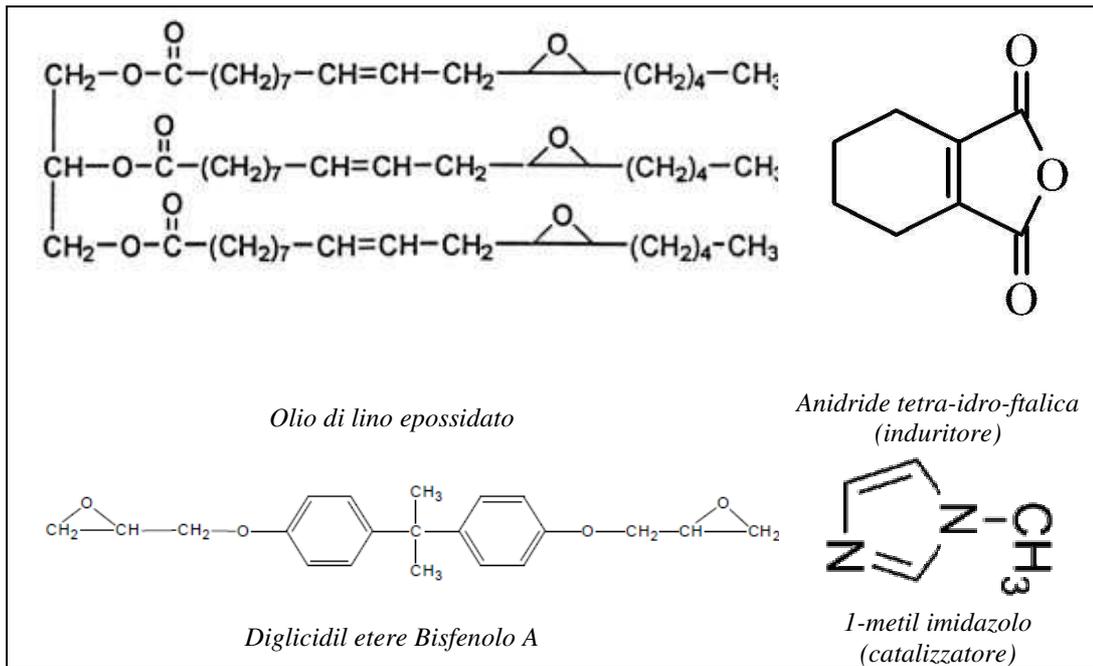


Fig 2.2 Formula di struttura dei costituenti base delle formulazioni epossidiche studiate

2.2 Proprietà termiche della miscela: Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

Per la realizzazione di polimeri termoindurenti, la prima fase, dopo la scelta dell'agente reticolante da unire alla resina, è quella di studiare la cinetica di reazione per stabilire un protocollo di cura mediante i giusti parametri tempo e temperatura.

L'agitazione magnetica di tutti i composti è stata effettuata per quindici minuti, al termine dei quali è stato aggiunto il catalizzatore di reazione, mescolando per ulteriori trenta secondi; quindi, con una resina dall'aspetto ormai omogeneo, si è potuto procedere con lo studio della reazione di cura mediante la calorimetria a scansione differenziale, la tecnica più utilizzata per caratterizzare in maniera quantitativa e qualitativa i parametri termici di un materiale.

La norma ASTM 473-85 definisce l'analisi DSC come *“misurazione della differenza di energia immessa in una sostanza e un materiale di riferimento in funzione della temperatura, mentre la sostanza e il materiale di riferimento stessi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura”*.

È una tecnica di analisi utilizzabile per misurare la temperatura e il flusso di calore associato alle transizioni che avvengono in un campione, le entalpie di fusione, le transizioni vetrose e le cinetiche di cristallizzazione di materiali polimerici. Il principio di base consiste nel ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. In particolare, il funzionamento si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e uno di riferimento, mentre i due sono vincolati ad una temperatura variabile definita da un programma prestabilito. Lo strumento viene predisposto mettendo sugli alloggiamenti due crogioli identici, scelti in modo da resistere alle temperature di prova senza interagire con il campione in esame. Uno dei due crogioli rimarrà vuoto in quanto servirà come riferimento per la misura differenziale.



Figura 2.3 - Particolare della fornace di uno strumento DSC

Quindi si chiude ermeticamente la fornace, in modo da isolare l'ambiente di prova dall'esterno e, una volta inserito il programma termico, all'interno della fornace contenente il materiale da analizzare viene creata un'atmosfera inerte con un flusso continuo ed uniforme di azoto che distribuisce il calore uniformemente tra il campione in esame e quello di riferimento. Durante l'esperimento un sistema di termocoppie raccoglie i dati di temperatura e li invia ad un calcolatore che mediante un apposito software li elabora per generare l'output per l'utente. Il risultante termogramma consente di valutare quindi le proprietà chimico-fisiche dei materiali quali la temperatura di transizione vetrosa, la temperatura e il calore latente di fusione, il grado di cristallinità ed altre ancora.

Lo strumento utilizzato durante l'attività di ricerca è un modello *DSC Q20* della *TA Instruments*.



Figura 2.4 - DSC Q20 TA Instruments

Lo studio termico della reazione di reticolazione condotto mediante scansioni al DSC permette di stabilire soprattutto il grado di conversione α , fondamentale quando si vuole ottimizzare il processo di cura.

Nel presente lavoro, lo studio del comportamento termico in scansione di temperatura è stato condotto solo in maniera qualitativa, con lo scopo di acquisire la temperatura del picco massimo di cura e l'entità del flusso termico della reazione di reticolazione avvenuta.

2.3 Preparazione dei campioni e protocollo di cura in stufa

Per la preparazione di campioni da utilizzare nelle varie tipologie di analisi da svolgere, è stato fabbricato un apposito stampo in teflon, recante dieci cavità rettangolari di dimensioni 100x10x2 mm in cui versare la resina termoindurente appena ottenuta e pronta per il processo di reticolazione.



Figura 2.5 - Stampo in teflon

Dopo la prima parte di processo, la fase di reticolazione è stata continuata in stufa, riscaldando gradualmente, e per tempi stabiliti, il polimero versato nello stampo, fino a raggiungere la temperatura di picco massimo di cura, mantenuta quindi fino a fine processo.

Al termine della fase di reticolazione, i provini sono stati lasciati a raffreddare fino a temperatura ambiente ancora nello stampo, per evitare fastidiosi ritiri di materiale e la creazione di eventuali sollecitazioni interne allo stesso; quindi, in alcuni casi, sono stati levigati in superficie per eliminare l'eccesso di resina e poi tagliati nel senso della lunghezza per ottenere le dimensioni necessarie ad eseguire le varie tipologie di prova.

2.4 Stabilità termica della bioresina – Analisi Termogravimetrica (TGA)

Un ulteriore tipo di analisi termica utilizzato in questo studio, e più in generale per l'analisi di materiali polimerici e loro compositi, è l'analisi termogravimetrica (TGA), la quale permette di monitorare la variazione di massa di un campione sottoposto ad incremento di temperatura mediante un programma controllato, in atmosfera anch'essa controllata, di aria o di azoto.

Questo tipo di analisi può essere eseguita in maniera isoterma o in scansione di temperatura. Nel presente lavoro sono state eseguite delle scansioni in temperatura, in maniera tale da individuare la funzione di perdita in peso con la temperatura stessa, o il tempo, e di ricavare la stabilità termica del campione in esame. Le moderne tecnologie consentono di utilizzare un ampio campo di velocità di riscaldamento, così da conoscere in maniera dettagliata il comportamento dei composti analizzati e ottenere misure precise relativamente alla degradazione degli stessi.

Le misure termogravimetriche sono state eseguite al fine di conoscere la stabilità termica delle resine analizzate e tutti i parametri caratteristici di prova. Lo strumento utilizzato nel presente lavoro è un modello *TGA Q5000* della *TA Instruments*



Figura 2.6 - TGA Q5000 TA Instruments

2.5 Proprietà visco-elastiche – Analisi dinamico-meccanica (DMA)

E' difficile classificare i polimeri come materiali solidi o fluidi viscosi, poichè le loro proprietà meccaniche dipendono molto dalle condizioni di test. Un polimero può mostrare tutte le caratteristiche di un solido vetroso, di una gomma elastica o di un fluido viscoso, a seconda della temperatura e della scala temporale della misura. I polimeri sono usualmente descritti come materiali *viscoelastici*, un termine generico che enfatizza la loro posizione intermedia tra solidi elastici e liquidi viscosi. La viscoelasticità dei polimeri è senz'altro una delle proprietà con cui si manifestano palesemente la complessità e peculiarità di tali materiali.

A basse temperature, o ad alte frequenze di misura, un polimero può essere vetroso, con modulo di Young di $10^9 - 10^{10} \text{ N/m}^2$, e rompersi o fluire per deformazioni maggiori del 5%.

Ad elevate temperature, o basse frequenze, lo stesso polimero può essere gommoso con modulo di $10^6 - 10^7 \text{ N/m}^2$, potendo sopportare grosse estensioni (~100%) senza deformazione permanente.

A temperature ancora più elevate, si presentano deformazioni permanenti sotto carico, ed il polimero si comporta come un liquido molto viscoso.

In un intervallo di frequenza o di temperature intermedi, comunemente chiamato “*range della transizione vetrosa*”, il polimero non si comporta né come gomma né come vetro. Mostra un modulo intermedio, è viscoelastico e può dissipare un considerevole ammontare di energia alla deformazione.

In genere vengono discussi due tipi particolari di materiali ideali: il solido elastico ed il liquido viscoso. Il solido elastico ha una forma ben definita ed è deformato dalle forze esterne a una nuova forma di equilibrio. Alla rimozione della forza, esso ritorna esattamente alla forma originaria. Il solido immagazzina tutta l'energia che ottiene dal lavoro fatto dalle forze esterne durante la deformazione. Tale energia è poi disponibile per riportare il solido alla forma originaria, una volta rimosse le forze esterne.

Un fluido viscoso, d'altra parte, non ha una forma definita e fluisce irreversibilmente sotto l'azione di forze esterne. È convenzione, nelle analisi meccaniche, usare piuttosto che forza e deformazione, la pressione esercitata sul materiale (denominata *stress* e misurata in *Pascal*) e la deformazione percentuale (denominata *strain* ed *adimensionale*).

Solitamente tali grandezze sono indicate con le lettere σ ed ε rispettivamente. Le particolari condizioni sperimentali (tipo di materiale studiato, apparato sperimentale impiegato nell'indagine) ed i meccanismi di rilassamento che si intende investigare (processi α , β oppure γ) suggeriscono in generale se usare tecniche "impulsate" (esperimenti di *creep* e *stress relaxation*) oppure tecniche dinamiche in regime sinusoidale.

Il *creep* viene condotto applicando istantaneamente uno *stress* costante σ_0 al campione e misurando l'andamento temporale dello *strain* $\varepsilon(t)$ indotto dal rilassamento.

L'esperimento di *stress relaxation* rappresenta la controparte del *creep*; viene realizzato producendo sul materiale una *deformazione* costante e misurando il "rilassamento" dello *stress*.

Il *creep* e lo *stress relaxation* sono metodi convenienti per misurare l'andamento a tempi lunghi, cioè da 10^{-2} a 10^7 s. I metodi dinamici in regime sinusoidale possono estendere le curve di caratterizzazione con misure di alta frequenza fino a 10^9 Hz.

La procedura sperimentale prevede l'applicazione di uno *strain* oscillante con una data pulsazione e la misura simultanea dello *stress*, o viceversa. In condizioni di regime σ ed ε sono sfasati a causa del rilassamento del materiale viscoelastico determinato dal tempo richiesto dalle molecole per riorganizzarsi.

Si può scrivere:

$$\begin{aligned}\varepsilon(t) &= \varepsilon(\omega)e^{i\omega t} \\ \sigma(t) &= \sigma(\omega)e^{i\omega t}\end{aligned}$$

Le misure meccaniche forniscono il valore del modulo complesso $G^*(\omega)$, definito tramite la relazione:

$$\frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon(\omega)} = G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

in cui $G'(\omega)$ prende il nome di *storage modulus* (modulo conservativo) e $G''(\omega)$ è denominato *loss modulus* (modulo dissipativo).

La nomenclatura sottolinea il fatto che G' descrive la capacità del campione ad immagazzinare l'energia elastica in un ciclo, mentre G'' è connesso alla sua capacità di dissiparla.

Si può infatti dimostrare che l'energia dissipata in un ciclo dal materiale è proporzionale a G'' tramite la relazione:

$$\Delta E = \pi e_0^2 G''$$

Il rapporto tra *storage* e *loss modulus* definisce il *damping* :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Valori tipici di G' , G'' e $\tan \delta$ per un polimero sono 10^9 Pa, 10^7 Pa e 10^{-2} rispettivamente.

La trattazione descritta è valida solo se lo *strain* e la sua derivata temporale sono molto piccoli. Solo in questo caso, infatti, la relazione costitutiva che lega *stress* e *strain* come funzioni del tempo è un'equazione differenziale lineare.

La strumentazione utilizzata nel presente lavoro è il modello *Tritec 2000 DMA* della *Triton Technology Ltd.*

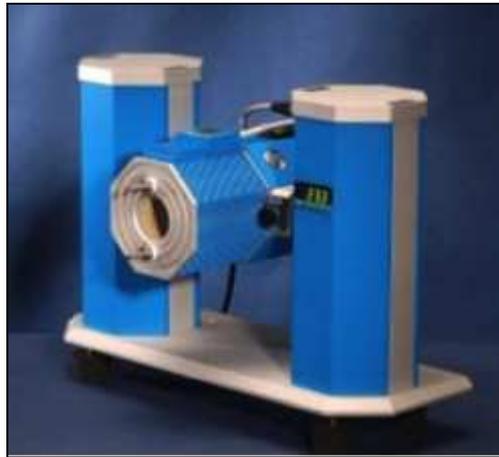


Figura 2.7- DMA Tritec 2000

Tale strumentazione consente la valutazione dei moduli, conservativo e dissipativo, e del fattore $\tan \delta$ caratteristici del materiale in esame, in funzione della temperatura, della frequenza o del tempo.

Il campione viene montato in una camera in condizioni da laboratorio, e può essere analizzato in un intervallo di temperature che va da -150 a 400°C . Molteplici sono quelle che si definiscono *geometrie* e le relative tecniche di analisi di questo strumento; quelle utilizzate in questo lavoro sono il ***single cantilever bending*** e il ***three point bending*** in modalità ***temperature scan***.

La geometria *single cantilever bending* prevede che un provino di forma rettangolare sia fissato tra due *clamps*, di cui quella centrale impone l'oscillazione (in asse alla stessa *clamp*) mentre l'altra resta fissa, e l'impostazione di parametri di prova quali ampiezza di deformazione massima, frequenza di applicazione del

carico, intervallo di temperatura da investigare e velocità di riscaldamento della camera di prova.

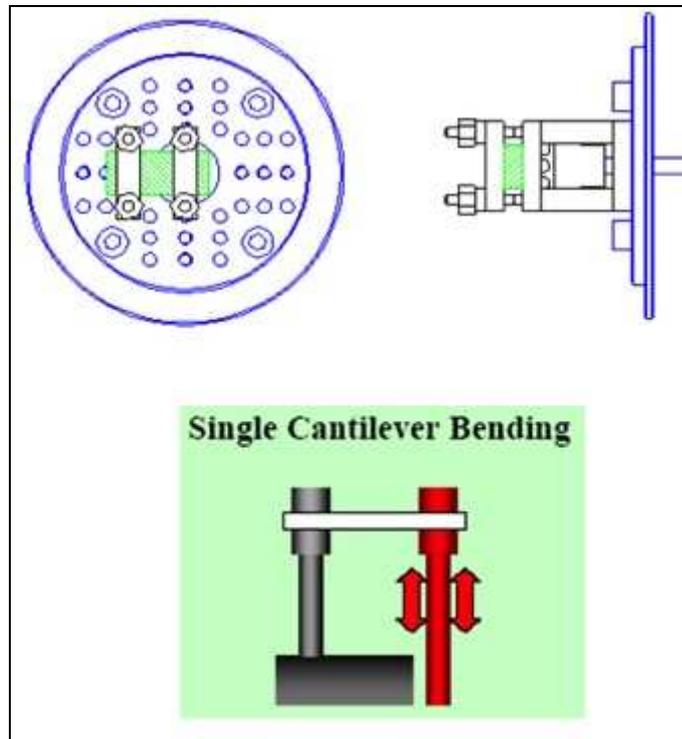


Figura 2.8 - Geometria single cantilever bending per analisi DMA

L'analisi effettuata invece con la geometria *three point bending* prevede sempre l'utilizzo di campioni rettangolari, ma questa volta il provino viene adagiato su due appoggi fissi e la sollecitazione, opportunamente calcolata considerando le dimensioni dei provini in esame, viene imposta da una *clamp*, quella centrale, mobile.

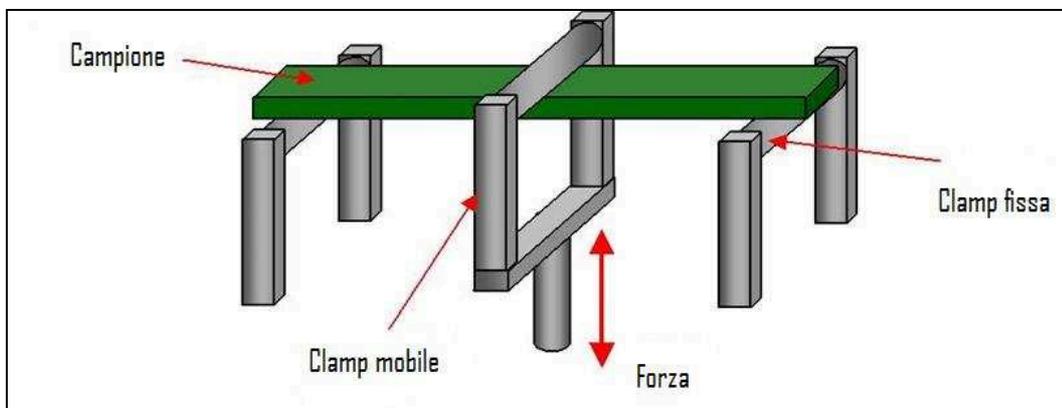


Figura 2.9 - Geometria three point bending per analisi DMA

Nella modalità *temperature scan*, la temperatura è programmata nel campo di analisi di interesse, mentre la frequenza è fissata in genere al valore di 1 Hz e lo stress mantenuto fisso. In questa maniera si studia il comportamento del materiale in funzione della temperatura registrando i cambiamenti dei valori dei moduli e del fattore $\tan \delta$. Questo consente di investigare numerosi meccanismi di rilassamento ed in particolar modo quello della temperatura di transizione vetrosa della fase amorfa tipica dei materiali polimerici.

2.6 Proprietà meccaniche

2.6.1 Prove di flessione a tre punti

Tra le proprietà di interesse tecnologico nello studio dei materiali vi sono quelle meccaniche, che analizzano il comportamento di un materiale soggetto a forze statiche o dinamiche.

Le prove meccaniche possono classificarsi in:

- *Prove convenzionali*
- *Prove simulate o reali*

Le prime non riproducono le condizioni reali di utilizzazione del materiale, ma forniscono una serie di grandezze con le quali è possibile confrontare, catalogare e caratterizzare i vari materiali e dunque devono essere strettamente *normalizzate*.

Le seconde riproducono il più fedelmente possibile le condizioni di esercizio del materiale, e dunque possono essere le più diverse.

A seconda della modalità di applicazione della forza, le prove convenzionali possono essere classificate nella seguente maniera:

- **Prove statiche:** trazione, compressione, flessione, durezza
- **Prove d'urto:** resilienza
- **Prove a carico oscillante:** fatica
- **Prove a carico insistente:** scorrimento a caldo

In particolare la prova di flessione permette di determinare il modulo di Young e stimare la tensione di rottura dei materiali fragili. Tale tensione è indicata come tensione di rottura a flessione σ_{rf} . Quindi i parametri calcolati mediante questo tipo di analisi sono la massima resistenza a flessione σ_f e il modulo a flessione E_f . La prova in questione va eseguita secondo la norma ASTM D790, utilizzando due possibili geometrie:

- *Geometria a tre punti:* il provino viene vincolato nella parte inferiore su due appoggi (coltelli fissi di supporto), posti ad una determinata distanza (span) tra di loro, e sollecitato nella parte centrale da un cuneo che si

sposta con movimento solidale alla traversa mobile della macchina, impostando una predefinita velocità di applicazione del carico.

- *Geometria a quattro punti*: la traversa mobile spinge, in questo caso, due cunei disposti simmetricamente rispetto alla mezzeria del provino.

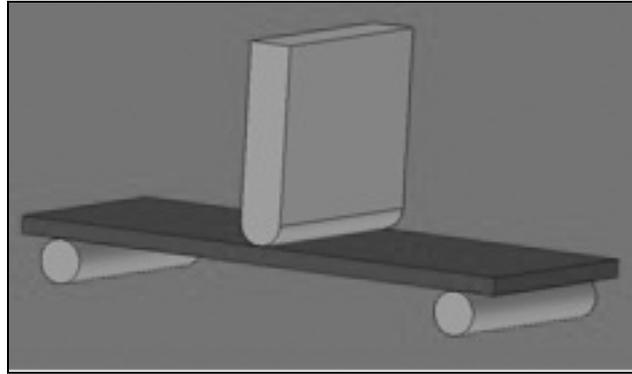


Figura 2.10 - Schema di flessione a tre punti

Nel corso di una prova a flessione si misurano lo spostamento della traversa Y e il carico applicato F . Tale tipo di prova presenta diversi vantaggi, tra cui una elevata semplicità di afferraggio ed esecuzione, una semplice geometria del provino generalmente a sezione rettangolare, spostamenti ampi di misurazione e quindi maggiore precisione.

Inoltre, la prova a flessione risulta poco sensibile per la determinazione dell'inizio dello snervamento mentre è adatta alla caratterizzazione dei materiali fragili con comportamento lineare.

La geometria del provino è descritta dai seguenti parametri:

- l : lunghezza utile, ovvero quella tra gli appoggi (span)
- b : larghezza della sezione
- h : altezza della sezione

La tensione massima agisce in mezzeria sulla superficie del lato teso e nel caso della geometria a tre punti può essere espressa utilizzando la formula di Navier:

$$\sigma = F \left(\frac{3l}{2bh^2} \right)$$

Con l'introduzione di F_r si ottiene la tensione di rottura a flessione del materiale σ_r .

La deformazione massima può essere espressa in funzione dello spostamento della traversa nel modo seguente:

$$\varepsilon = Y \left(\frac{6h}{l^2} \right)$$

Il modulo di Young può essere valutato con una qualsiasi coppia di valori F , Y misurati in campo elastico mediante la seguente relazione:

$$E = \left(\frac{\sigma}{\varepsilon} \right) = (Fl^3) \times (4Ybh^3)$$

Tale equazione può essere riscritta utilizzando la pendenza K della retta $F(K)$ che descrive l'andamento del carico in funzione dello spostamento in campo elastico:

$$K = \frac{F}{Y}$$

Ottenendo quindi

$$E = K \times \left(\frac{l^3}{4bh^3} \right)$$

Relazione che permette di calcolare il modulo elastico nei casi in cui K può essere stimato dai dati sperimentali F-Y nella zona lineare.



Figura 2.11 – Dinamometro Instron 3360

Nel lavoro di tesi sono stati compiuti esperimenti in geometria a tre punti su cinque provini di ogni tipo di materiale realizzato, utilizzando un *dinamometro 3360* della *Instron*, con cella di carico da 5 kN, portando tutti i campioni a rottura e seguendo la normativa ASTM D790.

2.6.2 Prove ad impatto (test di Charpy)

Il metodo comune per la valutazione delle proprietà all'impatto di un materiale composito è la determinazione della resistenza del materiale attraverso la misurazione dell'energia necessaria alla rottura di un provino di geometria particolare.

Le prove ad impatto sono prove di tipo dinamico che permettono di valutare il comportamento di un materiale quando è sottoposto ad uno sforzo improvviso (un carico applicato) per un brevissimo tempo, dell'ordine dei millisecondi.

Esistono diverse tipologie di prove ad impatto, tra cui le principali sono:

- prova *Charpy*
- prova *Izod*

In entrambe i casi, il carico viene applicato mediante un pendolo oscillante; nella prova *Izod* il provino è incastrato da una parte e viene impattato all'estremità libera, mentre nella prova *Charpy*, utilizzata nel presente lavoro, il provino è appoggiato alle estremità e viene impattato nella zona centrale. La resistenza alla frattura è valutata in base all'energia necessaria alla frattura ed è misurata dall'altezza raggiunta dal pendolo dopo la frattura del provino. I risultati ottenuti con le due differenti prove non sono direttamente confrontabili.

In generale la prova *Charpy*, sviluppata per materiali isotropi, può essere usata anche per materiali compositi; questa viene effettuata su provini di forma rettangolare, opportunamente dimensionati, provvisti o meno di intaglio (nel presente lavoro non è previsto), utile a minimizzare l'energia richiesta per l'innesco della rottura.

L'energia totale misurata richiesta per la fratturazione è essenzialmente l'energia di propagazione della frattura. Il test di *Charpy* può fornire informazioni utili solo se strumentato per la registrazione temporale dei carichi durante l'evento di impatto.

L'apparecchiatura utilizzata è un pendolo oscillante *CHARPY 9050* della *Instron-CEAST*, dotato di un sistema di acquisizione dati *DAS4000*.



Figura 2.12 - Pendolo CEAST 9050

Dopo aver misurato le dimensioni (larghezza e spessore) dei provini con un calibro, ciascuno di essi è stato posizionato tra i due sostegni paralleli del pendolo, in modo da risultare come una trave orizzontale appoggiata agli estremi; quindi è stato rilasciato l'impattatore, comandato dall'apposito software collegato alla macchina, che colpendolo nella parte centrale ha determinato la rottura in mezzeria del campione. La mazza risulta dotata di un sensore in grado di rilevare al momento dell'urto la forza necessaria a rompere il provino; inoltre dalla conoscenza della massa del pendolo e dalla differenza di altezza iniziale e finale che il pendolo raggiunge dopo aver rotto il provino, si può valutare l'energia assorbita dal provino stesso prima di rompersi. Tali grandezze vengono acquisite ed elaborate dal software.

2.7 Test di assorbimento

Per valutare l'assorbimento di acqua (polare) e di un composto mediamente apolare, come il toluene, da parte delle resine epossidiche in esame e la relativa influenza sulle proprietà dinamico-meccaniche delle stesse, sono stati condotti dei test di assorbimento, seguendo la norma ASTM D570.

Le misure su campioni di resina sono state effettuate valutando l'aumento di peso di ognuno di essi, e sono state quindi ottenute mediante l'ausilio di una bilancia analitica *METTLER*. I provini ottenuti sono stati sottoposti ad essiccazione preventiva in una stufa per un determinato tempo; dopo ulteriore pesata, sono stati immersi in becher contenenti il liquido indicato per la prova, e successivamente posti sotto cappa d'aspirazione alla temperatura ambiente e in condizioni di laboratorio. L'obiettivo è stato quello di prelevare i provini in tempi stabiliti, asciugare la superficie dei campioni con della carta assorbente e pesarli immediatamente, al fine di valutare che percentuale di liquido sono in grado di assorbire in relazione al tempo di immersione. Dopo ciascuna pesata, i provini sono stati immediatamente riposti nei becher per proseguire il test.



Figura 2.13 - Campioni per prove di assorbimento

Risultato degli esperimenti di assorbimento sono dei grafici sulla variazione di peso percentuale dei campioni in relazione al tempo di immersione nel composto scelto per effettuare la prova.

❖ CAPITOLO 3

Processabilità e reticolazione

Sommario

3.1 Reazioni di cura, agenti indurenti e catalizzatori

3.1.1 Meccanismo della reazione di cura

3.2 Monitoraggio del processo di reticolazione

3.2.1 Analisi termica DSC

3.2.2 Analisi reologica

3.3 Processabilità delle bioresine

3.3.1 Formulazione delle bioresine: pre-polimero, agente indurente e catalizzatore

3.3.2 Analisi termica DSC e analisi reologica: individuazione del protocollo di cura

3.3.3 Stabilità termica: Analisi TGA

3.1 Reazioni di cura, agenti indurenti e catalizzatori

Le resine epossidiche sono un'importante classe di materiali termoindurenti ottenuti per reticolazione di precursori caratterizzati dalla presenza di due o più gruppi epossidi (o ossirani). La maggior parte delle resine epossidiche industriali sono bi- o multifunzionali; quelle monofunzionali sono principalmente utilizzate come diluenti reattivi, modificatori di viscosità e promotori di adesione. La notevole versatilità di questi materiali fa sì che siano impiegati in svariati settori come rivestimenti per metalli, semiconduttori, adesivi, circuiti stampati, compositi strutturali e laminati. Le resine epossidiche sono caratterizzate da un'eccellente resistenza a sforzi meccanici, resistenza chimica alla corrosione e all'umidità e buone proprietà termiche, elettriche e di adesione. Le resine epossidiche commerciali possono essere formate da catene alifatiche, cicloalifatiche o aromatiche e sono disponibili in un ampio intervallo di pesi molecolari. I monomeri maggiormente utilizzati nelle resine epossidiche commerciali sono i derivati del *glicidil-etero bisfenolo A*. I sistemi epossidici altamente reticolati sono molto fragili e spesso vengono modificati con dei rinforzanti per dare resistenza all'impatto. Più del 50% delle resine epossidiche viene utilizzato per rivestimenti protettivi, il resto, invece, viene utilizzato in applicazioni strutturali come i circuiti stampati, laminati, semiconduttori, compositi strutturali e adesivi.

Come accennato, la maggior parte delle resine epossidiche commerciali sono prodotte dalla reazione di condensazione dell'epicloridrina con il bisfenolo-A e vengono spesso definite come resine epossidiche liquide (*LER*). Le *LER* sono utilizzate per rivestimenti, per la formulazione di compositi a causa della loro bassa viscosità e la maggior parte di esse viene utilizzata come materiale di partenza per creare delle resine epossidiche solide con elevato peso molecolare. Le resine epossidiche sono spesso curate con agenti chimici denominati *indurenti*, quali ad esempio le anidridi, le ammine alifatiche e aromatiche, i fenoli e le poliammidi.

Proprio il termine *cura* viene usato per descrivere il processo in cui uno o più reagenti diversi sottoforma di resina polimerica a basso peso molecolare, quindi ad esempio la miscela tra un epossido ed un agente di cura appunto, vengono trasformati in un network densamente reticolato.

L'indurente influenza la viscosità, la reattività della miscela e il tipo di legami che si formano e portano a gradi elevati di reticolazione. Le resine epossidiche contengono due gruppi funzionali chimicamente reattivi: epossidi e idrossidi.

Le reazioni di reticolazione coinvolgono sia i gruppi epossidici sia i gruppi idrossilici secondari e possono essere di tre diversi tipi:

- reazione del gruppo epossido con un reticolante come ammine, anidridi o diacidi carbossilici e poliammido-ammine;
- reazione del gruppo idrossilico con un reticolante come metiloli, fenoli o isocianati;
- reazione di copolimerizzazione con altri monomeri/oligomeri epossidici.

Gli agenti di cura possono essere suddivisi anche a seconda della loro temperatura di attivazione in:

- agenti attivabili a temperatura ambiente, come le ammine alifatiche, le poliammidi e le amido-ammine;
- agenti attivabili sia a temperatura ambiente che ad alte temperature, come BF₃ complesso e gli imidazoli;
- agenti attivabili a temperature elevate, come le anidridi e le ammine aromatiche.

Nel presente lavoro, come già indicato in precedenza, sono stati utilizzati un'anidride come agente indurente e un imidazolo come catalizzatore di reazione. In particolare, negli ultimi anni, le anidridi hanno sostituito con successo molte ammine aromatiche e alifatiche tossiche nella preparazione di compositi strutturali.

3.1.1 Meccanismo della reazione di cura

Il meccanismo di reazione delle anidridi è complesso a causa della possibilità di molte reazioni competitive, come l'*esterificazione* e l'*eterificazione*^[7]. Il gruppo idrossilico dell'eossido reagisce con l'anidride per dare un estere in grado di reagire con un altro gruppo epossidico formando un di-estere.

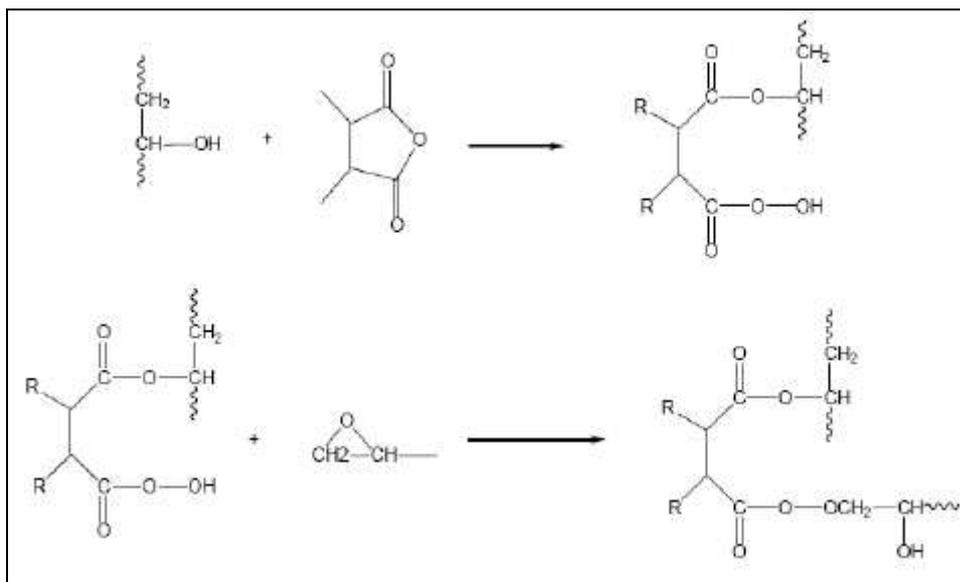


Figura 3.1 - Reazione di esterificazione del gruppo idrossilico con l'anidride

Una reazione competitiva è l'*eterificazione* dell'epossido con il gruppo idrossilico secondario, che si trova lungo la catena o con quello che si forma durante l'*esterificazione*, formando un β -idrossietere.

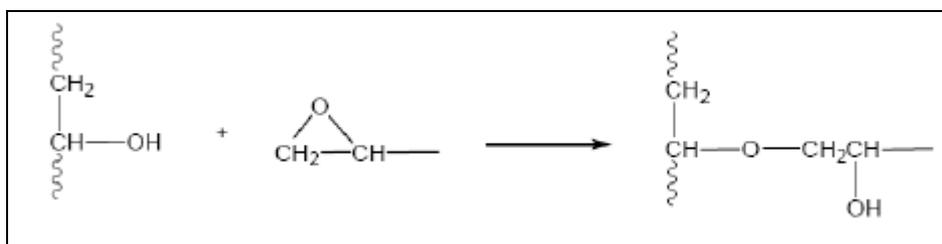


Figura 3.2 - Reazione di eterificazione del gruppo epossido con il gruppo idrossilico

Per catalizzare la reazione tra epossidi e anidridi viene utilizzata una base di Lewis, come un'ammina terziaria, derivati dell'imidazolo e mercaptani. Il meccanismo di reazione^[8] è costituito da uno stadio iniziale in cui il catalizzatore basico reagisce con l'anidride per formare un sale interno. Lo stadio di propagazione di reticolazione consiste nella reazione dell'anione carbossilato con il gruppo epossido per generare un alcossido. L'alcossido può reagire con un'altra anidride dando origine ad un altro carbossilato che è in grado di continuare la reazione di propagazione della reticolazione reagendo con un altro epossido.

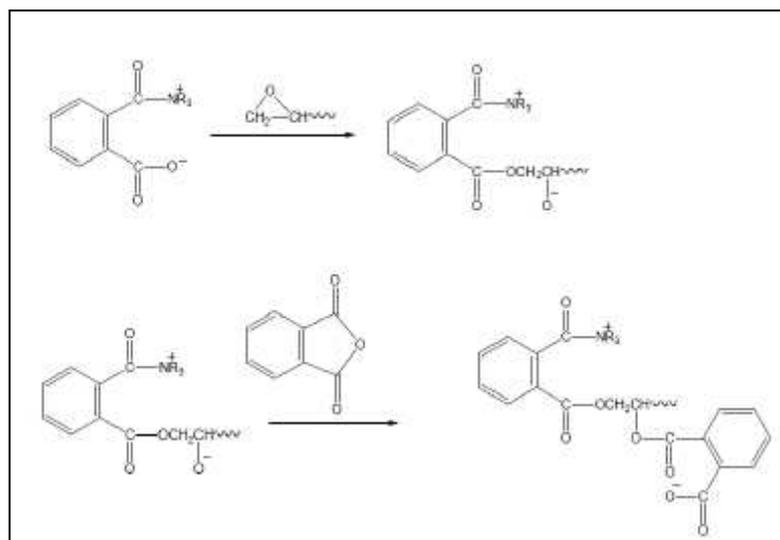


Figura 3.3 - Reazione dell'anione carbossilato con l'epossido

Il risultato finale è la formazione di un poliestere reticolato. In pratica è stato osservato che le proprietà ottimali dei materiali reticolati si ottengono quando vengono utilizzate quantità stechiometriche degli equivalenti di gruppi epossidici e di anidride, in quanto con rapporti stechiometrici anidride/epossidi non corretti si possono generare materiali reticolati con scarse proprietà termo-meccaniche e di adesione.

Diverse anidridi vengono utilizzate come agenti induritori per le resine epossidiche, sia in forma liquida che solida. Quella più usata è l'*anidride ftalica*, la cui reazione con i gruppi epossidici è schematizzata nella figura seguente:

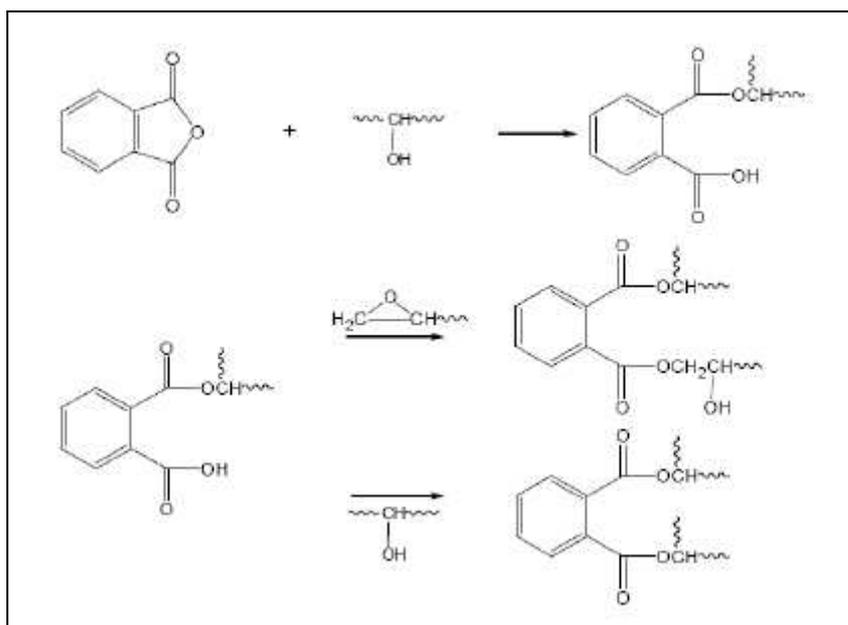


Figura 3.4 - Reazione dell'anidride ftalica con i gruppi epossidici ed idrossido

I sistemi epossidici reticolati con le anidridi esibiscono bassa viscosità e lunga pot life, basso calore di reazione e basso ritiro quando sono curati a temperature elevate. La generazione di quantità di calore relativamente basse, se confrontate con quelle derivanti dalle ammine, rende questi sistemi adatti ad applicazioni industriali in cui è coinvolta la cura di grossi quantitativi di resina epossidica. È necessaria la post-cura per ottenere performances migliori. I sistemi curati con le anidridi mostrano anche eccellenti proprietà termiche, meccaniche ed elettriche e sono usati in applicazioni come il filament winding per produzione di tubi, in compositi polimerici e in applicazioni di casting ed incapsulamento elettrico. Numerosi sono gli agenti di cura a base di anidridi utilizzati per la polimerizzazione degli epossidi, ma i più utilizzati sono quelli liquidi per la loro facilità di lavorazione. In figura 3.5 sono riportati alcuni esempi di anidridi commerciali.

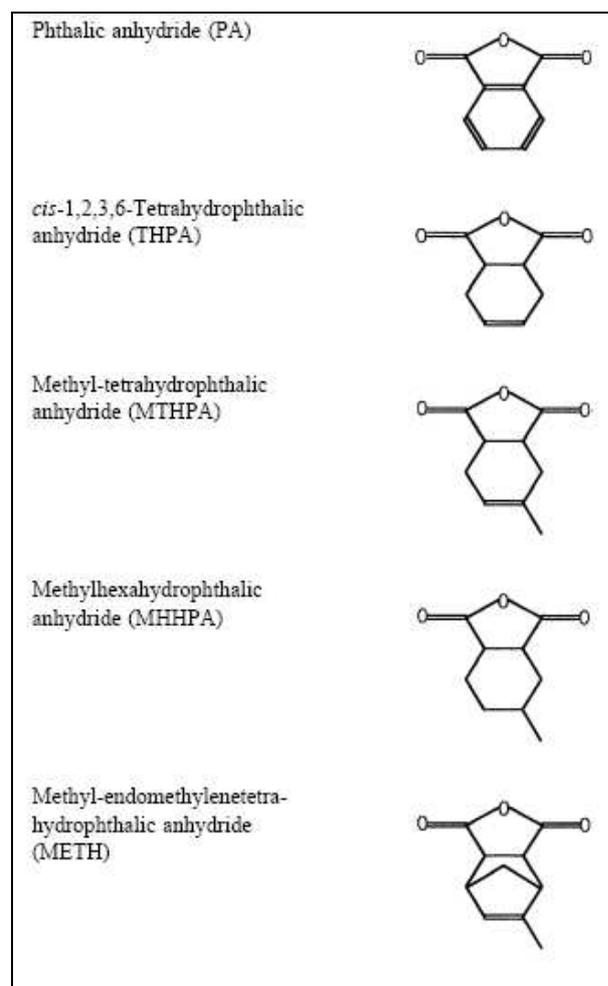


Figura 3.5 - Agenti di cura commerciali a base di anidridi

3.2 Monitoraggio del processo di reticolazione

La conoscenza della storia termica della resina polimerica pura e delle sue proprietà dopo la reticolazione sono necessarie nella caratterizzazione del termoindurente e del relativo eventuale composito da realizzare. L'analisi termica misura variazioni chimiche o fisiche in funzione della temperatura, consentendo di studiare proprietà fondamentali della resina quali il punto di gelo, la temperatura di transizione vetrosa, le cinetiche di cura, la stabilità termica del polimero e tante altre. Tra le tecniche di analisi termica più frequentemente utilizzate per lo studio delle resine termoindurenti, in questo lavoro sono state adottate la calorimetria a scansione differenziale (DSC) e diversi tipi di prove reologiche per individuare il protocollo di cura e monitorare il processo di reticolazione da mettere in atto, e l'analisi termogravimetrica per valutare la stabilità termica delle resine insieme ad altri parametri caratteristici.

3.2.1 Analisi termica DSC

L'analisi DSC viene utilizzata nello studio dei processi di cura poiché attraverso una combinazione di esperimenti dinamici, realizzati in un intervallo di temperatura definito e con velocità di riscaldamento fissata, ed isotermi, ad una temperatura fissata per tempi stabiliti, può fornire informazioni sulla velocità della reazione di reticolazione, sul grado di cura e sul calore specifico interessato nel processo.

Nella figura seguente è mostrato un tipico termogramma ricavato da una scansione dinamica in temperatura per una resina epossidica; il grafico è costituito da due curve, raffiguranti due differenti scansioni dinamiche. La prima curva in blu riporta un picco esotermico corrispondente alla reazione di cura e la seconda in verde, corrispondente ad una seconda scansione sullo stesso materiale, esprime un andamento quasi lineare, segno del completamento della reazione stessa. I punti essenziali da individuare su un simile diagramma sono le temperature alle quali inizia e finisce la trasformazione esotermica, la temperatura del picco esotermico stesso e la variazione di entalpia, indicata dall'area sottesa al picco.

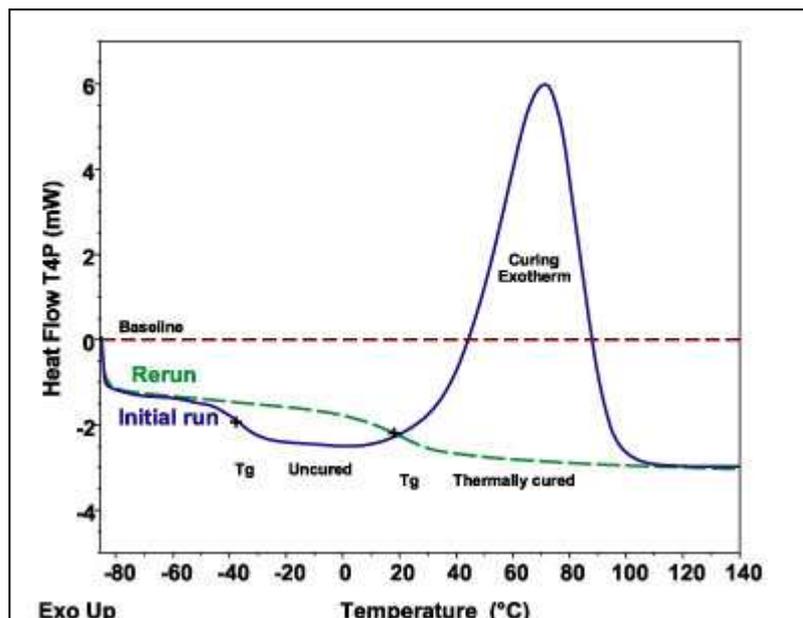


Figura 3.6 - Esempio di termogramma di una resina epossidica

Poiché la reazione di cura della resina termoindurente è accompagnata dalla liberazione di calore, ne consegue che la tecnica DSC è uno strumento eccellente per la determinazione delle condizioni di processo e per poter conferire le caratteristiche desiderate al prodotto finale.

Il grado di cura D_c , o la frazione reagita α , possono essere determinati dal calore totale della reazione di cura ΔH_T e dal calore residuo di reazione ΔH_R del materiale parzialmente reticolato^[6]. Il D_c può essere quindi calcolato da esperimenti in dinamico al DSC mediante la seguente espressione:

$$D_c = \frac{\Delta H_T - \Delta H_R}{\Delta H_T} \cdot 100$$

3.2.2 Analisi reologica

Nel presente lavoro, le analisi reologiche preliminari sono state mirate essenzialmente a determinare la variazione dei tempi di gelificazione delle formulazioni in questione con la temperatura e in condizionamenti isotermi atti a valutarne i relativi tempi di vetrificazione a diverse temperature, selezionate dopo la prima serie di esperimenti. Tutte le prove sono state eseguite con un reometro rotazionale modello AR G2 della TA Instruments.



Figura 3.7 - Reometro AR G2 – TA Instruments

Sono state effettuate prove a stress controllato in *temperature ramp* e in *time sweep*; le prime investigando un preciso intervallo di temperature per verificare il comportamento della resina in termini di viscosità proprio con l'aumentare della temperatura, le seconde per valutare la variazione dello stesso parametro con il tempo, ad una fissata temperatura di prova.

Il diametro dei piatti utilizzati è di 25 mm, e la geometria utilizzata è quella definita piatto-piatto.

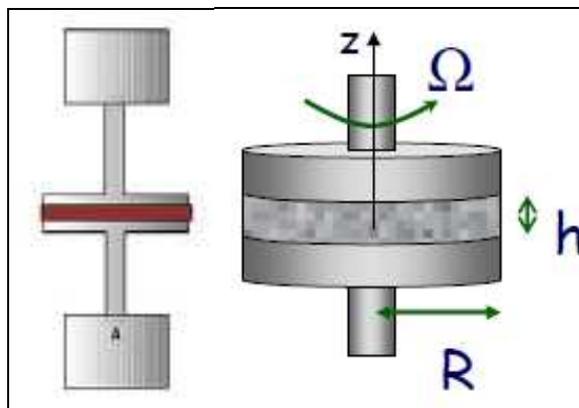


Figura 3.8 – Particolare di geometria piatto-piatto di un reometro rotazionale

3.3 Processabilità delle bioresine

I pre-polimeri commerciali *ELANTAS*, *PlastHall* e *Lankroflex L* sono stati impiegati nella preparazione delle formulazioni stechiometriche con l'anidride *cis-1,2,3,6-tetraidroftalica* [THPA]. Ogni matrice è stata sottoposta ad un opportuno protocollo di cura, identico in tutti e tre i casi, ricavato per le bioresine sulla base delle informazioni fornite dall'analisi termica al DSC e dall'analisi reologica, e trasformata in materiale termoindurente di cui sono state studiate le proprietà finali mediante ulteriori analisi termiche, analisi meccaniche e dinamico-meccaniche.

Nei paragrafi seguenti sono documentate le modalità con cui sono state condotte le sperimentazioni riguardanti la processabilità e l'ottimizzazione del protocollo di cura, corredati anche dai risultati ottenuti in questa prima fase di studio sostanzialmente dall'analisi termica (DSC e TGA) sui termoindurenti realizzati.

3.3.1 Formulazione delle bioresine: pre-polimero, agente indurente e catalizzatore

Le due bioresine, a base *PlastHall* e *Lankroflex L*, unitamente all'anidride *THPA* utilizzata come agente indurente, sono state ottenute rispettando il rapporto $R=1$, con $R = \text{equivalenti di anidride/equivalenti di epossido}$, e l'1% di catalizzatore (*1-Metil-Imidazolo*) [1MI]. Per la resina convenzionale *ELANTAS* il produttore ha fornito, invece, l'indicazione di un rapporto percentuale in peso di 100:90:1 rispettivamente di pre-polimero, indurente e catalizzatore. I componenti sono stati accuratamente miscelati mediante l'utilizzo di una piastra riscaldante fornita di agitatore magnetico, come accennato nel primo paragrafo del secondo capitolo del presente lavoro.

Una volta pesato l'esatto quantitativo di tutti i componenti da utilizzare, per le due bioresine è stato necessario attuare un primo accorgimento sull'agente indurente; poiché quest'ultimo si presentava in forma solida, è stato preventivamente trattato alla temperatura di circa 105°C, appena superiore al proprio intervallo di fusione (97-103°C). Una volta portato allo stato liquido, alla stessa temperatura, è stato aggiunto il pre-polimero e la miscela così composta è stata posta sotto agitazione

magnetica per circa quindici minuti. Prima del termine dell'agitazione, e miscelato per non più di trenta secondi, è stato unito il catalizzatore di reazione; quindi la resina risultava pronta per l'inserimento in stufa ed avviare il processo di cura.

Per quanto riguarda la resina convenzionale, sono stati seguiti gli stessi passaggi per la preparazione della miscela, con l'unica differenza che l'agitazione magnetica è stata eseguita a temperatura ambiente dal momento che nessuno dei componenti si presentava in forma solida.

L'agitazione magnetica, così come quella meccanica, anche a basse velocità, ha lo svantaggio di inglobare nella resina bolle d'aria che spesso restano intrappolate, possono produrre cavità e canali vuoti dopo i trattamenti di cura causando quindi imperfezioni nel materiale termoindurente finale, impedendo quindi una valutazione verosimile delle sue proprietà. Per eliminare queste bolle d'aria si ricorre allo *stripping* della miscela con l'applicazione del vuoto spinto; infatti tale processo è stato messo in atto nel primo passaggio in stufa, con l'attivazione di una pompa da vuoto per un tempo di circa trenta minuti per le bioresine e di circa dieci minuti per la resina convenzionale, alla temperatura di processo, in maniera tale da sfruttare comunque la bassa viscosità delle resine in questa prima fase e favorire il lento defluire delle bolle d'aria verso la superficie libera.

3.3.2 Analisi termica DSC e analisi reologica: individuazione del protocollo di cura

Per ogni formulazione riportata nella tabella 3.1, la reazione di cura è stata studiata al DSC e, per le bioresine, mediante prove reologiche.

<i>Pre-polimero</i>	M_w (g/mol)	<i>EEW</i> (g)	<i>Indurente</i>	M_w (g/mol)	<i>Cat.</i> 1%	<i>Rapp.</i>
<i>ELANTAS</i>	≈700	-	THPA	152.15	1-MI	100:90:1
<i>PlastHall</i>	≈1000	175.82	THPA	152.15	1-MI	R=1
<i>Lankroflex L</i>	≈1000	180	THPA	152.15	1-MI	R=1

Tabella 3.2 - Pre-polimero, agente indurente e catalizzatore: valori caratteristici e rapporto di miscelazione

Ogni termogramma prodotto dalla reazione esotermica di reticolazione durante la scansione dinamica è stato analizzato con appositi software per ricavare la temperatura di inizio trasformazione, la temperatura del picco esotermico e l'entalpia di reazione, calcolata integrando l'area sottesa alla curva tra i due punti di temperatura, iniziale e finale, di trasformazione.

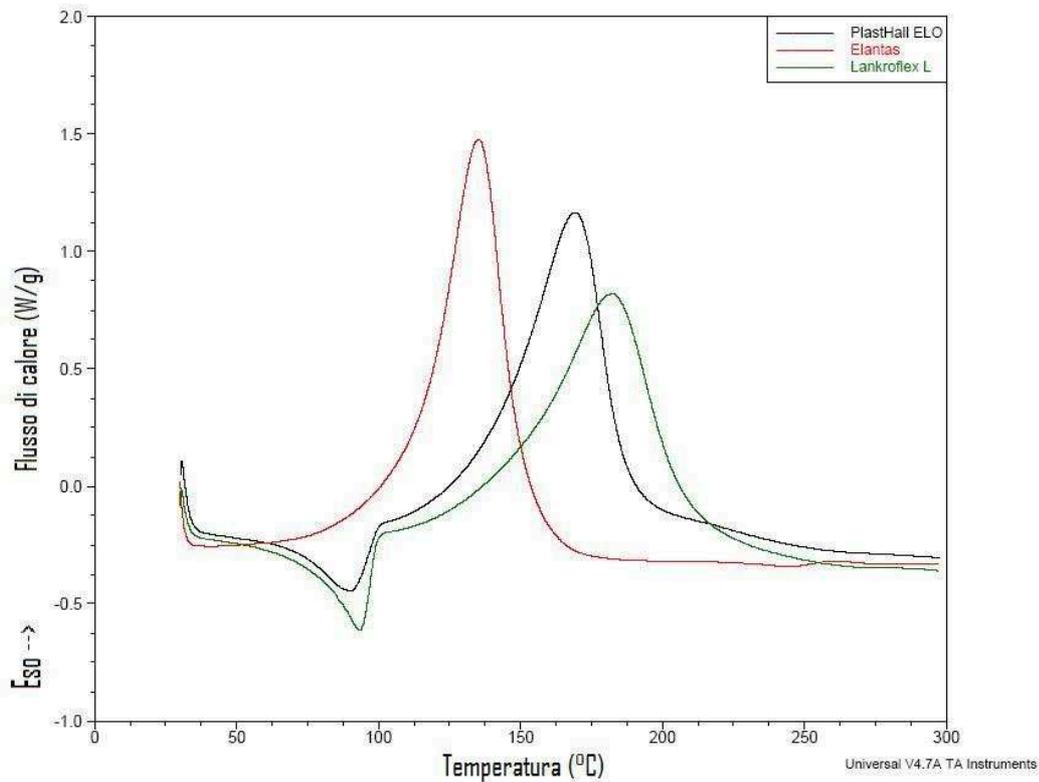


Figura 3.9 – Termogrammi delle scansioni dinamiche delle resine termoindurenti

E' stata eseguita al DSC una scansione nell'intervallo da 25°C a circa 300°C, alla velocità di riscaldamento di 10°C/min. Per le due bioresine, è possibile notare la presenza di un picco endotermico appena prima del picco di reazione, e i due risultano ben separati. Tale picco è da attribuire probabilmente alla fusione di microcristalli di THPA^[9]. I dati in tabella 3.2 mostrano una temperatura di inizio reticolazione più elevata per le due bio-resine, rispetto alla formulazione convenzionale, fattore che può essere relazionata alla maggiore complessità strutturale degli *ELO* rispetto alla *DGEBA*.

<i>Campione</i>	T_{onset} (°C)	T_{picco} (°C)	ΔH (J/g)
<i>ELANTAS</i>	110	135	330
<i>PlastHall</i>	134	169	320
<i>Lankroflex L</i>	140	182	310

Tabella 3.2 - Valori caratteristici delle resine da termogramma DSC

Scansioni successive in riscaldamento non mostrano ulteriori marcate trasformazioni esotermiche dimostrando quindi che la cura è ottimale con il primo ciclo. Inoltre in seconda scansione, non è possibile osservare chiaramente la variazione di calore specifico dovuta alla transizione vetrosa delle bioresine reticolate. Neppure ripetendo cicli di riscaldamento e raffreddamento, per consentire al network termoindurito di rilassare naturalmente, si riesce ad individuare la T_g che quindi è stata determinata mediante analisi dinamico-meccanica.

Ulteriori analisi termiche sui sistemi bio hanno fornito parametri utili ai fini della scelta di un protocollo di cura quanto il più idoneo possibile, che fornisca un grado di reticolazione accettabile e che fosse attuabile in tempi contenuti.

Sono state quindi condotte misure reologiche sui materiali in esame, nelle modalità e con le strumentazioni descritte nel paragrafo precedente.

La prima prova è stata effettuata in modalità *temperature ramp*, nell'intervallo che va da circa 35°C a 250°C, alla velocità di riscaldamento di 5°C/min. L'intento è stato quello di valutare l'andamento della viscosità con la temperatura, fenomeno strettamente correlato al processo di gelificazione della resina, e quindi ricavare informazioni sulle temperature da utilizzare nel protocollo di cura. Nella figura 3.10 è mostrato il grafico della viscosità in funzione della temperatura restituito dalla strumentazione, nell'intervallo di temperature indicato.

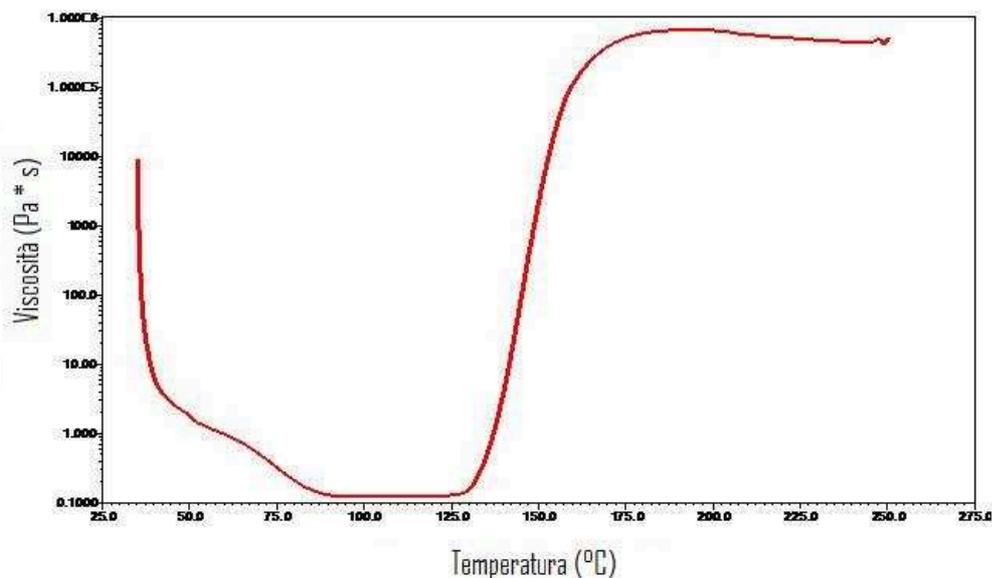


Figura 3.10 – Viscosità in funzione della temperatura per le bioresine epossidiche

Analizzando la curva riportata, come seconda fase di analisi è stato deciso di procedere con delle prove reologiche isoterme, a varie temperature, per giungere alla definizione dei rispettivi tempi di gelificazione della resina. Le temperature a cui sono stati effettuate i test sono 105°C, 115°C e 125°C; il campione di resina è stato inserito tra i piatti del reometro pre-riscaldati alla temperatura di prova, impostata a stress controllato, la quale è stata eseguita nella modalità *time sweep*. I piatti utilizzati sono sempre da 25 mm di diametro, la *frequenza di oscillazione* degli stessi è stata fissata ad 1Hz, la *torque* a 150 $\mu\text{N}\cdot\text{m}$ e il *gap* tra i piatti a 850 μm .

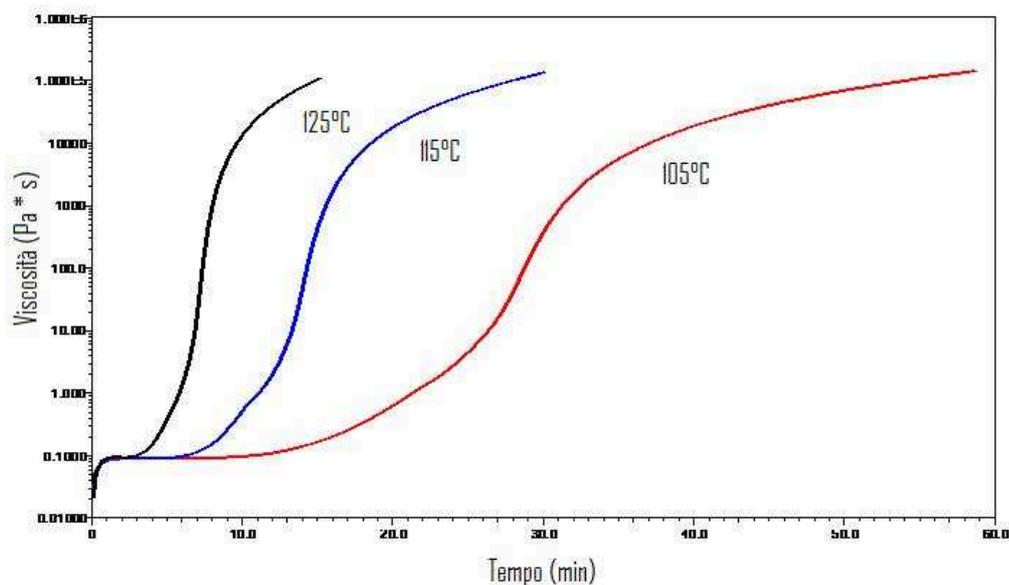


Figura 3.11 – Viscosità in funzione del tempo delle bioresine epossidiche, per tre temperature di prova

In figura 3.11 è mostrato il relativo diagramma della viscosità in funzione del tempo, dal quale è possibile ricavare i valori riportati nella seguente tabella:

<i>T</i> (° C)	<i>t_{gel}</i> (min)
105	32
115	15
125	7

Tabella 3.3 – Variazione del tempo di gelificazione con la temperatura

Su campioni di resina prelevati dopo le prove reologiche, sono state effettuate scansioni DSC in dinamico per valutare il ΔH residuo di reazione e i risultati hanno mostrato un sostanziale avanzamento della reazione di reticolazione. A questo punto, individuate queste tre temperature di processo, si è deciso di impostare una serie di scansioni programmate al DSC, con precise sequenze isoterme e dinamiche; le prime per simulare un processo di reticolazione in stufa, le seconde per valutare lo stato di avanzamento della reazione misurando l'eventuale area sottesa al picco esotermico.

Di seguito sono riportati quattro programmi di scansioni effettuate al DSC, sovrastimando i tempi di processo restituiti dall'analisi reologica. In dettaglio, è stato variato il tempo della scansione isoterma alla temperatura intermedia di 115°C, prima di effettuare un trattamento di post-cura in stufa alla temperatura più alta di 125°C.

Programma1:

- Scansione isoterma $T=105^{\circ}\text{C}$ - $t=50$ min
- Scansione isoterma $T=115^{\circ}\text{C}$ - $t=30$ min
- Scansione dinamica $T=115^{\circ}\text{C} \rightarrow T=25^{\circ}\text{C}$ a $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Scansione isoterma $T=25^{\circ}\text{C}$ - $t=5$ min
- Scansione dinamica $T=25^{\circ}\text{C} \rightarrow T=250^{\circ}\text{C}$ a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (grafico 3.12)

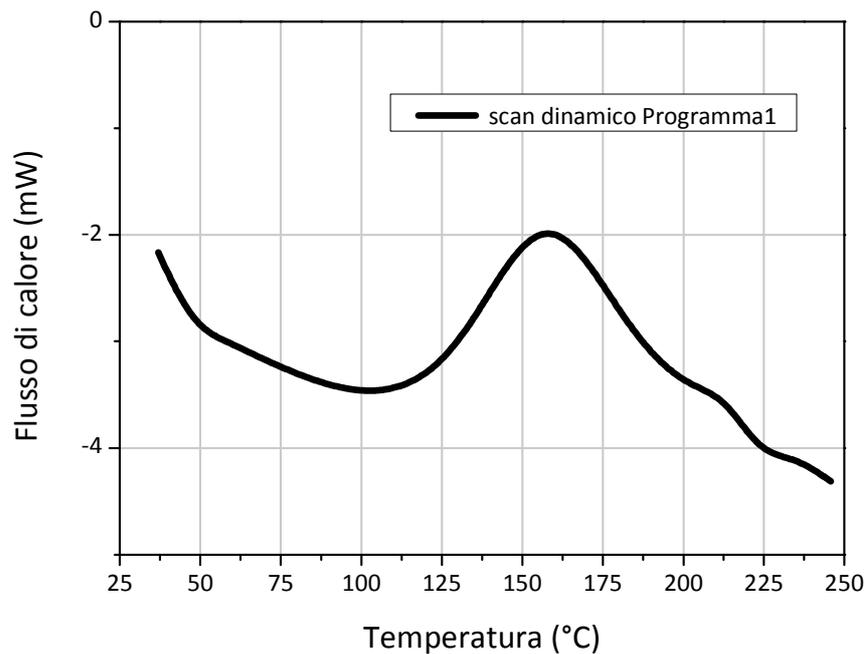


Figura 3.12 – Termogramma dell'ultima scansione dinamica del programma1

Programma2:

- Scansione isoterma $T=105^{\circ}\text{C}$ - $t=50$ min
- Scansione isoterma $T=115^{\circ}\text{C}$ - $t=1$ ora
- Scansione dinamica $T=115^{\circ}\text{C} \rightarrow T=25^{\circ}\text{C}$ a $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Scansione isoterma $T=25^{\circ}\text{C}$ - $t=5$ min
- Scansione dinamica $T=25^{\circ}\text{C} \rightarrow T=250^{\circ}\text{C}$ a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (grafico 3.13)

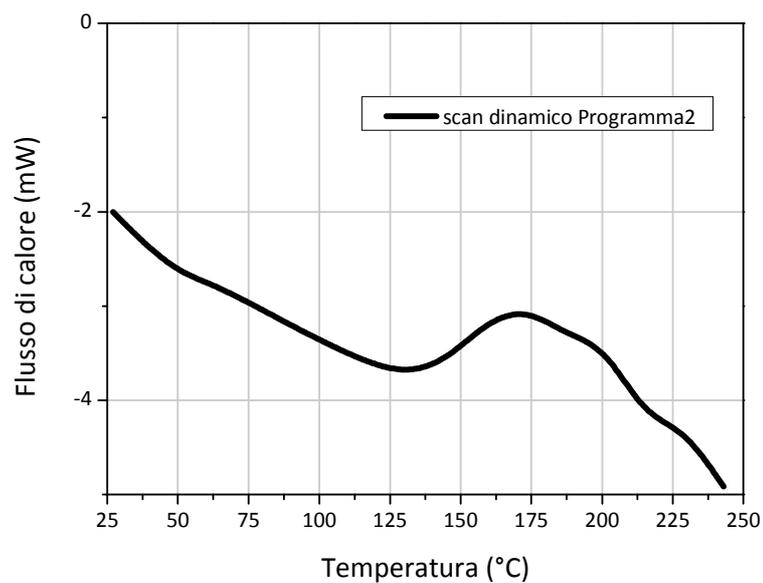


Figura 3.13 – Termogramma dell'ultima scansione dinamica del programma2

Programma3:

- Scansione isoterma $T=105^{\circ}\text{C}$ - $t=50$ min
- Scansione isoterma $T=115^{\circ}\text{C}$ - $t=1$ ora e 30 min
- Scansione dinamica $T=115^{\circ}\text{C} \rightarrow T=25^{\circ}\text{C}$ a $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Scansione isoterma $T=25^{\circ}\text{C}$ - $t=5$ min
- Scansione dinamica $T=25^{\circ}\text{C} \rightarrow T=250^{\circ}\text{C}$ a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (grafico 3.14)

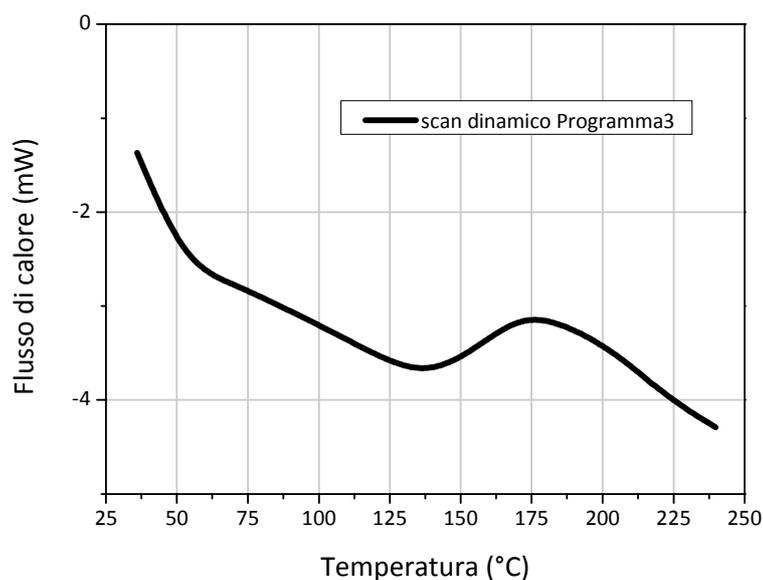


Figura 3.14 – Termogramma dell'ultima scansione dinamica del programma3

Programma4:

- Scansione isoterma T=105°C - t=50 min
- Scansione isoterma T=115°C - t=2 ore
- Scansione dinamica T=115°C → T=25°C a 50°C/min
- Scansione isoterma T=25°C - t=5 min
- Scansione dinamica T=25°C → T=250°C a 10°C/min (grafico 3.15)

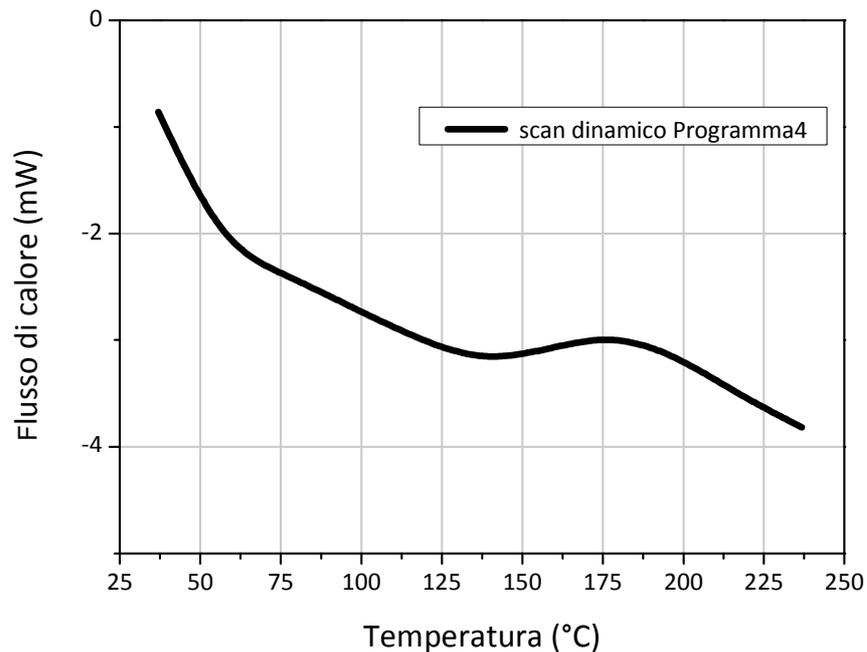


Figura 3.15 – Termogramma dell'ultima scansione dinamica del programma4

Nella tabella seguente sono riportati i valori caratteristici di tutte le scansioni dinamiche effettuate; i valori di ΔH residuo tendono a diminuire con l'aumentare del tempo di scansione isoterma alla temperatura di 115°C. È stato interessante notare che i valori di entalpia di reazione residua dopo i programmi 3 e 4 sono risultati del tutto simili, quindi la logica conseguenza è stata quella di fermarsi al programma 3 per la fase di cura, salvo poi procedere con la fase di post-cura.

<i>SCAN DINAMICO</i>	<i>T_{picco} (°C)</i>	<i>T_{onset} (°C)</i>	<i>ΔH (J/g)</i>
<i>Programma1</i>	157.91	122.44	36.91
<i>Programma2</i>	170.52	141.95	11.09
<i>Programma3</i>	173.85	147.41	9.64
<i>Programma4</i>	180.19	147.84	9.54

Tabella 3.4 – Valori caratteristici dell'ultima scansione dinamica DSC dei programmi 1-4

Quindi si è deciso di passare ad effettuare la cura in stufa convenzionale, utilizzando i parametri forniti dalle ultime analisi DSC presentate. Nello specifico, è stato inserito in stufa convenzionale un *batch* di resina processato alle temperature di 105, 115 e 125°C. In corrispondenza di tempi stabiliti sono stati effettuati dei prelievi di materiale da analizzare mediante analisi DSC per verificare lo stato di avanzamento del processo di cura. I termogrammi in figura 3.16 mostrano le curve restituite da scansioni dinamiche effettuate a valle dei vari prelievi.

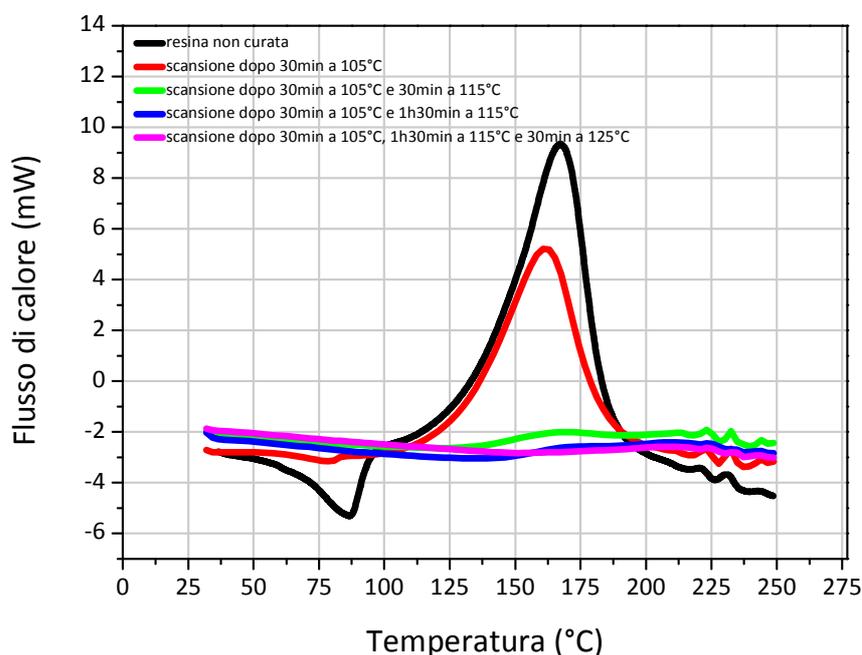


Figura 3.16 – Studio dell'avanzamento del processo di reticolazione in stufa – termogrammi DSC dopo prelievi di materiale

Nella tabella seguente sono mostrati i parametri caratteristici ricavati dal grafico precedente.

CAMPIONE	T _{picco} (°C)	T _{onset} (°C)	ΔH (J/g)
Resina non curata	167.45	137.73	283.02
105°C - 30min	161.58	127.04	187.86
105°C - 30min/115°C - 30min	165.07	139.32	7.66
105°C - 30min/115°C - 1h30min	169.71	142.15	2.83
105°C - 30min/115°C - 1h30min/125°C - 30min	-	-	-

Tabella 3.5 – Parametri caratteristici delle scansioni dinamiche DSC dopo prelievi di materiale da stufa convenzionale

In questa fase, si è giunti quindi alla definizione di un protocollo di cura della durata complessiva di due ore e trenta minuti; sostanzialmente la resina, avvenuta la fase di miscelazione di tutti i componenti, è stata inserita in stufa per la prima fase di processo della durata di trenta minuti alla temperatura di 105°C, in condizioni di vuoto spinto per consentire la fuoriuscita delle inclusioni d'aria derivanti dalla fase di agitazione magnetica. Successivamente si è proceduto con una fase di un'ora e trenta minuti alla temperatura di 115°C, step essenziale del processo di cura, e poi con una fase di post-cura alla temperatura di 125°C per ulteriori trenta minuti. Al termine del protocollo di cura, applicato in maniera identica per tutte le tipologie di resina analizzate nel presente lavoro, per rendere consistente il confronto tra i tre sistemi, si è proceduto al calcolo del grado di cura raggiunto alla fine di tutti i processi. La tabella 3.6 mostra una percentuale di reticolazione, calcolata con la formula precedentemente indicata ad inizio capitolo, che risulta leggermente inferiore (circa 7%) per le due bioresine rispetto a quella raggiunta per la resina epossidica convenzionale, ma comunque superiore al 90%.

<i>Campione</i>	<i>D_c (%)</i>
<i>ELANTAS</i>	99
<i>PlastHall</i>	93
<i>Lankroflex L</i>	92

Tabella 3.6 – Grado di reticolazione per le tre tipologie di resina

3.3.3 Stabilità termica: Analisi TGA

Le prove TGA sono state realizzate su campioni di peso compreso tra 5 e 10mg nell'intervallo di temperatura che va da 40°C a 700°C, ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min, in atmosfera inerte di azoto. Le curve 3.17 e 3.18 inserite di seguito, mostrano che il processo di termo-degradazione delle formulazioni prese in considerazione è molto complesso ed è il risultato di numerosi eventi combinati. L'elaborazione di tali grafici ha consentito di ricavare alcuni parametri caratteristici riassunti nella seguente tabella.

<i>Campione</i>	$T_{d5\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	DTG_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	<i>Residuo</i> (%)
<i>ELANTAS</i>	313	415	3.3
<i>PlastHall</i>	312	362	0.6
<i>Lankroflex L</i>	312	362	0.6

Tabella 3.7 – Parametri caratteristici analisi TGA dei tre tipi di resine

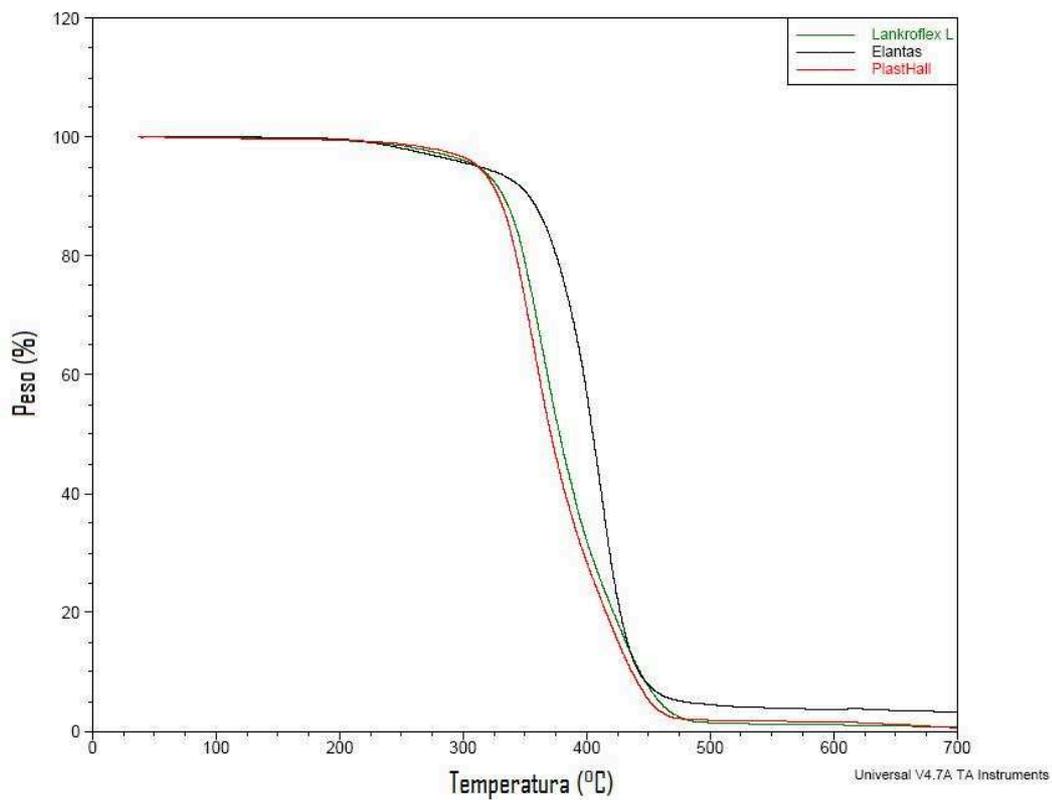


Figura 3.17 – Variazione di peso (%) con la temperatura per le tre resine epossidiche

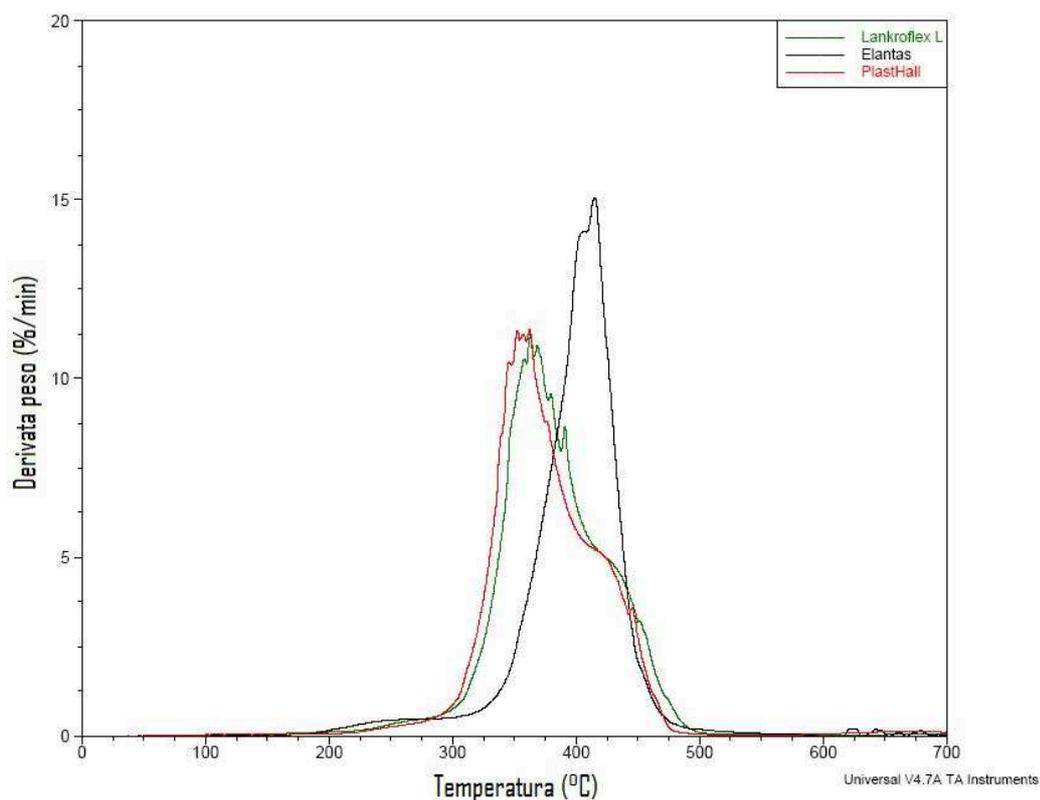


Figura 3.18 – Variazione della derivata del peso (%) rispetto al tempo con la temperatura per le tre resine epossidiche

Questi dati evidenziano che tutte le tipologie di resina studiate presentano pressoché la stessa temperatura di inizio degradazione, tuttavia la stabilità termica delle due bio-resine è inferiore, con valori di massimo del segnale derivativo incentrati a circa 50°C in meno rispetto al caso della resina epossidica convenzionale. Comunque, mentre le due bio-resine degradano completamente a fine prova, la resina convenzionale lascia una quantità di residuo significativa, superiore al 3% in peso di materiale, indice di una minore degradabilità in ambiente termo-ossidativo.

❖ CAPITOLO 4

Proprietà viscoelastiche mediante analisi dinamico-meccanica (DMA)

Sommario

4.1 Analisi dinamico-meccanica: struttura delle resine

4.2 Scansione in temperatura: misure e risultati

4.3 Metodo indiretto di valutazione HDT (Heat Deflection Temperature)

4.1 Analisi dinamico-meccanica: struttura delle resine

La viscoelasticità viene studiata usando l'analisi dinamico-meccanica (DMA), applicando una piccola deformazione oscillatoria sinusoidale e misurando la tensione risultante. A seconda della natura del materiale, si possono avere i seguenti casi:

- i materiali puramente elastici presentano sforzo e deformazione in fase, per cui la risposta al cambiamento di uno di questi parametri influenza in maniera immediata l'altro parametro;
- nei materiali puramente viscosi, la deformazione è ritardata rispetto allo sforzo di 90° .
- i materiali viscoelastici, come i polimeri, mostrano un comportamento intermedio tra il comportamento puramente elastico e quello puramente viscoso, mostrando un valore del ritardo della deformazione rispetto allo sforzo tra 0° e 90° .

Le proprietà viscoelastiche dei polimeri possono, nella pratica, essere opportunamente utilizzate ogni volta che si ha a che fare con l'assorbimento di energia, ad esempio durante oscillazioni forzate imposte alle strutture dalle macchine oppure durante prove d'urto.

Ad esempio, durante i terremoti la capacità di smorzamento delle oscillazioni viene utilizzata ponendo dei blocchi di gomma sotto gli appoggi delle travi portanti dei ponti o sotto i pilastri dei grattacieli costruiti in zone sismiche. Anche nelle costruzioni navali e in quelle automobilistiche la capacità dei polimeri di smorzare il suolo viene ampiamente utilizzata.

Le proprietà dinamico-meccaniche, come accennato, vengono studiate quantitativamente imponendo ad un campione una sollecitazione oscillatoria sinusoidale di frequenza angolare ω , misurando la conseguente deformazione del provino; in un materiale viscoelastico sussiste un angolo δ di ritardo tra sforzo e deformazione, che varia anch'essa in maniera sinusoidale. Questo tipo di misure sono un prezioso strumento di valutazione del comportamento meccanico dei polimeri in relazione alla loro struttura.

Le misure di G' , a diverse frequenze angolari e a diverse temperature, si effettuano usando strumenti specifici che applicano deformazioni assiali sinusoidali e misurano la forza esercitata dal campione, oppure applicano un carico variabile periodicamente e misurano lo spostamento in risposta. Nel caso dei polimeri amorfi, il modulo G' è elevato alle alte frequenze (il polimero tende a comportarsi come un vetro e raggiunge valori dell'ordine di 10^9 Pa) mentre è basso alle frequenze molto basse alle quali il polimero si comporta come un elastomero (con valori dell'ordine di $10^5, 10^6$ Pa). G' cambia rapidamente di valore nel campo delle frequenze in cui si verificano i massimi dei fattori $\tan\delta$ e G'' . A valori elevati di G'' o $\tan\delta$ corrispondono elevati valori di energia meccanica dissipata in calore dai moti molecolari.

Con lo studio della dipendenza delle proprietà dinamico-meccaniche dalla frequenza e dalla temperatura è spesso possibile correlare i picchi di $\tan\delta$ e di G'' a particolari moti molecolari. I picchi possono essere considerati come effetti della risonanza che si verifica tra la frequenza propria di un certo moto molecolare, che è spontaneamente attivo alla temperatura di misura, e la frequenza della sollecitazione esterna imposta. I picchi di risonanza sono particolarmente evidenti alla temperatura di transizione vetrosa T_g , quando diventa possibile, facendo salire la temperatura, il moto cooperativo rotazionale di tratti di catena lunghi diverse unità monomeriche, a causa dell'alto volume libero che è disponibile proprio alla T_g . Se, giunti alla T_g con una certa frequenza, si alza la frequenza di prova, non si dà più il tempo ai tratti di catena di muoversi seguendo il campo di forze applicato e il materiale resta nello stato vetroso. Occorrerà alzare la temperatura per abbassare il tempo di rilassamento della catena e renderlo così confrontabile con il periodo T della frequenza imposta. Questo spiega perché la T_g dipende dalla frequenza e si sposta verso le alte temperature all'aumentare della frequenza.

Le misure dinamico-meccaniche sono sensibili anche a moti molecolari diversi da quelli che si verificano alla T_g : si tratta in genere di rotazioni di gruppi laterali o di tratti corti di catena, transizioni che vengono dette *secondarie*. Le transizioni sono di solito indicate con i simboli α , β , γ , δ procedendo dalle alte verso le basse temperature. In genere nei polimeri amorfi la transizione α corrisponde alla T_g , mentre nei polimeri cristallini non è detto che sia così.

4.2 Scansione in temperatura: misure e risultati

Le proprietà dinamico-meccaniche sono importanti per svariate applicazioni ingegneristiche: in particolare, la temperatura di transizione vetrosa T_g può rappresentare un limite superiore di temperatura di utilizzo in alcuni settori. Il comportamento dei moduli viscoelastici, conservativo e dissipativo, in corrispondenza di specifiche temperature e frequenze è rilevante per applicazioni dove il materiale è sottoposto ad oscillazioni o vibrazioni prodotte dal suono, da agenti atmosferici o da stress meccanici. In questo studio si è voluto fare un approfondimento delle proprietà viscoelastiche dei materiali realizzati sfruttando una strumentazione in grado di effettuare un'analisi dinamico-meccanica in un intervallo di temperature compreso tra circa -150°C e 400°C , per frequenze di applicazione del carico che vanno da 0.001 Hz a 300 Hz . La geometria scelta per effettuare le prove è del tipo *single cantilever*, che prevede lo studio di un campione modellato a forma di asticella fissato su due clamps, una mobile centrale che impone l'oscillazione e l'altra fissa (figura 4.1).

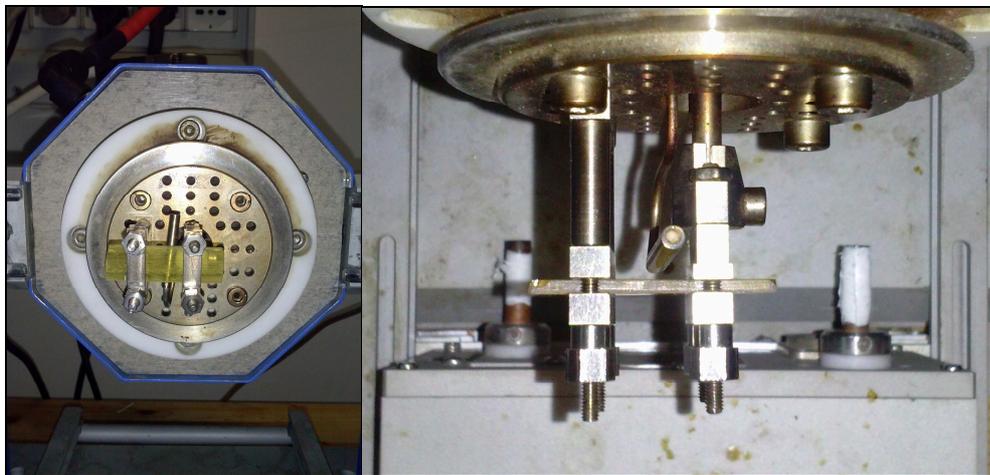


Figura 4.1 - Analisi DMA - Geometria single cantilever bending

La modalità di prova utilizzata è la *single-frequency in temperature scan*; in questo modo si effettuano prove ad ampiezza costante rilevando gli andamenti dei parametri dinamico-meccanici in funzione del tempo, della frequenza e della temperatura. Sono state effettuate scansioni in temperatura ad una singola frequenza fissata (1 Hz), nell'intervallo che va da circa -120°C a 250°C , con una velocità di riscaldamento di $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. L'ampiezza di deformazione, fissata in 0.02 mm , è stata scelta in maniera tale da avere un segnale apprezzabile di forza statica

e dinamica, in modo che questi valori, in tutto l'intervallo di temperature di prova, non eccedessero il limite della deformazione elastica lineare.

Nel presente lavoro, l'analisi dinamico-meccanica è stata eseguita per studiare, sia nello stato vetroso che nello stato gommoso, il comportamento delle resine reticolate secondo il protocollo di cura descritto nel terzo capitolo, dal momento che le proprietà dinamico-meccaniche e meccaniche dipendono fortemente dalla morfologia e dal grado di reticolazione del network polimerico realizzato.

I provini sono stati preparati mescolando i vari componenti nei rapporti indicati in tabella 3.1; quindi le miscele sono state versate nello stampo preformato in teflon, per poi procedere secondo il protocollo descritto precedentemente in maniera accurata .

Al termine del processo di reticolazione, le resine sono state fatte raffreddare fino a temperatura ambiente e poi estratte dallo stampo sottoforma di barrette delle dimensioni di 100x10x2 mm; da ognuna di esse sono stati ricavati circa tre campioni, opportunamente dimensionati (30x10x2 mm) mediante successivo taglio per ottenere provini da poter inserire agevolmente nella camera di misura dello strumento DMA e consentire l'afferraggio nella geometria di prova prevista (figura 4.2).



Figura 4.2 - Campioni di resina epossidica reticolata - provini per analisi DMA

Di seguito sono riportati i diagrammi caratteristici di prova per le analisi effettuate sui tre sistemi studiati nel presente lavoro. In particolare sono inseriti il modulo conservativo G' e il fattore $\tan \delta$ (G''/G') in funzione della temperatura.

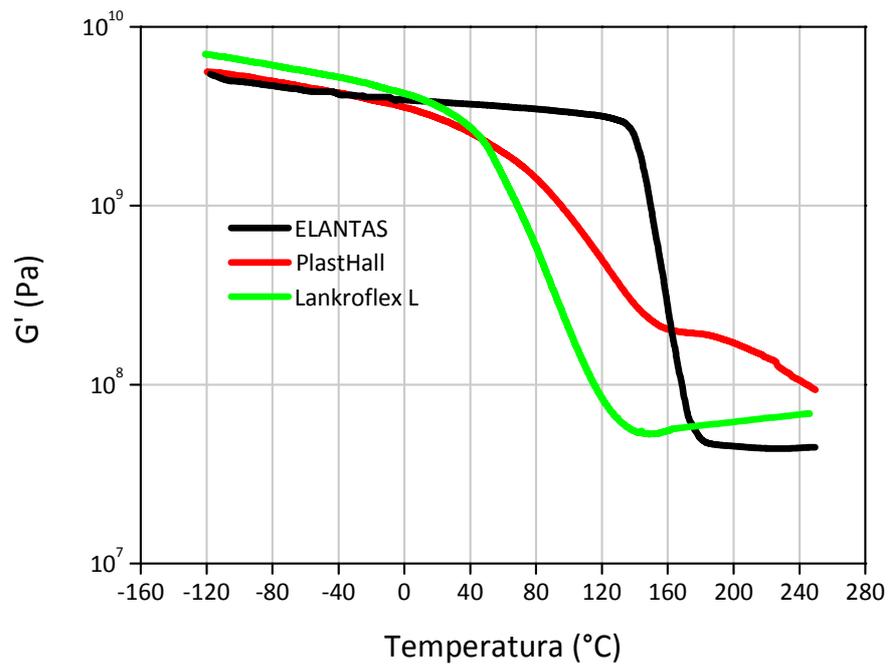


Figura 4.3 - Modulo conservativo vs Temperatura per i tre sistemi epossidici

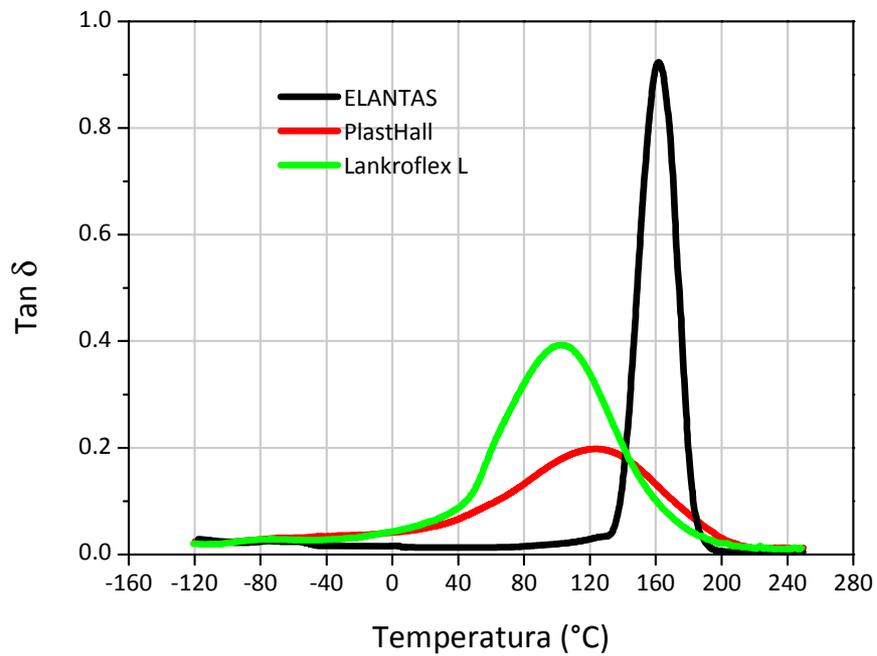


Figura 4.4 – Fattore $\tan \delta$ vs Temperatura per i tre sistemi epossidici

In dettaglio, la figura 4.3 mostra che le tre resine studiate hanno valori di modulo conservativo (G') confrontabili fra loro almeno fino a temperatura ambiente; tuttavia il loro comportamento varia molto all'aumentare della temperatura stessa. Per le due bio-resine, G' inizia a diminuire lentamente con la temperatura già a partire dai 40°C per la *Lankroflex L* e da circa 70°C per la *PlastHall*, rispettivamente. Nel caso della resina tradizionale a base *ELANTAS*, invece, il modulo conservativo resta quasi costante fino a circa 130°C, per poi decadere rapidamente in un ristretto intervallo di temperature.

Corrispondentemente la figura 4.4 mostra un progressivo incremento dei valori di T_g , calcolato come temperatura di picco del fattore $\tan\delta$, delle tre resine in questione, da circa 105°C per la resina a base *Lankroflex L* a circa 125°C per la *PlastHall* fino a circa 160°C per la *ELANTAS*.

Inoltre, è possibile evidenziare che i segnali di dissipazione meccanica rilevati per i tre tipi di resina mostrano caratteristiche geometriche, quali l'intensità e l'ampiezza a mezza altezza (*Full Width at Half Maximun - FWHM*), molto diversi fra loro. In particolare, il segnale è relativamente basso e slargato per le bio-resine rispetto a quello caratteristico della resina convenzionale^[10]. Nello specifico, i valori di *FWHM* passano da circa 80°C per le bio-resine a circa 30°C per il sistema tradizionale. Questo dato, indice di una maggiore disomogeneità reticolare delle bioresine, può essere attribuito all'intrinseca struttura chimica del prepolimero di base *ELO*, ricavato da fonti naturali con molteplici costituenti.

In generale la posizione, l'altezza, e la larghezza del picco corrispondente alla transizione vetrosa (cioè alla T_g) dipendono dalla densità di reticolazione del network^[11-13].

<i>Campione</i>	$T_{\tan\delta_{pk}}$ (°C)	$H_{\tan\delta_{pk}}$	$FWHM_{\tan\delta_{pk}}$ (°C)
<i>ELANTAS</i>	161.6	0.92	26.8
<i>PlastHall</i>	123.7	0.20	108.7
<i>Lankroflex L</i>	103.1	0.39	80.9

Tabella 4.1 – Valori caratteristici del fattore $\tan\delta$ per le tre resine

4.3 Metodo indiretto di valutazione HDT (Heat Deflection Temperature)

Valutazioni indirette di HDT, in accordo con la normativa ASTM E2902, sono state condotte con l'ausilio della stessa strumentazione utilizzata per le analisi DMA, utilizzando in questo caso una geometria *three point*.



Figura 4.5 – Analisi HDT - Geometria three point bending

In questo caso, il campione risulta appoggiato su due coltelli fissi alle due estremità; al centro agisce invece una clamp mobile che sollecita il campione in esame secondo le modalità previste.

La prova consiste nell'applicare uno sforzo pari a 0.455 MPa a campioni che vengono simultaneamente riscaldati ad una velocità di 2°C/min. Il test è stato eseguito dalla temperatura ambiente fino ad una temperatura in corrispondenza della quale è stata registrata una deflessione del campione pari a 0.25 mm, come indicato dalla norma. Questa soglia di temperatura è considerata corrispondente proprio al valore di *HDT*.

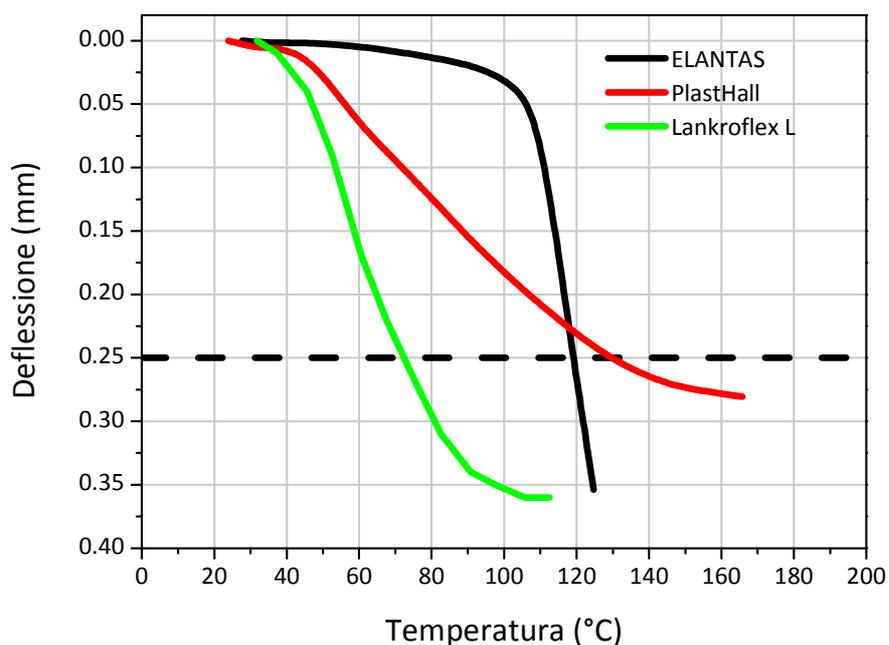


Figura 4.6 - Curve deflessione vs Temperatura per le tre formulazioni epossidiche

La figura 4.6 mostra i tre sistemi in oggetto in termini di curve deflessione-temperatura ricavate dall'analisi per la valutazione del valore *HDT*.

In particolare, risulta che il valore di *HDT* per il sistema tradizionale *ELANTAS* è approssimativamente pari a 120°C, mentre per i sistemi a base di *Lankroflex L* e *PlastHall* risulta inferiore di circa il 37% e superiore del 10%, rispettivamente, come indicato in tabella 4.2.

<i>Campione</i>	<i>HDT</i> (°C)
<i>ELANTAS</i>	≈ 120
<i>PlastHall</i>	≈ 130
<i>Lankroflex L</i>	≈ 70

Tabella 4.2 - Valori di HDT per le tre resine epossidiche

❖ CAPITOLO 5

Prove di assorbimento: immersione in acqua e in toluene

Sommario

5.1 Prove di assorbimento

5.1.1 Immersione in acqua: misure e risultati

5.1.2 Immersione in toluene: misure e risultati

5.2 Analisi DMA: effetto dell'assorbimento sulle proprietà dinamico-meccaniche

5.2.1 Analisi DMA post immersione in acqua: misure e risultati

5.2.2 Analisi DMA post immersione in toluene: misure e risultati

5.1 Prove di assorbimento

Il metodo di prova descritto per l'assorbimento dell'acqua ha due funzioni principali: in primo luogo, come guida alla percentuale di acqua assorbita da un materiale e di conseguenza, nei casi in cui è stata determinata la relazione tra le proprietà elettriche/meccaniche o dimensioni e umidità, come guida agli effetti che l'esposizione all'acqua o all'umidità ha su tali proprietà; in secondo analisi come test di controllo sull'uniformità del prodotto finito. In tale studio ci soffermeremo sulla prima funzione descritta.

La diffusione ideale dei liquidi nei polimeri è funzione della radice quadrata del tempo di immersione e il tempo di saturazione è fortemente dipendente dallo spessore del provino.

Il contenuto di umidità di un materiale plastico è intimamente legato ad alcune proprietà, tra cui la resistenza meccanica. L'effetto su queste proprietà del contenuto di umidità, a causa dell'assorbimento di acqua, dipende in larga parte dal tipo di esposizione (per immersione in acqua o per esposizione ad alta umidità), dalla forma del materiale e dalle proprietà intrinseche del materiale plastico. Con i materiali non omogenei, ad esempio dei moduli laminati, il tasso di assorbimento di acqua può essere ampiamente diversa attraverso ogni bordo e la superficie. Anche per i materiali omogenei, potrebbe essere leggermente maggiore attraverso bordi tagliati che attraverso superfici sagomate. Di conseguenza, i tentativi di mettere in relazione l'assorbimento d'acqua con la superficie deve generalmente essere limitata a materiali strettamente correlati e a campioni di forma simile.

La procedura per la determinazione del tasso relativo di assorbimento di acqua da parte della plastica durante l'immersione è in generale destinata ad essere applicata alla sperimentazione di tutti i tipi di materie plastiche, tra cui cast, prodotti resinosi caldo-modellati, e stampato a freddo, plastiche omogenee e laminati in fogli o di spessore elevato.

5.1.1 Immersione in acqua: misure e risultati

I materiali sono stati preventivamente sottoposti a caratterizzazione termica attraverso DSC, per la valutazione della temperatura di transizione vetrosa T_g

prima dell'assorbimento di acqua e delle loro caratteristiche termiche, sulle quali basarsi per scegliere la temperatura da utilizzare per il processo di essiccazione preventiva in stufa. I provini ottenuti sono stati sottoposti ad essiccazione in una stufa *BINDER*, alla temperatura di $70\pm 3^{\circ}\text{C}$ per un tempo di cinque ore, in maniera tale che qualsiasi traccia di acqua venisse eliminata; dopo essere stati pesati di nuovo, sono stati immersi in becher contenenti acqua bi-distillata e successivamente inseriti ancora in stufa ad una temperatura di $25\pm 3^{\circ}\text{C}$, in accordo con la normativa ASTM D570, per iniziare la prova di assorbimento.

Le misure sui campioni delle diverse tipologie di resina sono state ottenute mediante l'ausilio di una bilancia analitica della *METTLER*, in grado di pesare fino a 0,0001 g.



Figura 5.1 – Bilancia analitica METTLER e stufa BINDER

L'obiettivo è stato quello di prelevare i provini dall'acqua bi-distillata ad intervalli di tempi stabiliti, dopo 24, 48, 96, 162, 186 e 258 ore, asciugare l'acqua in eccesso con della carta assorbente e pesarli immediatamente, al fine di valutare che percentuale di acqua sono in grado di assorbire in relazione al tempo di immersione. Dopo ciascuna pesata, i provini sono stati immediatamente riposti nei becher all'interno della stufa per proseguire il test.

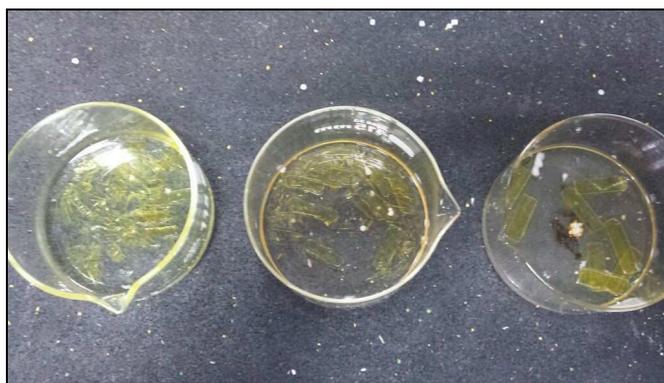


Figura 5.2 – Provini in immersione

Nelle tabelle inserite di seguito viene riportato l'incremento di peso dei provini durante tutte le fasi di assorbimento.

Δ % peso 0-24 ore			
Campione	Peso dopo essiccazione (g)	Peso dopo 24h (g)	Δ%
ELANTAS	0,5909	0,5930	0,36
PLASTHALL	0,7759	0,7811	0,67
LANKROFLEX L	0,4992	0,5033	0,82

Tabella 5.1 – Variazione di peso dopo 24 ore di assorbimento

Dopo 24 ore l'incremento percentuale medio in peso delle resine *ELANTAS* è dello 0.36%, quello delle resine *PlastHall* è dello 0.67% e quello delle *Lankroflex L* dello 0.82%.

A 48 ore dall'inizio della prova, l'assorbimento d'acqua risulta dello 0.13% rispetto alla pesata precedente e dello 0.49% rispetto al peso iniziale per la resina *ELANTAS*, dello 0.26% e dello 0.93% per la resina *PlastHall* e dello 0.32% e del 1.14% per la resina *Lankroflex L* rispettivamente.

Δ % peso 24-48 ore			
Campione	Peso dopo 24h (g)	Peso dopo 48h (g)	Δ%
ELANTAS	0,5930	0,5938	0,13
PLASTHALL	0,7811	0,7831	0,26
LANKROFLEX L	0,5033	0,5049	0,32

Tabella 5.2 - Variazione di peso tra 24-48 ore di assorbimento

Δ % peso 0-48 ore			
Campione	Peso dopo essiccazione (g)	Peso dopo 48h (g)	Δ%
ELANTAS	0,5909	0,5938	0,49
PLASTHALL	0,7759	0,7831	0,93
LANKROFLEX L	0,4992	0,5049	1,14

Tabella 5.3 - Variazione di peso dopo 48 ore di assorbimento

Dopo 96 ore, l'incremento in peso risulta per le resine *ELANTAS* dello 0.08% rispetto alle 48 ore e dello 0.58% rispetto al peso iniziale; per le resine *PlastHall* risulta dello 0.49% e del 1.42% rispettivamente e per le resine *Lankroflex L* dello 0.34% e del 1.48%.

Δ % peso 48-96 ore			
Campione	Peso dopo 48h (g)	Peso dopo 96h (g)	Δ%
ELANTAS	0,5938	0,5943	0,08
PLASTHALL	0,7831	0,7869	0,49
LANKROFLEX L	0,5049	0,5066	0,34

Tabella 5.4 - Variazione di peso tra 48-96 ore di assorbimento

Δ % peso 0-96 ore			
Campione	Peso dopo essiccazione (g)	Peso dopo 96h (g)	Δ%
ELANTAS	0,5909	0,5943	0,58
PLASTHALL	0,7759	0,7869	1,42
LANKROFLEX L	0,4992	0,5066	1,48

Tabella 5.5 - Variazione di peso dopo 96 ore di assorbimento

Dopo 162 ore il peso dei campioni è aumentato dello 0.17% e dello 0.74% per la resina *ELANTAS* rispettivamente rispetto alla pesata precedente e a quella iniziale. Per la resina *PlastHall* dello 0.31% e del 1.73% mentre per la *Lankroflex L* dello 0.14% e del 1.62%. Quindi, relativamente alle due bioresine in esame, rispetto alle misure precedenti si nota una variazione percentuale maggiore per la resina *PlastHall* rispetto alla resina *Lankroflex L*.

Δ % peso 96-162 ore			
Campione	Peso dopo 96h (g)	Peso dopo 162h (g)	Δ%
ELANTAS	0,5943	0,5953	0,17
PLASTHALL	0,7869	0,7893	0,31
LANKROFLEX L	0,5066	0,5073	0,14

Tabella 5.6 - Variazione di peso tra 96-162 ore di assorbimento

Δ % peso 0-162 ore			
Campione	Peso dopo essiccazione (g)	Peso dopo 162h (g)	Δ%
ELANTAS	0,5909	0,5953	0,74
PLASTHALL	0,7759	0,7893	1,73
LANKROFLEX L	0,4992	0,5073	1,62

Tabella 5.7 – Variazione di peso dopo 162 ore di assorbimento

Circa 8 giorni dopo l'inizio della prova, la variazione in peso percentuale della resina *ELANTAS* risulta, rispetto alla precedente misura, dello 0.07% e dello 0.81% rispetto al peso iniziale. Per la resina a base *PlastHall* questi aumenti si quantificano nello 0.06% e nel 1.79% rispettivamente, mentre per la *Lankroflex L* nello 0.04% e nel 1.66%.

Δ % peso 162-186 ore			
Campione	Peso dopo 162h (g)	Peso dopo 186h (g)	Δ%
ELANTAS	0,5953	0,5957	0,07
PLASTHALL	0,7893	0,7898	0,06
LANKROFLEX L	0,5073	0,5075	0,04

Tabella 5.8 – Variazione di peso tra 162-186 ore di assorbimento

Δ % peso 0-186 ore			
Campione	Peso dopo essiccazione (g)	Peso dopo 186h (g)	Δ%
ELANTAS	0,5909	0,5957	0,81
PLASTHALL	0,7759	0,7898	1,79
LANKROFLEX L	0,4992	0,5075	1,66

Tabella 5.9 – Variazione di peso dopo 186 ore di assorbimento

L'ultima misurazione, dopo circa 11 giorni, mostra una variazione di peso della resina convenzionale *ELANTAS* dello 0.03% rispetto alla pesata precedente e dello 0.85% rispetto alla misurazione iniziale. Per la resina *PlastHall* si registra un aumento dello 0.03% rispetto al precedente valore e del 1.82% a fine prova; la resina a base *Lankroflex L* mostra invece un incremento di peso dello 0.02% rispetto alla precedente pesata e del 1.68% al termine della prova di assorbimento. Quindi, in corrispondenza di tale tempo, si è deciso di porre fine al test di assorbimento; dal momento che le percentuali di incremento di peso si sono attestate intorno a valori simili per le ultime misurazioni, a testimonianza del fatto che i campioni sono arrivati a saturazione, è stato possibile realizzare una curva riepilogativa che mostra appunto la variazione percentuale di peso rispetto al tempo di immersione di ogni provino.

Δ % peso 186-258 ore			
Campione	Peso dopo 186h (g)	Peso dopo 258h (g)	Δ%
ELANTAS	0,5957	0,5959	0,03
PLASTHALL	0,7898	0,7900	0,03
LANKROFLEX L	0,5075	0,5076	0,02

Tabella 5.10 – Variazione di peso tra 186-258 ore di assorbimento

Δ % peso 0-258 ore			
Campione	Peso dopo essiccazione (g)	Peso dopo 258h (g)	Δ %
ELANTAS	0,5909	0,5959	0,85
PLASTHALL	0,7759	0,7900	1,82
LANKROFLEX L	0,4992	0,5076	1,68

Tabella 5.11 - Variazione di peso dopo 258 ore di assorbimento

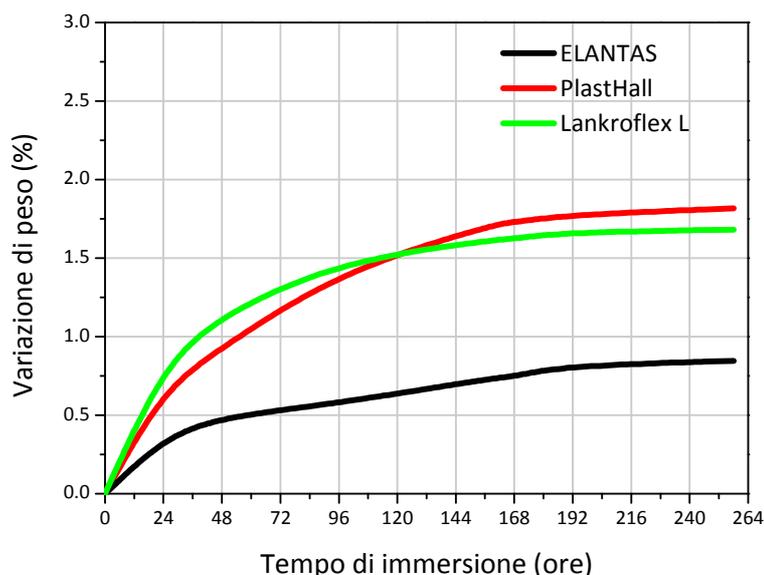


Figura 5.3 – Variazione di peso vs Tempo di immersione in acqua per i tre sistemi epossidici

Come si evince dal grafico precedente, in definitiva la variazione percentuale in peso della resina convenzionale *ELANTAS* si attesta intorno allo 0.8%, quello della resina a base *PlastHall* intorno a circa 1.8% mentre quello della resina *Lankroflex L* a circa 1.7%; questi valori confermano un basso assorbimento d'acqua da parte della resina convenzionale, mentre per le due bioresine risulta un aumento di peso superiore di circa un punto percentuale e valori molto simili, nonostante i tempi di assorbimento risultino comunque differenti. In particolare, la resina a base *Lankroflex L* dopo appena circa 36 ore, risulta aver già raggiunto un aumento di peso dell'1% circa.

5.1.2 Immersione in toluene: misure e risultati

Stesso procedimento è stato adottato per eseguire i test di assorbimento in toluene. Le uniche variazioni consistono nel fatto che le prove sono state eseguite sotto

una idonea cappa d'aspirazione, alla temperatura ambiente e in condizioni di laboratorio e che l'ultima misurazione è stata effettuata dopo ben 306 ore, circa 13 giorni dall'inizio della prova.

Dopo essiccazione preventiva in stufa, i provini hanno restituito tali risultati:

Δ % peso 0-24 ore			
Campione	Peso dopo essiccazione (g)	Peso dopo 24h (g)	Δ%
ELANTAS	0.7957	0.7962	0.06
PLASTHALL	0.6313	0.6717	6.4
LANKROFLEX L	0.5580	0.6130	9.9

Tabella 5.12 – Variazione di peso dopo 24 ore di assorbimento

Dopo un giorno di immersione, la resina *ELANTAS* risulta aver aumentato il proprio peso dello 0.06%; la bioresina a base *PlastHall* mostra un incremento di peso del 6.4% e la resina *Lankroflex L* del 9.9%, aumenti già considerevoli visto il breve intervallo di tempo trascorso.

Δ % peso 24-48 ore			
Campione	Peso dopo 24h (g)	Peso dopo 48h (g)	Δ%
ELANTAS	0.7962	0.7967	0.06
PLASTHALL	0.6717	0.6911	2.9
LANKROFLEX L	0.6130	0.6459	5.4

Tabella 5.13 – Variazione di peso tra 24-48 ore di assorbimento

Δ % peso 0-48 ore			
Campione	Peso dopo essiccazione (g)	Peso dopo 48h (g)	Δ%
ELANTAS	0.7957	0.7967	0.13
PLASTHALL	0.6313	0.6911	9.5
LANKROFLEX L	0.5580	0.6459	15.8

Tabella 5.14 - Variazione di peso dopo 48 ore di assorbimento

Dopo 48 ore, il peso delle resine risulta aumentato dello 0.13%, del 9.5% e del 15.8% rispettivamente, in relazione al peso iniziale. Nell'intervallo tra le due pesate invece gli aumenti risultano nell'ordine dello 0.06%, del 2.9% e del 5.4%. Passati 4 giorni, la resina *ELANTAS* ha riportato una variazione di peso dello 0.18% rispetto alla misura iniziale, e così del 14.9% per la bioresina a base *PlastHall* e del 19.7% per la *Lankroflex L*. Rispetto alla pesata precedente, relativa alle 48 ore, gli aumenti risultano dello 0.05%, del 4.9% e del 3.5% rispettivamente.

Δ % peso 48-96 ore			
Campione	Peso dopo 48h (g)	Peso dopo 96h (g)	Δ%
ELANTAS	0.7967	0.7971	0.05
PLASTHALL	0.6911	0.7251	4.9
LANKROFLEX L	0.6459	0.6682	3.5

Tabella 5.15 – Variazione di peso tra 48-96 ore di assorbimento

Δ % peso 0-96 ore			
Campione	Peso dopo essiccazione (g)	Peso dopo 96h (g)	Δ%
ELANTAS	0.7957	0.7971	0.18
PLASTHALL	0.6313	0.7251	14.9
LANKROFLEX L	0.5580	0.6682	19.7

Tabella 5.16 – Variazione di peso dopo 96 ore di assorbimento

Dopo circa una settimana di immersione in toluene, la variazione di peso della resina *ELANTAS* risulta dello 0.26%, l'aumento della resina *PlastHall* del 21.5% e della resina a base *Lankroflex L* del 29.7%. Rispetto alla misurazione precedente gli aumenti risultano rispettivamente dello 0.09%, del 5.75% e del 8.31%.

Δ % peso 96-162 ore			
Campione	Peso dopo 96h (g)	Peso dopo 162h (g)	Δ%
ELANTAS	0.7971	0.7978	0.09
PLASTHALL	0.7251	0.7668	5.75
LANKROFLEX L	0.6682	0.7237	8.31

Tabella 5.17 – Variazione di peso tra 96-162 ore di assorbimento

Δ % peso 0-162 ore			
Campione	Peso dopo essiccazione (g)	Peso dopo 162h (g)	Δ%
ELANTAS	0.7957	0.7978	0.26
PLASTHALL	0.6313	0.7668	21.5
LANKROFLEX L	0.5580	0.7237	29.7

Tabella 5.18 – Variazione di peso dopo 162 ore di assorbimento

Passate 186 ore, per la resina *ELANTAS* si riscontra un aumento di peso dello 0.30%, mentre per le due bioresine *PlastHall* e *Lankroflex L* del 24.4% e del 29.8% rispettivamente.

Rispetto alla pesata immediatamente precedente, l'incremento risulta dello 0.04%, del 2.39% e dello 0.08% rispettivamente.

Δ % peso 162-186 ore			
Campione	Peso dopo 162h (g)	Peso dopo 186h (g)	Δ%
ELANTAS	0.7978	0.7981	0.04
PLASTHALL	0.7668	0.7851	2.39
LANKROFLEX L	0.7237	0.7243	0.08

Tabella 5.19 – Variazione di peso tra 162-186 ore di assorbimento

Δ % peso 0-186 ore			
Campione	Peso dopo essiccazione (g)	Peso dopo 186h (g)	Δ%
ELANTAS	0.7957	0.7981	0.30
PLASTHALL	0.6313	0.7851	24.4
LANKROFLEX L	0.5580	0.7243	29.8

Tabella 5.20 – Variazione di peso dopo 186 ore di assorbimento

Dopo 258 ore, la resina convenzionale riporta una variazione di peso dello 0.34%, mentre quella a base *PlastHall* del 28.8% e quella *Lankroflex L* del 29.9%. E' già possibile notare che la variazione percentuale di peso tende ad un valore stabile, segno che si sta giungendo al termine della prova.

Rispetto alla pesata precedente, infatti, le variazioni risultano dello 0.04%, del 3.55% e dello 0.07% rispettivamente. Limitando l'analisi alle resine *ELANTAS* e *Lankroflex L*, potremmo già ritenere la prova interrotta, ma si è deciso di prolungare ancora il test in quanto il valore di assorbimento della resina a base *PlastHall* risulta ancora consistente.

Δ % peso 186-258 ore			
Campione	Peso dopo 186h (g)	Peso dopo 258h (g)	Δ%
ELANTAS	0.7981	0.7984	0.04
PLASTHALL	0.7851	0.8130	3.55
LANKROFLEX L	0.7243	0.7248	0.07

Tabella 5.21 – Variazione di peso tra 186-258 ore di assorbimento

Δ % peso 0-258 ore			
Campione	Peso dopo essiccazione (g)	Peso dopo 258h (g)	Δ%
ELANTAS	0.7957	0.7984	0.34
PLASTHALL	0.6313	0.8130	28.8
LANKROFLEX L	0.5580	0.7248	29.9

Tabella 5.22 – Variazione di peso dopo 258 ore di assorbimento

Dopo circa 13 giorni si è giunti al termine del test di assorbimento in toluene. A fine prova, la resina convenzionale *ELANTAS* riporta una variazione percentuale totale di peso dello 0.39%, quella a base *PlastHall* del 29.2% e la resina a base *Lankroflex L* del 29.9%. I dati rispetto alla pesata precedente ci confermano che i valori di aumento di peso sono ormai minimi e che la prova risulta terminata.

Δ % peso 258-306 ore			
Campione	Peso dopo 258h (g)	Peso dopo 306h (g)	Δ%
ELANTAS	0.7984	0.7988	0.05
PLASTHALL	0.8130	0.8214	1.03
LANKROFLEX L	0.7248	0.7251	0.04

Tabella 5.23 – Variazione di peso tra 258-306 ore di assorbimento

Δ % peso 0-306 ore			
Campione	Peso dopo essiccazione (g)	Peso dopo 306h (g)	Δ%
ELANTAS	0.7957	0.7988	0.39
PLASTHALL	0.6313	0.8154	29.2
LANKROFLEX L	0.5580	0.7251	29.9

Tabella 5.24 – Variazione di peso dopo 306 ore di assorbimento

Da queste prove di assorbimento in toluene è stato notato che, per le due bioresine, dopo un tempo di circa 13 giorni, la variazione di peso si attesta intorno al 30%. In particolare è possibile notare che tale valore viene raggiunto dalla resina a base *Lankroflex L* già dopo circa 7 giorni, mentre per la resina a base *PlastHall* avviene in tempi più lunghi. Per la resina convenzionale *ELANTAS*, il valore di assorbimento di toluene risulta invece molto modesto ed è mostrato da un aumento percentuale di peso del solo 0.4%.

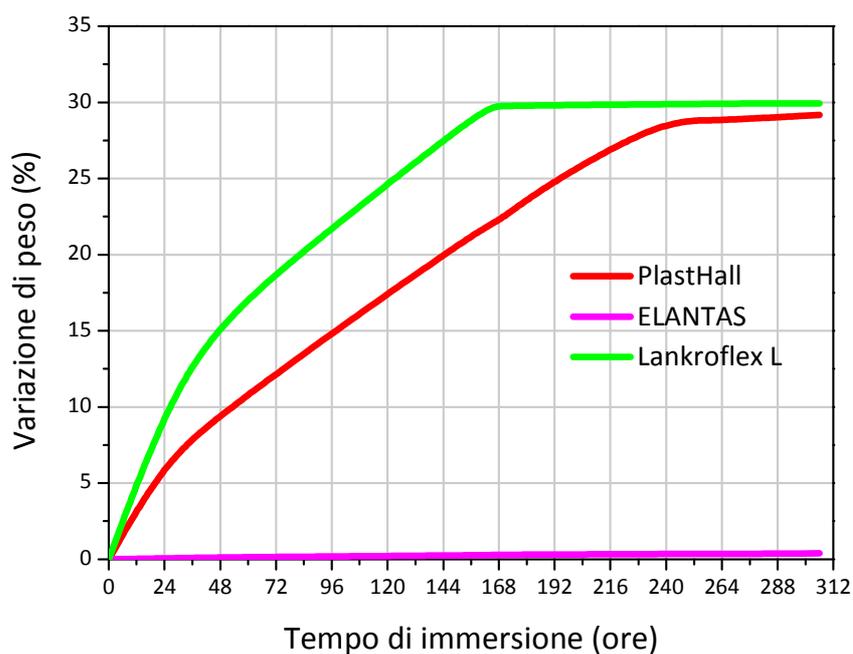


Figura 5.4 – Variazione di peso vs Tempo di immersione in toluene per i tre sistemi epossidici

Inoltre, nella figura seguente è mostrato l'aspetto che hanno assunto i tre tipi di resina al termine delle prove di assorbimento in toluene; non è stato possibile notare un particolare cambiamento per quanto riguarda la resina convenzionale, mentre le due bioresine hanno mostrato segni di usura e sono risultate estremamente fragili.

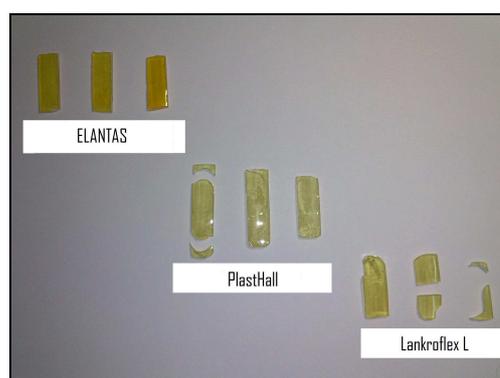


Figura 5.5 – Tre tipi di resine al termine delle prove di assorbimento in toluene

5.2 Analisi DMA: effetto dell'assorbimento sulle proprietà dinamico-meccaniche

5.2.1 Analisi DMA post immersione in acqua: misure e risultati

Dopo ogni prelievo dei vari campioni di resine, sono state effettuate analisi dinamico-meccaniche con le modalità di prova specificate nei capitoli precedenti, seguendo la stessa procedura eseguita per i materiali non testati, appena realizzati.

Di seguito sono riportati i grafici relativi al modulo conservativo G' , al fattore $\tan \delta$ e al modulo dissipativo G'' , per tutte le tipologie di resina. Inoltre, in riferimento alle figure relative all'analisi del fattore $\tan \delta$, sono state inserite delle tabelle riepilogative di parametri caratteristici quali la temperatura di picco ($T_{\tan \delta, pk}$) ritenuta corrispondente alla T_g (temperatura di transizione vetrosa) di tutti i sistemi in esame, l'altezza ($H_{\tan \delta, pk}$) e l'ampiezza a mezza altezza ($FWHM_{\tan \delta, pk}$) del picco, utili per le considerazioni riguardanti la struttura del network polimerico delle resine analizzate.

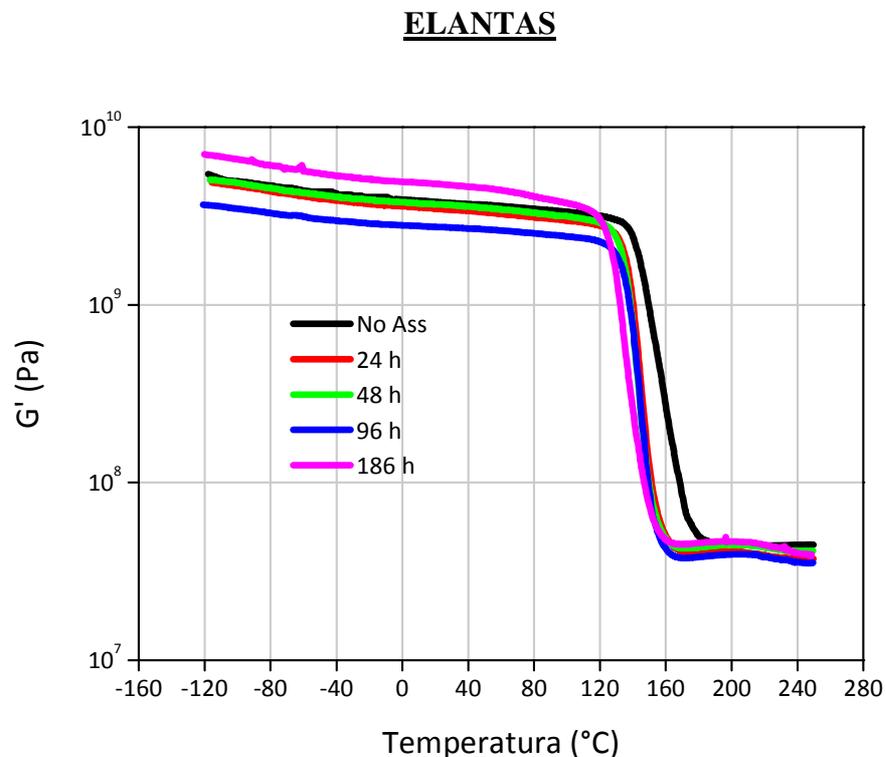


Figura 5.6 – Confronto di G' vs Temperatura per resina ELANTAS dopo vari tempi di immersione in acqua

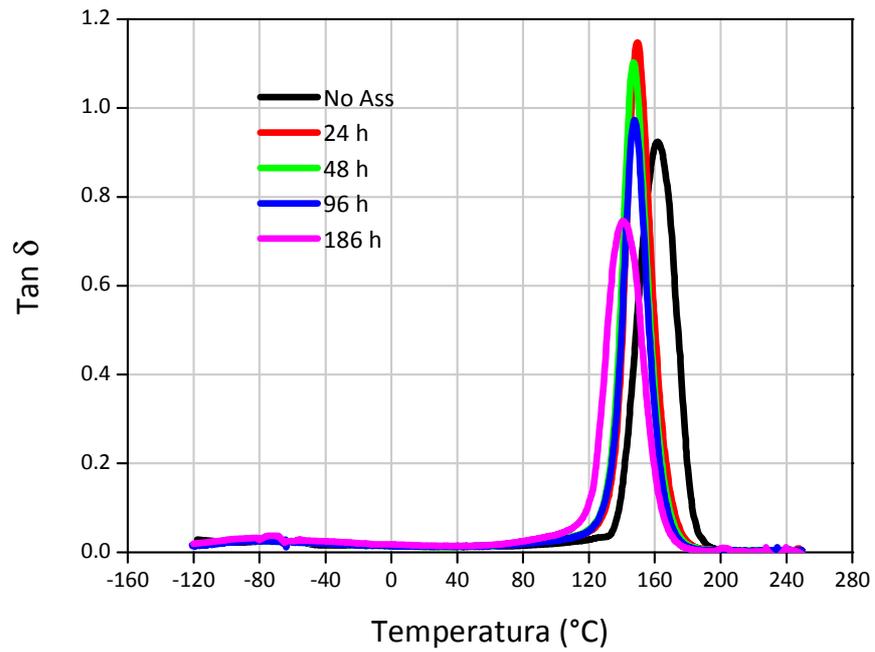


Figura 5.7 – Confronto di $\tan \delta$ vs Temperatura per resina ELANTAS dopo vari tempi di immersione in acqua

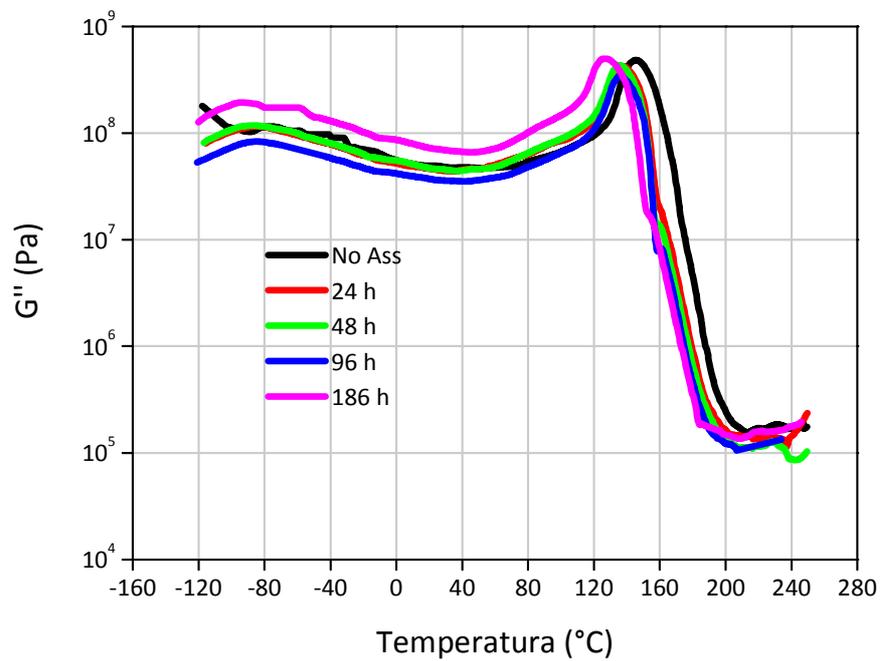


Figura 5.8 – Confronto di G'' vs Temperatura per resina ELANTAS dopo vari tempi di immersione in acqua

<i>Campione</i>	$T_{\tan\delta_{pk}} (^{\circ}C)$	$H_{\tan\delta_{pk}}$	$FWHM_{\tan\delta_{pk}} (^{\circ}C)$
<i>No Ass</i>	161.6	0.924	26.8
<i>24 h</i>	149.6	1.148	17.8
<i>48 h</i>	146.9	1.103	17.4
<i>96 h</i>	147.9	0.973	17.1
<i>186 h</i>	140.6	0.746	25.7

Tabella 5.25 – Valori caratteristici ricavati dalla curva $\tan \delta$

Dall'analisi delle curve in figura 5.6, per il sistema tradizionale non si evincono sostanziali variazioni del modulo G' , sia nel tratto vetroso che in quello gommoso; alla luce dei dati mostrati in tabella 5.25, è possibile notare che con l'aumentare del tempo di immersione dei campioni la temperatura di transizione vetroso, subisce una graduale diminuzione, fino ad un valore minimo di circa 140°C, ovvero circa il 13% in meno rispetto alla resina essiccata. Il valore di ampiezza a mezza altezza mostra una diminuzione quantificabile in circa 10°C, per poi riportarsi intorno ai 25°C, per lunghi tempi di immersione in acqua. L'altezza del picco, al termine della prova di assorbimento, subisce una diminuzione di circa il 20% del valore iniziale. In generale, la prova di assorbimento in acqua per il sistema convenzionale a base *ELANTAS* non restituisce valori riconducibili a particolari effetti, soprattutto negativi, sulla resina.

PlastHall

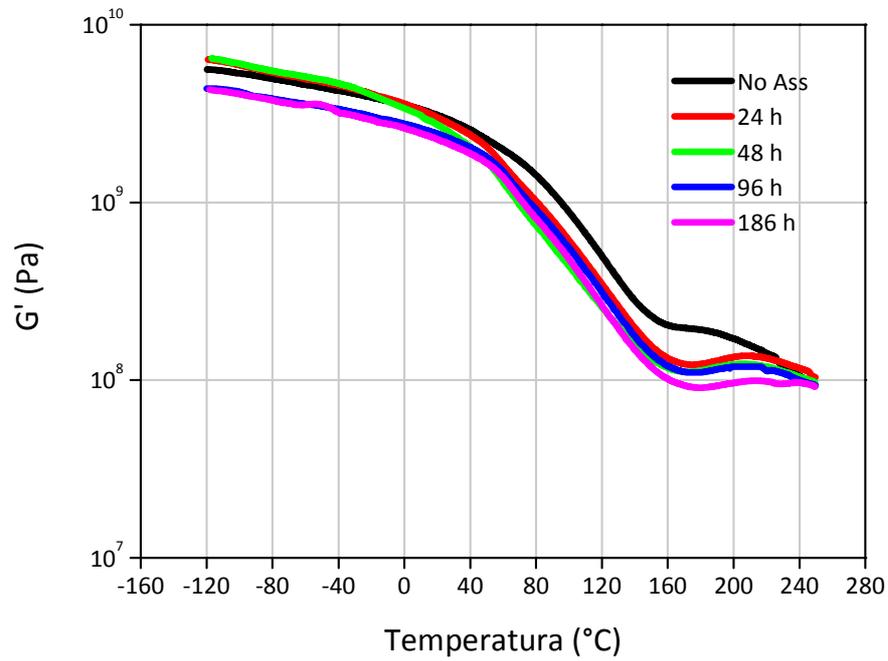


Figura 5.9 – Confronto di G' vs Temperatura per resina PlastHall dopo vari tempi di immersione in acqua

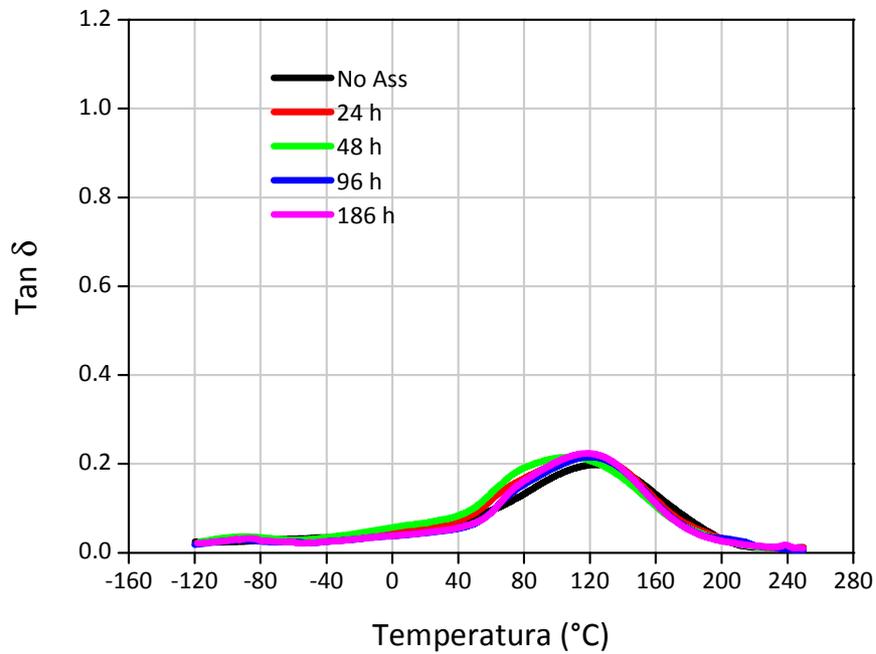


Figura 5.10 – Confronto di $\tan \delta$ vs Temperatura per resina PlastHall dopo vari tempi di immersione in acqua

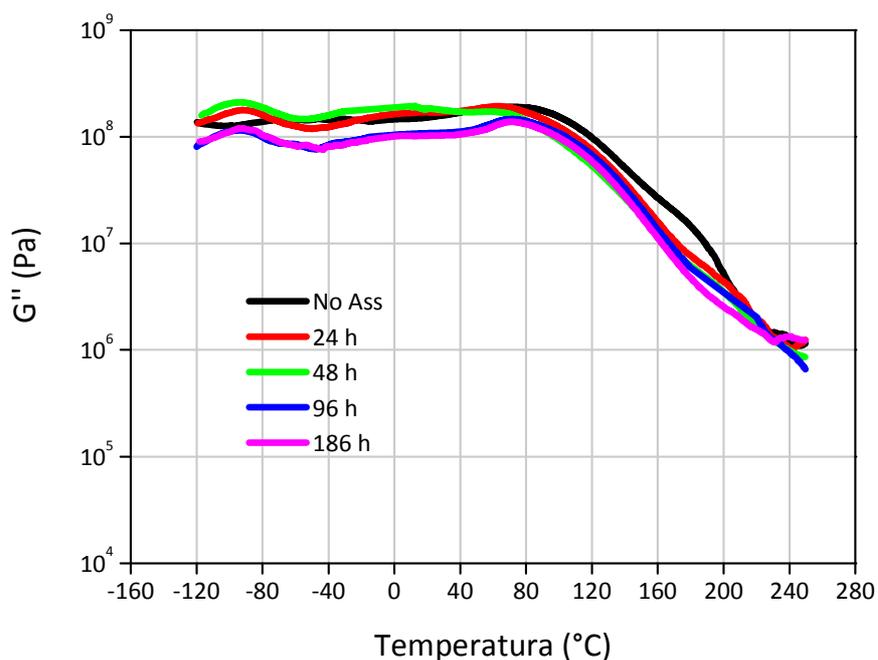


Figura 5.11 – Confronto di $\tan \delta$ vs Temperatura per resina PlastHall dopo vari tempi di immersione in acqua

<i>Campione</i>	$T_{\tan \delta pk}$ (°C)	$H_{\tan \delta pk}$	$FWHM_{\tan \delta pk}$ (°C)
<i>No Ass</i>	123.7	0.198	108.7
<i>24 h</i>	120.1	0.217	106.1
<i>48 h</i>	106.7	0.215	106.9
<i>96 h</i>	119.8	0.215	96.9
<i>186 h</i>	118.6	0.224	94.3

Tabella 5.26 – Valori caratteristici ricavati dalla curva $\tan \delta$

Per quanto riguarda la bioresina a base *PlastHall* non è possibile notare drastiche variazioni del valore di G' lungo tutto l'intervallo di temperature per tutti i campioni a vari tempi di immersione. In relazione alla T_g , il valore mostra una contenuta diminuzione del parametro a fine prova di circa 5°C, mentre l'ampiezza a mezza altezza mostra anch'essa una riduzione del valore pari a circa 15°C. L'altezza del picco del fattore $\tan \delta$ si attesta invece intorno ad un valore di 0.2 per tutte le curve DMA relative a tutti i tempi di immersione.

Lankroflex L

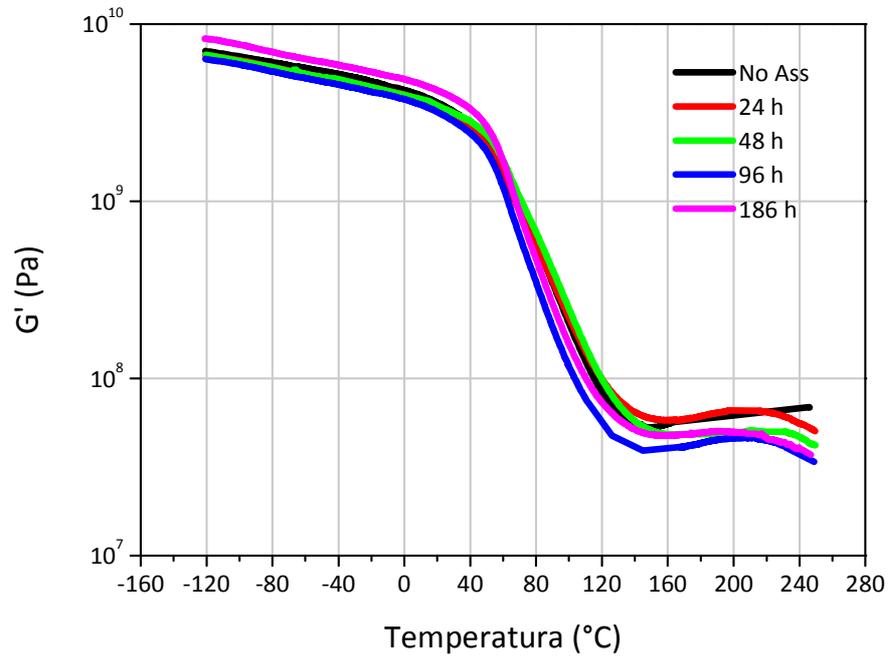


Figura 5.12 – Confronto di G' vs Temperatura per resina Lankroflex L dopo vari tempi di immersione in acqua

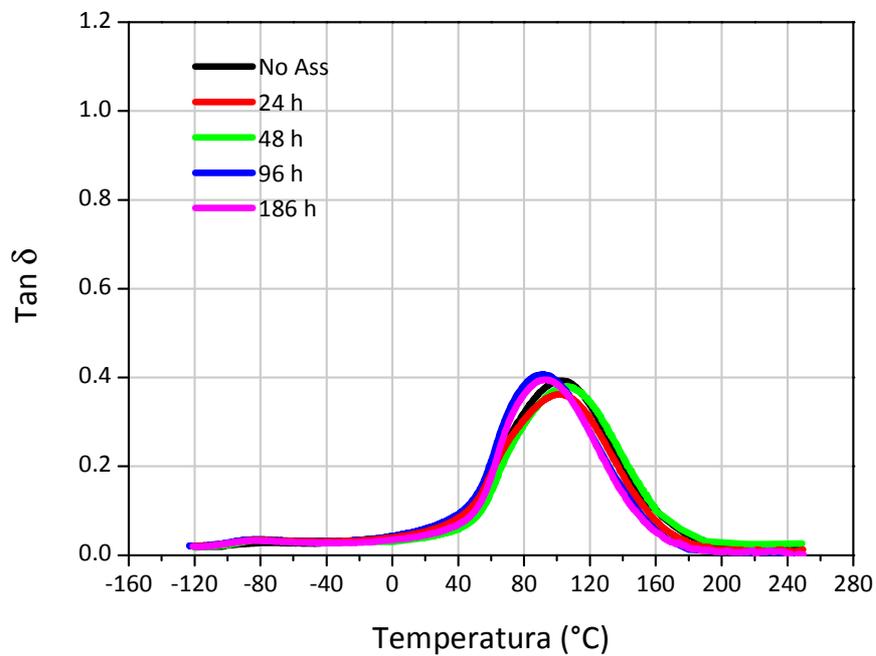


Figura 5.13 – Confronto di $\text{tan } \delta$ vs Temperatura per resina Lankroflex L dopo vari tempi di immersione in acqua

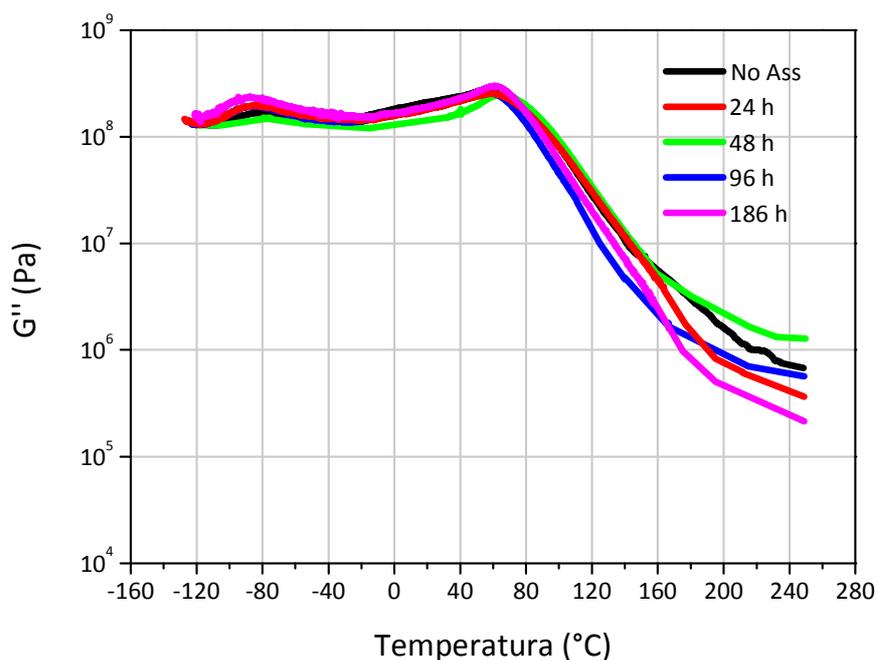


Figura 5.14 – Confronto di G'' vs Temperatura per resina Lankroflex L dopo vari tempi di immersione in acqua

<i>Campione</i>	$T_{tan\delta pk}$ (°C)	$H_{tan\delta pk}$	$FWHM_{tan\delta pk}$ (°C)
<i>No Ass</i>	103.1	0.393	80.9
<i>24 h</i>	100.8	0.362	80.0
<i>48 h</i>	106.7	0.380	79.6
<i>96 h</i>	91.2	0.407	71.9
<i>186 h</i>	93.6	0.391	68.8

Tabella 5.27 – Valori caratteristici ricavati dalla curva $\tan \delta$

Anche in questo caso, per la bioresina a base *Lankroflex L*, non si evince un significativo cambiamento dei valori del modulo G' lungo tutto l'intervallo di temperature considerato e al variare dei tempi di immersione. La prova restituisce valori di temperatura di transizione vetrosa in graduale diminuzione, fino ad un valore limite di circa 93°C, ovvero circa 10°C in meno rispetto alla resina analizzata essiccata. Il valore $FWHM$ diminuisce con l'aumentare del tempo di immersione fino ad arrivare, a fine prova, a circa 69°C, mostrando una diminuzione di circa 12°C. Infine il valore di altezza del picco si mostra più o

meno costante per tutte le prove, attestandosi intorno ad un valore medio di circa 0.4.

5.2.2 Analisi DMA post immersione in toluene: misure e risultati

L'andamento delle componenti di modulo dinamico e del fattore $\tan\delta$ al variare del tempo di immersione in toluene per tutti i materiali studiati sono di seguito riportati.

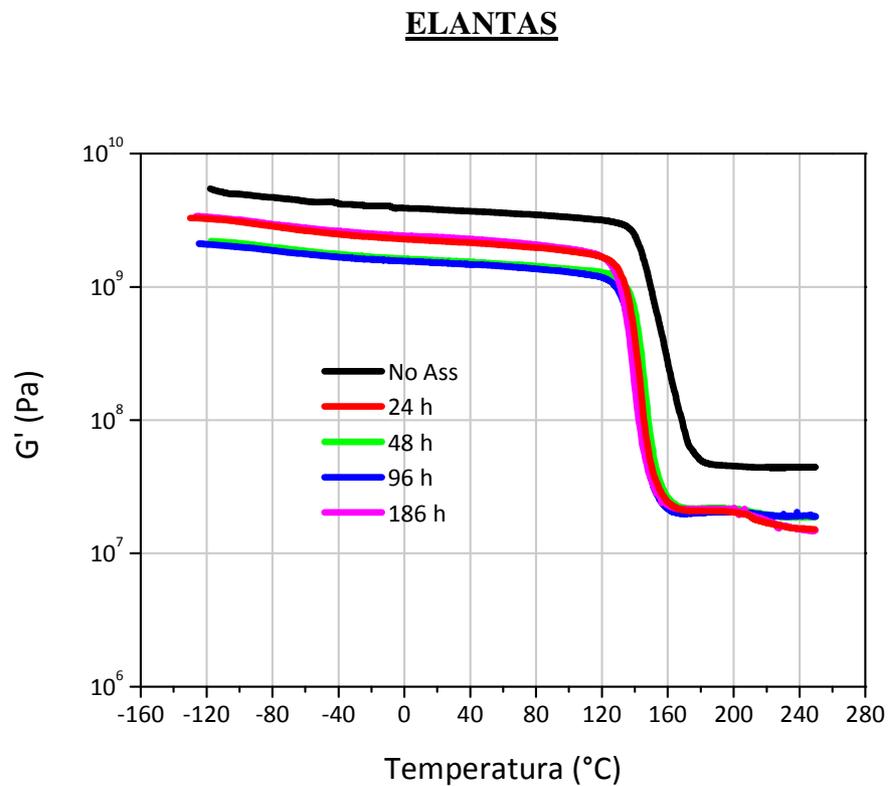


Figura 5.15 – Confronto di G' vs Temperatura per resina ELANTAS dopo vari tempi di immersione in toluene

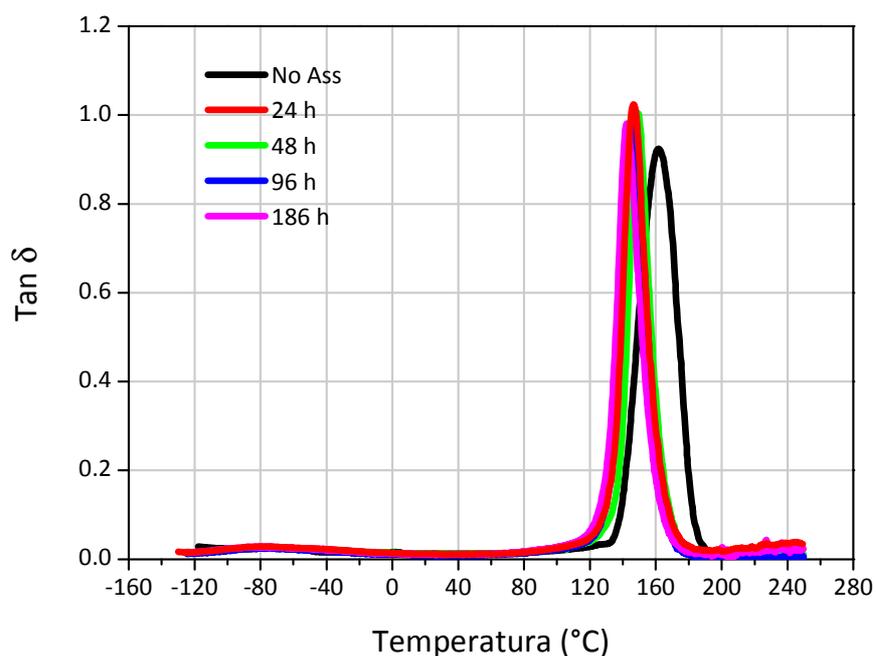


Figura 5.16 – Confronto di $\tan \delta$ vs Temperatura per resina ELANTAS dopo vari tempi di immersione in toluene

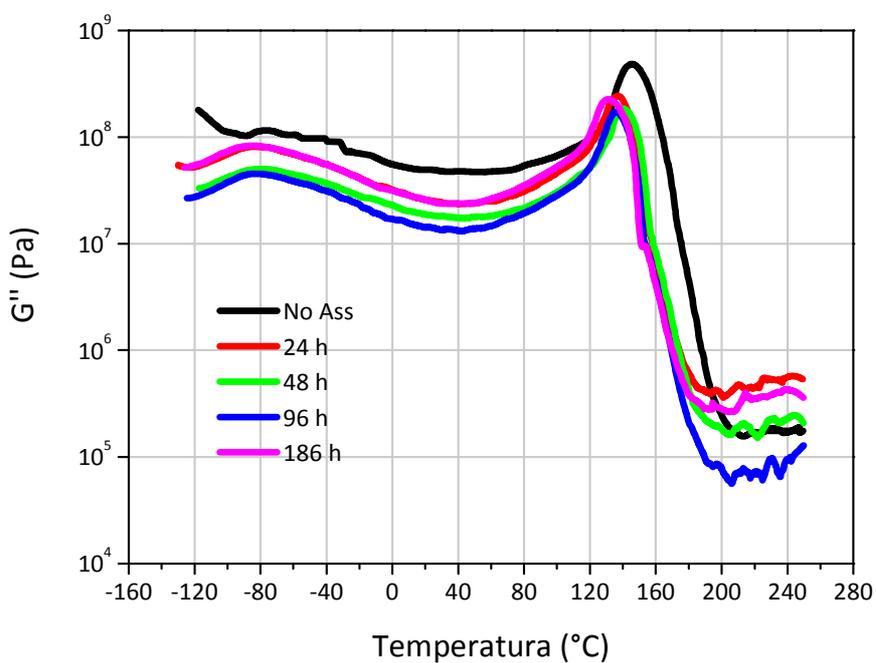


Figura 5.17 – Confronto di G'' vs Temperatura per resina ELANTAS dopo vari tempi di immersione in toluene

<i>Campione</i>	$T_{\tan \delta_{pk}} (^{\circ}C)$	$H_{\tan \delta_{pk}}$	$FWHM_{\tan \delta_{pk}} (^{\circ}C)$
<i>No Ass</i>	161.6	0.92	26.8
<i>24 h</i>	146.4	1.02	16.5
<i>48 h</i>	148.8	1.00	14.9
<i>96 h</i>	145.1	0.98	15.1
<i>186 h</i>	142.4	0.98	16.5

Tabella 5.28 - Valori caratteristici ricavati dalla curva $\tan \delta$

Per la resina epossidica tradizionale il modulo G' mostra una sensibile diminuzione dei valori lungo tutto l'intervallo di temperature rispetto al campione essiccato. La temperatura di transizione vetrosa si riduce di circa 20°C. Il valore di ampiezza a mezza altezza risulta diminuire di circa 10°C mentre l'altezza del picco delle curve rimane pressoché costante e pari a circa 1.

PlastHall

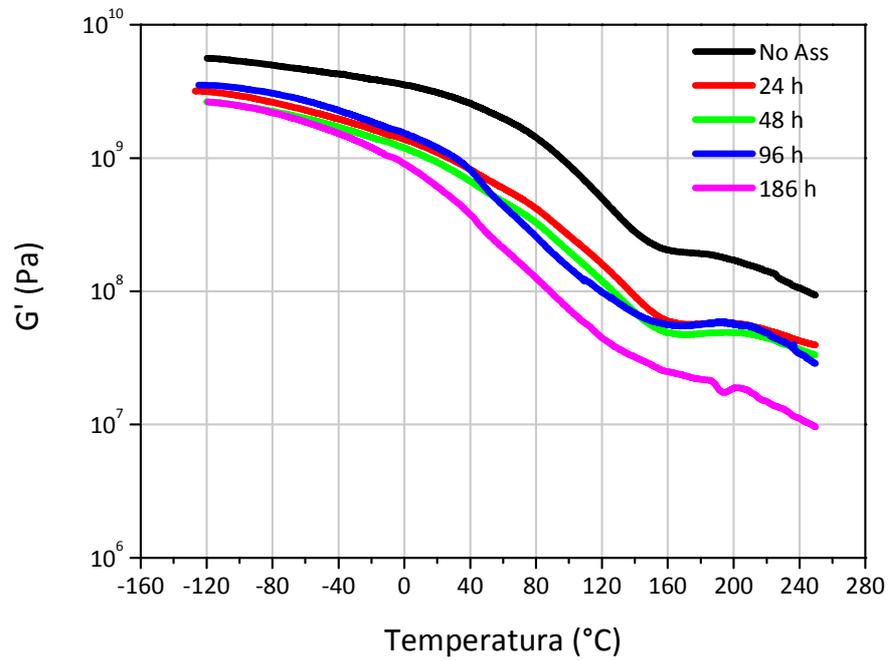


Figura 5.18 – Confronto di G' vs Temperatura per resina PlastHall dopo vari tempi di immersione in toluene

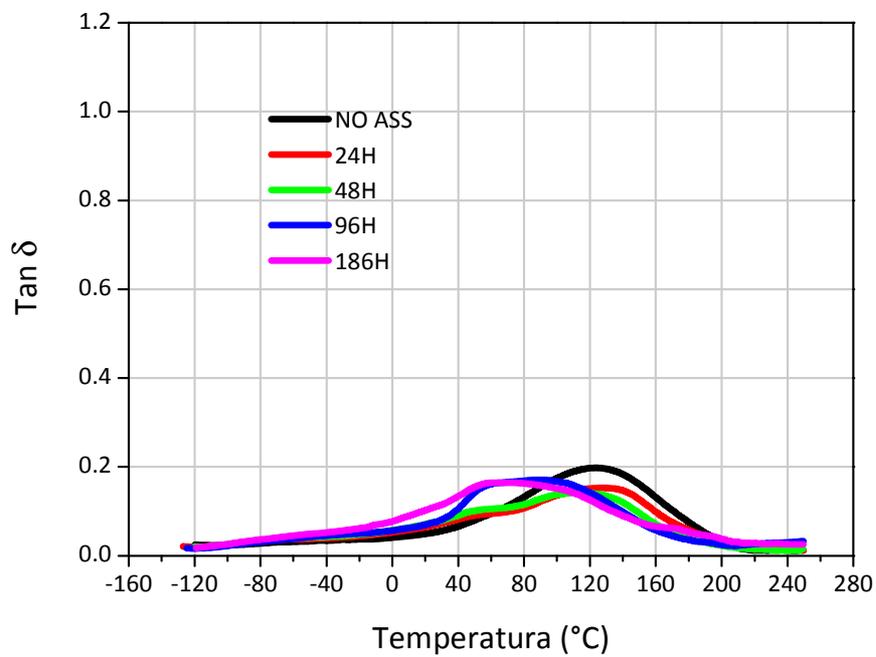


Figura 5.19 – Confronto di $\tan \delta$ vs Temperatura per resina PlastHall dopo vari tempi di immersione in toluene

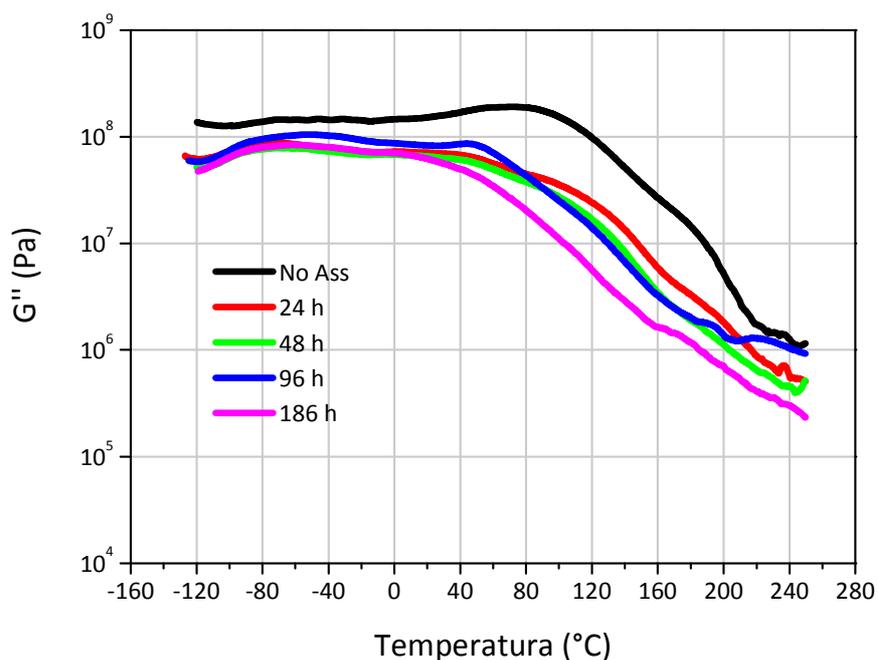


Figura 5.20 – Confronto di G'' vs Temperatura per resina PlastHall dopo vari tempi di immersione in toluene

<i>Campione</i>	$T_{tan\delta\ pk}$ (°C)	$H_{tan\delta\ pk}$	$FWHM_{tan\delta\ pk}$ (°C)
<i>No Ass</i>	123.7	0.20	108.7
<i>24 h</i>	127.4	0.15	135.3
<i>48 h</i>	114.3	0.14	139.4
<i>96 h</i>	88.9	0.17	113.5
<i>186 h</i>	64.9	0.16	141.1

Tabella 5.29 – Valori caratteristici ricavati dalla curva $\tan \delta$

Per quanto riguarda la bioresina a base *PlastHall*, il valore del modulo conservativo per i campioni prelevati dal bagnetto di toluene risulta diminuire di circa un ordine di grandezza già alla temperatura ambiente, mostrando comunque lo stesso andamento della curva relativa al campione originario essiccato. Dalla tabella 5.29, la T_g mostra una notevole diminuzione tra una prova e l'altra, arrivando al valore di circa 65°C per l'ultimo campione, ovvero il 48% in meno rispetto alla resina tal quale. Il valore di $FWHM$ mostra un incremento di circa 33°C, sintomo di un'aumentata disomogeneità del network polimerico. Il valore del picco della curva $\tan \delta$ mostra una lieve diminuzione ma si attesta comunque intorno allo 0.2.

Lankroflex L

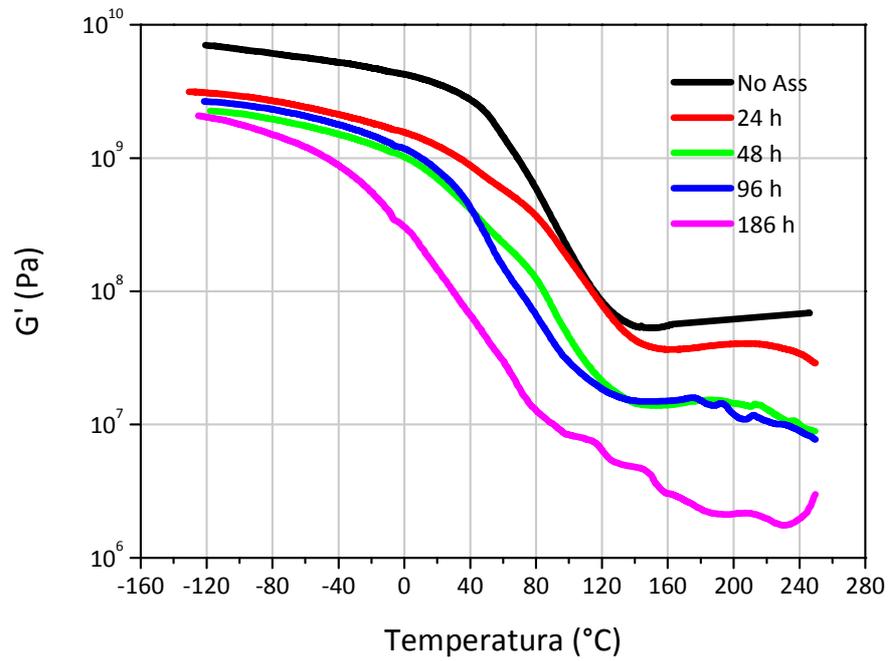


Figura 5.21 – Confronto di G' vs Temperatura per resina Lankroflex L dopo vari tempi di immersione in toluene

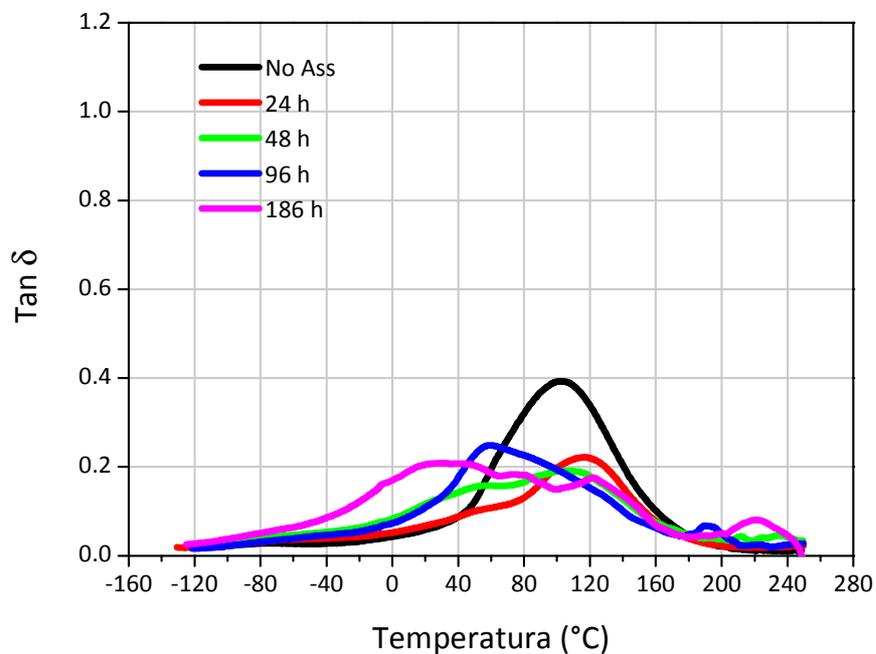


Figura 5.22 – Confronto di $\tan \delta$ vs Temperatura per resina Lankroflex L dopo vari tempi di immersione in toluene

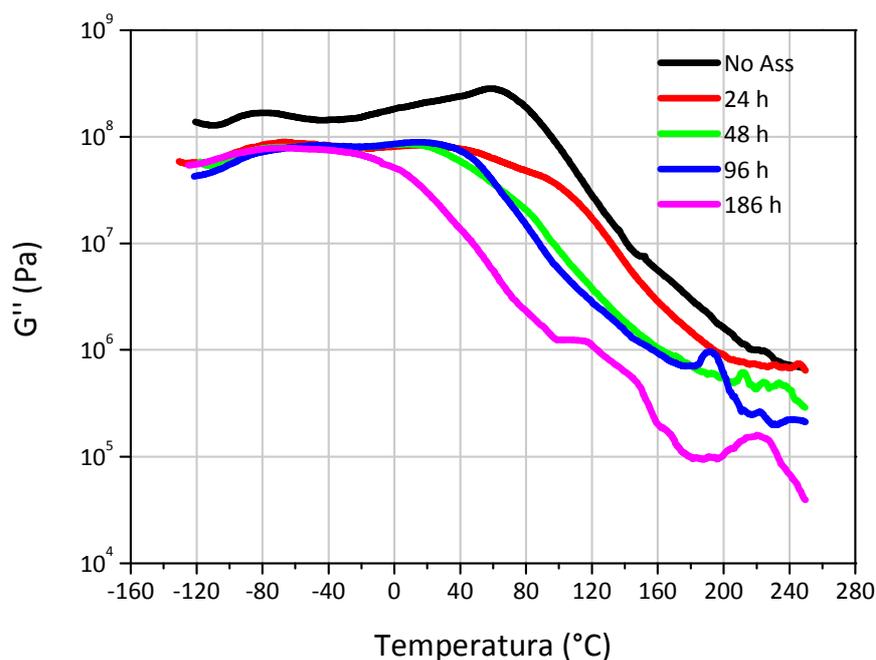


Figura 5.23 – Confronto di G'' vs Temperatura per resina Lankroflex L dopo vari tempi di immersione in toluene

<i>Campione</i>	$T_{\tan \delta_{pk}}$ (°C)	$H_{\tan \delta_{pk}}$	$FWHM_{\tan \delta_{pk}}$ (°C)
<i>No Ass</i>	103.1	0.39	80.9
<i>24 h</i>	116.1	0.22	85.9
<i>48 h</i>	103.1	0.19	142.4
<i>96 h</i>	59.6	0.25	105.3
<i>186 h</i>	-	-	-

Tabella 5.30 – Valori caratteristici ricavati dalla curva $\tan \delta$

Dalla figura 5.21 è possibile notare che in tutte le fasi il modulo conservativo risulta inferiore rispetto al campione di partenza. In particolare, per questa bioresina è possibile notare come non sia stato possibile rilevare i valori caratteristici relativi alla curva del fattore $\tan \delta$ per lo stesso tempo finale di prova rispetto alle altre formulazioni.

Come accaduto anche per la resina a base *PlastHall*, verso fine prova, in corrispondenza delle ultime misurazioni, i provini di bioresina sono risultati lievemente usurati e molto infragiliti, tanto da risultare difficile persino il prelievo stesso. In generale, comunque, non è stato possibile proseguire con le prove

dinamico-meccaniche per gli stessi tempi in cui sono stati effettuati i prelievi per i test di assorbimento, ovvero fino a 258 e 306 ore.

Dalla tabella 5.30 è possibile ricavare che la temperatura di transizione vetrosa, all'ultima misurazione effettuata per la resina a base *Lankroflex L*, risulta diminuita di circa il 43%. Il picco della curva relativa al fattore $\tan \delta$ risulta molto slargato, anche in questo caso sintomo di una elevata disomogeneità indotta nella bioresina dalla presenza del toluene. Il valore di *FWHM* infatti si attesta intorno a circa i 105°C per l'ultimo provino analizzato, superando di 20°C il valore del campione non immerso in toluene. L'altezza del picco si attesta invece intorno ad un valore di 0.2.

❖ CAPITOLO 6

*Proprietà meccaniche: flessione
a tre punti e rottura ad impatto
(test di Charpy)*

Sommario

6.1 Prove di flessione a tre punti: misure e risultati

6.2 Prove ad impatto: misure e risultati

6.1 Prove di flessione a tre punti: misure e risultati

Per la realizzazione delle prove meccaniche a flessione sono stati utilizzati dei campioni rettangolari delle dimensioni di 100x10x2 mm, testati mediante uno strumento *Instron* modello 3360 con cella di carico da 5 kN.

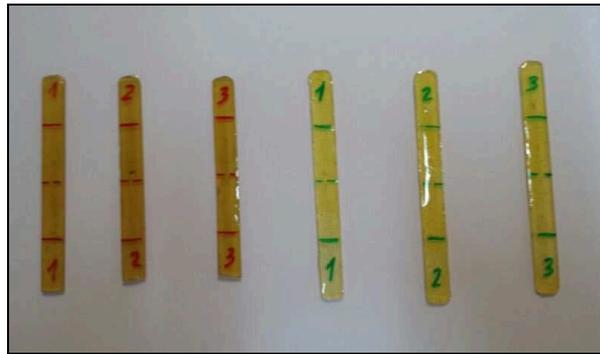


Figura 6.1 - Campioni per prove di flessione a tre punti

Le misure sono state effettuate a temperatura ambiente e in condizioni di laboratorio, su cinque provini per ogni tipologia di resina, utilizzando la procedura indicata dalla normativa ASTM D790; i provini sono stati vincolati nella parte inferiore su due appoggi (coltelli fissi di supporto), posti ad una determinata distanza (span) tra di loro (in questo caso 5 cm), e sollecitati nella parte centrale da un cuneo che si sposta con movimento solidale alla traversa mobile della macchina, con velocità impostata pari a 2 mm/min per l'applicazione del carico. Ogni provino è stato deflesso fino a rottura per calcolare i parametri caratteristici quali la massima resistenza a flessione σ_f e il modulo a flessione E_f secondo le seguenti equazioni:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2}$$

$$E_f = \frac{L^3 m}{4bd^3}$$

In cui:

P → carico a rottura

b → larghezza del provino

d → spessore del provino

L → span, distanza tra i supporti

m → pendenza del tratto lineare della curva sforzo-deformazione



Figura 6.2 – Prova di flessione a tre punti – particolare di prova in corso

Di seguito vengono riportate le curve di tutti i provini testati, per ogni materiale, e quindi successivamente un confronto in termini di curve medie per le tre tipologie di resine.

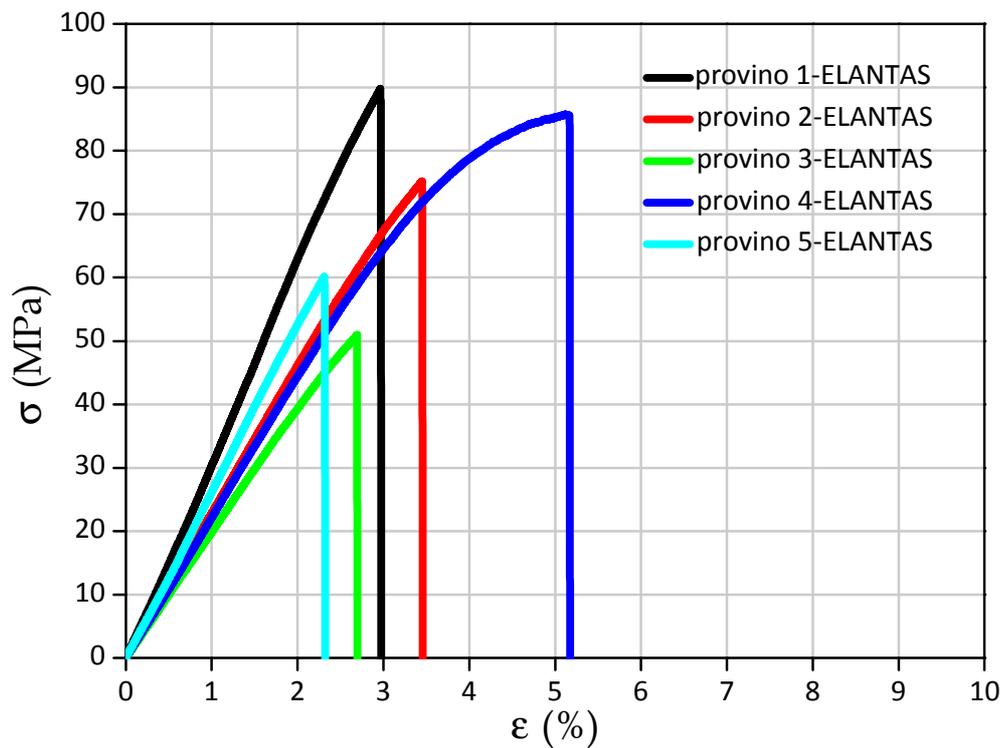


Figura 6.3 - Grafico sforzo-deformazione per i provini della serie ELANTAS

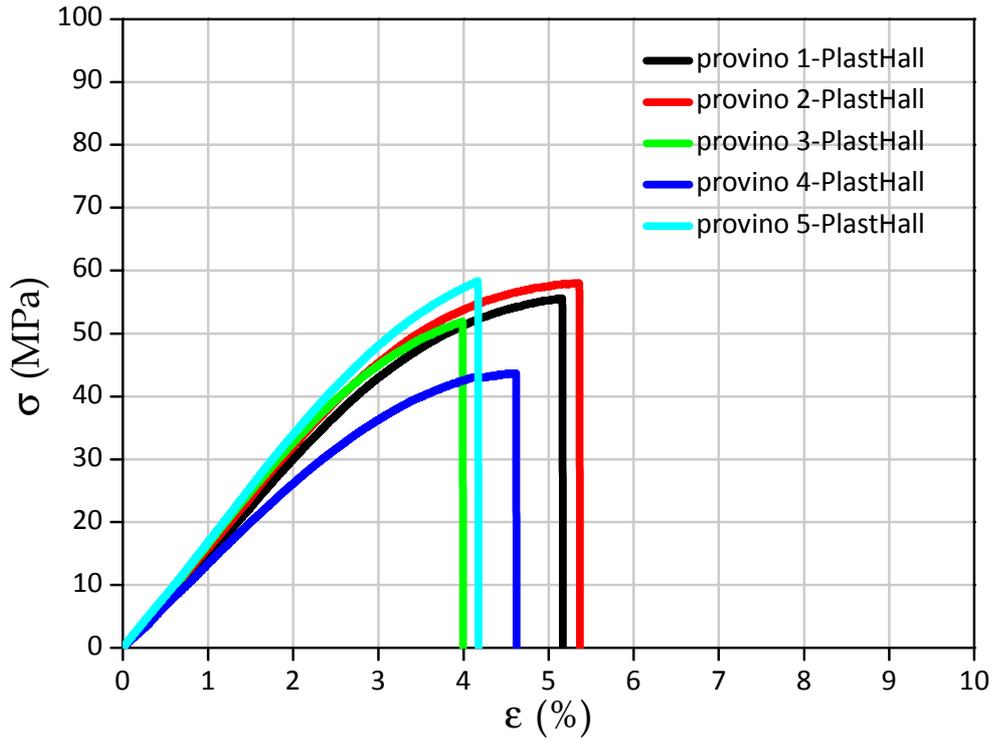


Figura 6.4 – Grafico sforzo-deformazione per i provini della serie PlastHall

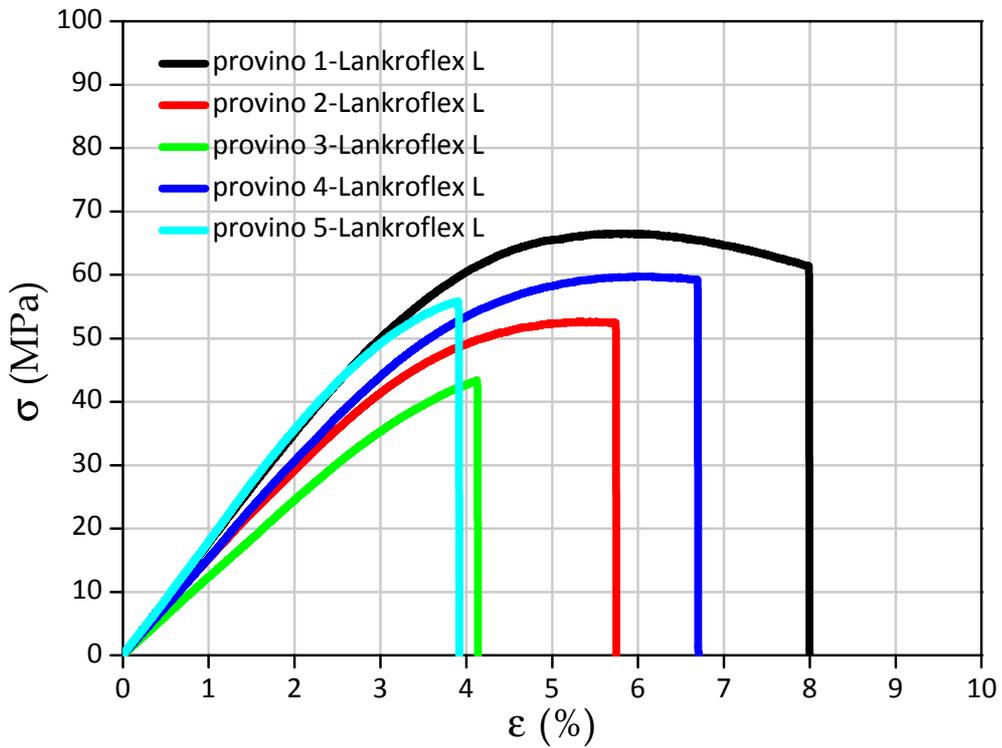


Figura 6.5 - Grafico sforzo-deformazione per i provini della serie Lankroflex L

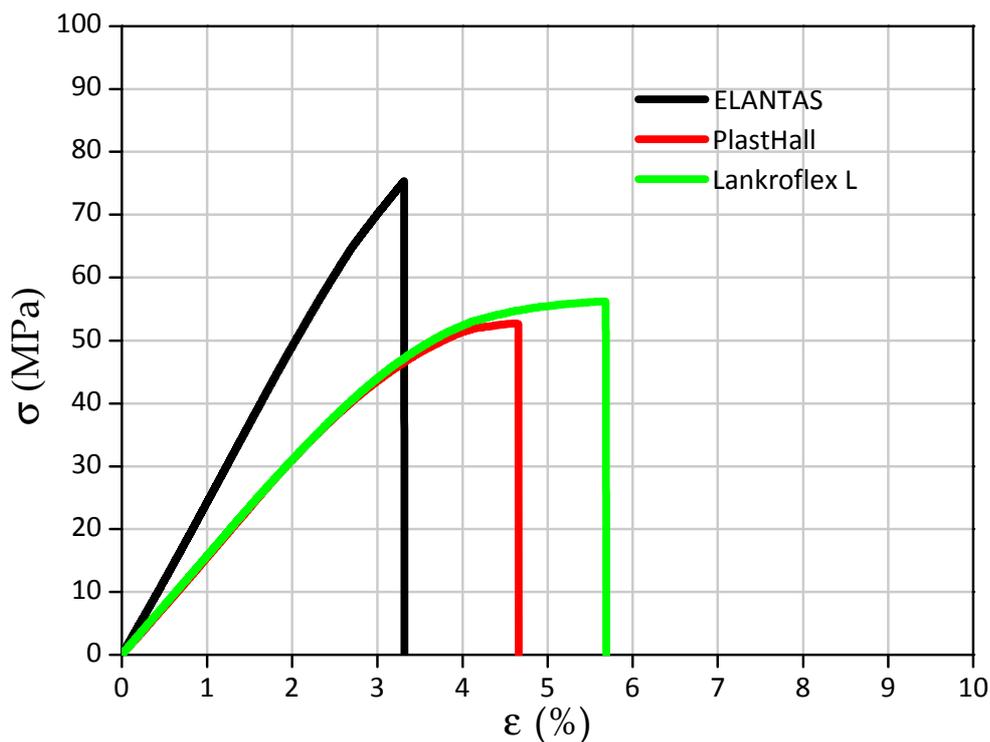


Figura 6.6 - Grafico sforzo-deformazione. Curve relative ai valori medi dei tre tipi di resine

Si riporta di seguito una tabella dei risultati dell'analisi, come medie dei valori ottenuti, in termini di resistenza e modulo elastico a flessione.

<i>Campione</i>	<i>E_f</i> (MPa)	<i>σ_f</i> (MPa)
<i>ELANTAS</i>	2436±410	72±17
<i>PlastHall</i>	1614±112	54±6
<i>Lankroflex L</i>	1612±228	56±9

Tabella 6.3 – Valori medi e relativa dev. standard per E_f e σ_f

Dai valori ottenuti, è possibile notare che i dati per le due bioresine sono inferiori rispetto al sistema convenzionale; un comportamento lievemente migliore, in termini di resistenza massima a flessione e di modulo, è stato ottenuto da parte della resina a base *PlastHall* che risultava già nelle precedenti prove la bioresina più performante.

La resina convenzionale mostra un comportamento più fragile, con una maggiore rigidità flessionale rispetto ai sistemi bio, giungendo a rottura per valori massimi di deformazione inferiori rispetto a questi ultimi. In particolare, la resina

a base *ELANTAS* mostra di giungere a rottura per valori di deformazione massima (ε_f) pari a circa il 3%, mentre i due sistemi bio riportano valori a rottura pari a circa il 5% e 6% rispettivamente per la resina *PlastHall* e *Lankroflex L*.

6.2 Prove ad impatto: misure e risultati

Le resine epossidiche sono una delle classi di termoindurenti più interessanti nel panorama industriale perchè hanno proprietà particolarmente desiderabili quali una elevata resistenza a trazione, un'eccellente resistenza alla corrosione e all'aggressione di agenti chimici, una buona stabilità dimensionale^[14-17].

Di conseguenza questi materiali sono diffusamente impiegati in varie applicazioni come rivestimenti, adesivi strutturali, plastiche rinforzate, resine per matrici di materiali compositi e altre ancora^[18-21].

Di contro, questi polimeri densamente reticolati sono intrinsecamente fragili ed hanno limitati impieghi in applicazioni che richiedono grande resistenza all'impatto o resistenza a cicli termici.

Per eseguire i test, sono stati realizzati provini rettangolari non intagliati di dimensioni 80x10x2 mm; sono stati sottoposti a frattura con geometria a tre punti, alla temperatura ambiente e in condizioni di laboratorio, seguendo la normativa ASTM D4812 e per ogni sistema sono state effettuate almeno cinque prove.

Le prove sono state realizzate mediante un pendolo *Instron-CEAST* modello *CHARPY 9050*, dotato di una mazza strumentata e di un sistema di acquisizione dati *DAS4000*, concepito per l'elaborazione di tutti i valori relativi ad ogni singola prova necessari per la formulazione del report finale contenente i parametri caratteristici.

L'apparecchiatura è stata preparata utilizzando i seguenti parametri di prova:

- Mazza strumentata = 6.927 kg
- Energia di impatto = 50 kJ
- Velocità di impatto = 3.8 m/s
- Angolo di impatto = 150°

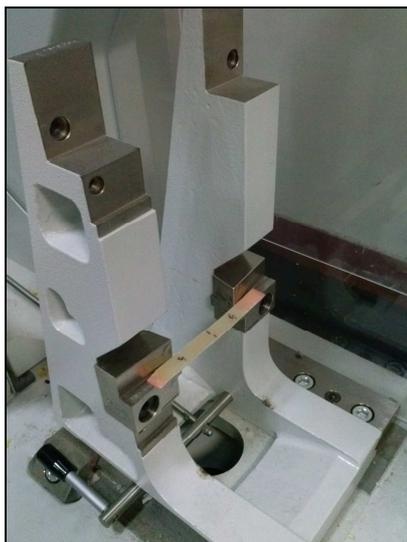


Figura 6.7 – Posizionamento provino per test ad impatto

I risultati delle prove sono riportati in tabella 6.2.

<i>Campione</i>	F_{picco} (N)	E_{picco} (J)	E_{break} (J)	<i>Resilienza</i> (kJ/m ²)
<i>ELANTAS</i>	148.293±14.805	0.069±0.014	0.088±0.013	3.461±0.510
<i>PlastHall</i>	154.775±11.505	0.113±0.022	0.142±0.037	5.353±1.138
<i>Lankroflex L</i>	163.079±17.421	0.148±0.088	0.188±0.044	7.757±1.832

Tabella 6.2 – Valori medi e relative dev. standard per prove ad impatto

L'energia alla rottura è definita come l'energia che il provino ha assorbito fino al punto di rottura del campione stesso. In tal senso, è possibile notare un aumento di tale parametro (E_{break}) partendo dalla resina tradizionale a base *ELANTAS*, passando per la bioresina *PlastHall* fino ad arrivare alla *Lankroflex L*; comportamento che si riscontra nel valore di resilienza, e quindi di resistenza all'impatto, sempre crescente rispettivamente per le tre resine. In particolare i due sistemi bio riportano un valore maggiore di energia a rottura tra circa il 60 e il 110%, rispetto al sistema tradizionale.

❖ CAPITOLO 7

*Materiali compositi “fully bio-based”,
rinforzati con fibra di cotone:
preparazione, realizzazione
e caratterizzazione meccanica e
dinamico-meccanica*

Sommario

7.1 Realizzazione dei materiali compositi: formulazioni e tecniche di processo

7.2 Analisi morfologica: Microscopia a Scansione Elettronica (SEM)

7.2.1 Generalità

7.2.2 Osservazione delle superfici di frattura

7.3 Analisi DMA: misure e risultati

7.4 Prove di flessione a tre punti: misure e risultati

7.5 Proprietà a rottura - prove di impatto (test Charpy): misure e risultati

7.1 Realizzazione dei materiali compositi: formulazioni e tecniche di processo

L'ultima fase di questo lavoro è stata incentrata sulla realizzazione di materiali compositi con rinforzo di origine naturale, utilizzando come matrice le tre formulazioni epossidiche fino ad ora studiate, in maniera tale da ottenere un confronto tra le proprietà meccaniche e dinamico-meccaniche dei tre sistemi presentati. Per la realizzazione di questi materiali compositi è stato scelto come rinforzo un tessuto di cotone disponibile in commercio; in dettaglio, sono state utilizzate due lamine di tessuto per l'ottenimento di un composito con una percentuale volumetrica di rinforzo di cotone del 30% circa, per tutte le formulazioni, ottenute con gli stessi rapporti, precedentemente menzionati, tra i vari componenti.

Per l'occasione, è stato realizzato un apposito stampo in teflon da cui ricavare una piastra di materiale di dimensioni 100x100x2 mm, come mostrato in figura 7.1.



Figura 7.1 - Stampo in teflon e tessuto di cotone utilizzato come rinforzo

In pratica, dopo la miscelazione delle resine, è stata effettuata l'impregnazione del tessuto adagiato nello stampo, per poi procedere con la reazione di reticolazione in stufa.

In primo luogo si è proceduto spalmando un primo strato di resina sullo stampo, nella maniera più uniforme possibile, con l'ausilio di un'apposita spatola per resine; in seguito è stato adagiato il primo tessuto di cotone sul quale è stato applicato un ulteriore quantitativo di resina, favorendo l'impregnazione con un'adeguata azione prolungata con la stessa spatola. Quindi è stato adagiato il

secondo tessuto e si è proceduto ripetendo le stesse operazioni effettuate nella prima fase. Al termine della procedura di impregnazione, il sistema è stato inserito in stufa ed è stato avviato il protocollo di reticolazione ottimizzato in precedenza per le resine pure.

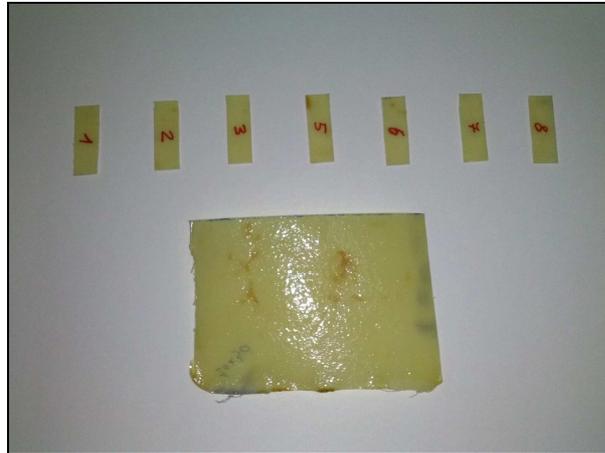


Figura 7.2 – Piastra in materiale composito, resina epossidica rinforzata con 30%vol. di tessuto di cotone

In realtà, in base ad analisi calorimetriche effettuate al *DSC*, come ci si aspettava, è stato notato che il grado di reticolazione era inferiore rispetto alle resine pure e quindi che il processo messo in atto non ha portato alla completa reticolazione della matrice epossidica; in considerazione di ciò, è stato variato lievemente il protocollo di cura. In dettaglio, dopo la prima fase alla temperatura di 105°C con l'attivazione del vuoto spinto per l'eliminazione di inclusioni d'aria, si è proceduto con la temperatura di 115°C mantenuta per la durata di un'ora e con la successiva fase alla temperatura di 125°C sempre per il tempo di un'ora. Dalle analisi calorimetriche si è evinto che in questo caso il processo di reticolazione ha restituito un grado di reticolazione ottimale, sfruttando così un protocollo della durata complessiva di due ore e trenta minuti (figura 7.2). Dalle piastre così ottenute, sono stati ricavati campioni per un'analisi morfologica (*SEM*) per la valutazione dell'impregnazione con la resina delle fibre di cotone e per effettuare le prove *DMA*, le analisi meccaniche di flessione a tre punti e di rottura per impatto.

7.2 Analisi morfologica: Microscopia a Scansione Elettronica (SEM)

7.2.1 Generalità

Il microscopio a scansione elettronica sfrutta la generazione di un fascio elettronico ad alta energia nel vuoto. Il fascio viene focalizzato da un sistema di lenti e deflesso per scandire un'area del campione; l'interazione fascio-campione genera vari segnali che vengono acquisiti da opportuni rilevatori e successivamente elaborati per produrre informazioni sulla morfologia dei campioni analizzati, creando un'immagine a livelli di grigio.

Nella figura 7.3 è riportata la schematizzazione dei diversi componenti del microscopio elettronico a scansione.

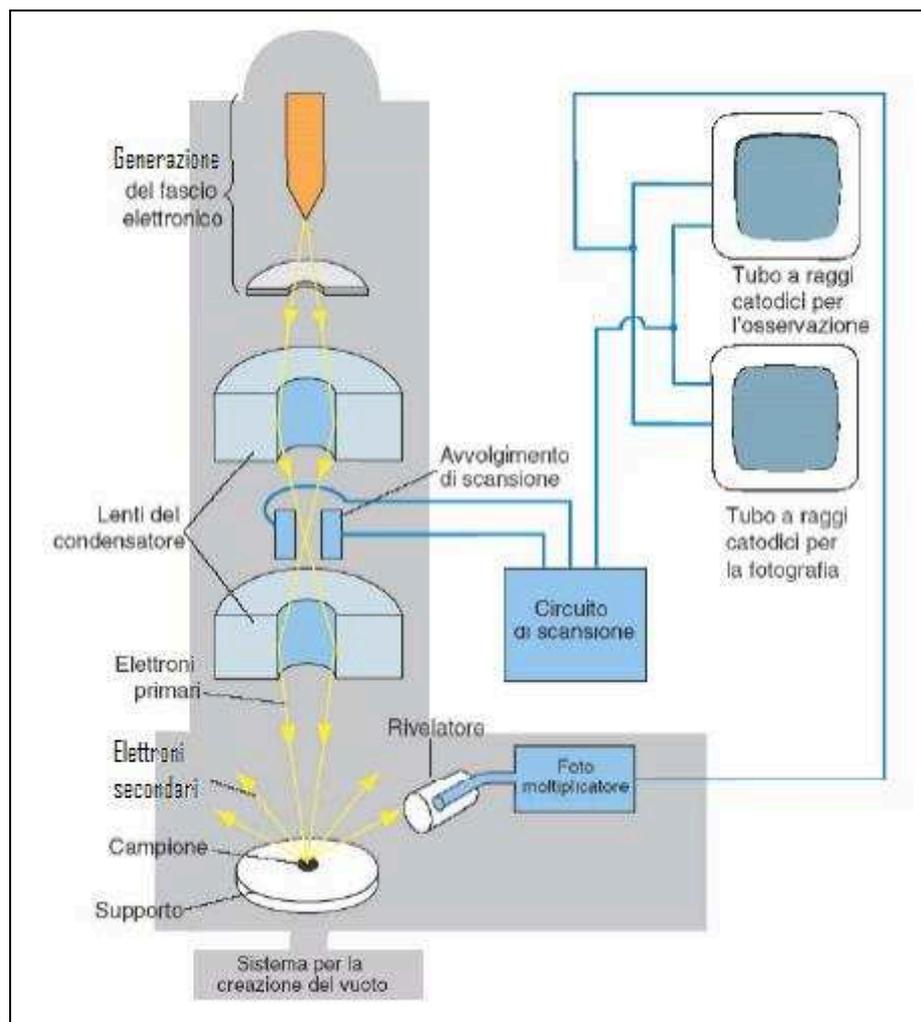


Figura 7.3 - Rappresentazione schematica dei diversi componenti presenti in un microscopio elettrico a scansione (SEM).

Si fa uso di elettroni in quanto particelle cariche facilmente ottenibili da vari materiali tramite diverse tecniche di emissione, in grado di essere deflesse tramite campi o lenti magnetiche e di essere rese visibili facilmente attraverso l'uso di uno schermo fluorescente. Inoltre la piccola massa degli elettroni permette loro, da un lato, di non causare danni ai campioni, dall'altro, di risentire considerevolmente dell'interazione con le particelle che incontrano.

Generalmente la fonte di elettroni consiste in un filo di tungsteno o esaboruro di lantanio, riscaldati fino a permetterne l'emissione per effetto termoionico.

Gli elettroni, emessi con energie comprese tra poche centinaia di eV e 100 KeV, vengono fatti convergere tramite l'uso di lenti magnetiche, in un sottilissimo fascio la cui sezione varia tra 0.4 nm e 5 nm; questi, opportunamente deflessi da bobine di scansione, viene indirizzato sulla superficie del campione. L'interazione con gli atomi della superficie provoca lo scattering degli elettroni del fascio, che comporta una modifica della loro traiettoria e, in alcuni casi, perdita di energia.

Distinguiamo due tipi di scattering: elastico e anelastico.

Il primo si verifica quando l'elettrone interagisce con il nucleo atomico: la sostanziale differenza di massa tra i due produce un trasferimento di energia pressoché nullo.

Il secondo, quello anelastico, invece, è accompagnato da perdita di energia dell'elettrone incidente, trasferita agli elettroni dell'atomo coinvolto, con conseguente eccitazione di questi ultimi.

Tali interazioni danno vita a differenti processi che costituiscono l'oggetto di analisi:

- *elettroni secondari*: quando l'energia trasferita in uno scattering anelastico, tra elettrone primario e elettrone di valenza dell'atomo investito dal fascio, è sufficiente, dalla superficie del campione vengono estratti ed emessi elettroni con energia minore di 50 eV;
- *elettroni retrodiffusi*: si tratta degli elettroni del fascio primario che vengono scatterati all'indietro per interazione elastica con i nuclei degli atomi del campione, mantenendo, pertanto, l'energia di partenza;
- *raggi-x*: essi vengono emessi quando un elettrone dopo aver acquistato energia, in una collisione con il fascio primario, la rilascia ricadendo nello stato iniziale.

Ognuno di questi tre processi fondamentali gioca un ruolo essenziale nell'analisi del campione: gli *elettroni secondari* forniscono informazioni sulla morfologia e la topologia del materiale analizzato, la *retrodiffusione* dipende fortemente dal numero atomico e contiene, quindi, le informazioni sul numero atomico medio e sulla struttura cristallina; i *raggi-x* rivelano la composizione elementare del campione.

Tutte queste informazioni si ottengono raccogliendo i prodotti delle interazioni tramite opportuni rivelatori che trasformano il segnale fornendo l'immagine ingrandita dell'oggetto analizzato.

La risoluzione spaziale di un SEM dipende dal diametro del fascio, a sua volta determinato dal sistema ottico costituito da lenti e bobine. Le dimensioni del fascio risultano generalmente maggiori della distanza interatomica, pertanto il potere risolutivo del SEM non consente di ottenere l'immagine dei singoli atomi.

I pregi di tale tecnica consistono comunque nell'alta risoluzione (2-5 nm) e negli altri ingrandimenti (fino a 100.000x) che è possibile ottenere, nell'alta profondità di campo e nella facilità di preparazione del campione, che viene fissato e rivestito da uno strato metallico.

La combinazione di alti ingrandimenti, alta risoluzione, larga ampiezza del fuoco e facile preparazione e osservazione del campione rende il SEM uno degli strumenti più affidabili e più semplici da utilizzare per lo studio dei materiali compositi.

7.2.2 Osservazione delle superfici di frattura

La morfologia dei materiali compositi, in termini di impregnazione del tessuto di cotone utilizzato come rinforzo per la matrice epossidica, è stata valutata mediante l'ausilio di un microscopio a scansione elettronica ad emissione di campo, modello *QUANTA-200FEG* prodotto dalla *FEI*. Per queste prove è stata eseguita un'osservazione ad alto vuoto, con tensioni di circa 20kV.

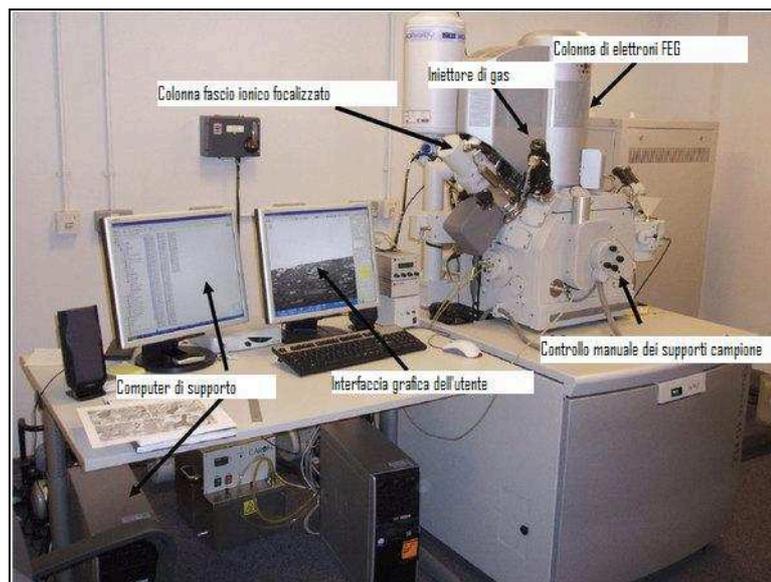


Figura 7.4 – Microscopio a scansione elettronica QUANTA-200FEG - FEI

Sono stati osservati sei campioni di materiale composito, due per tipologia di matrice utilizzata, tenendo conto della disposizione del tessuto all'interno della stessa, seguendo la trama e l'ordito.

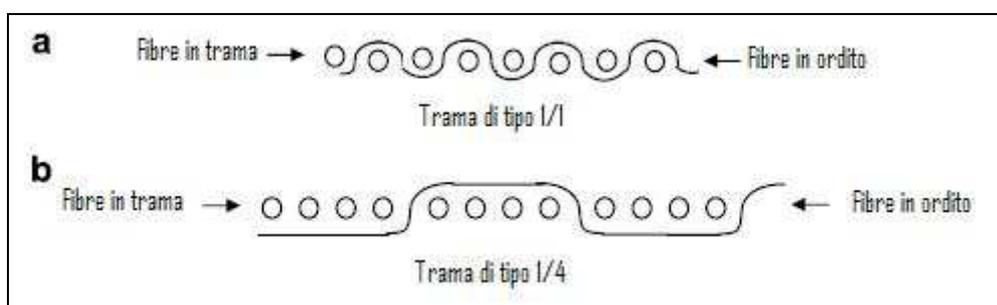


Figura 7.5 – Rappresentazione schematica di modelli di tessuto. a) trama e ordito 1/1 b) trama e ordito 1/4

Provini di dimensioni 30x10x1.5 mm sono stati immersi in un *dewar* contenente azoto liquido, sono stati fratturati e successivamente le superfici di frattura sono state sottoposte a processo di *metallizzazione* con oro-palladio, in maniera tale da assicurare una buona conducibilità elettrica. Di seguito vengono riportate le micrografie ottenute eseguendo tre ingrandimenti, 200 x, 1000 x e 5000 x fino ad investigare rispettivamente le dimensioni di 500, 100 e 20 μm .

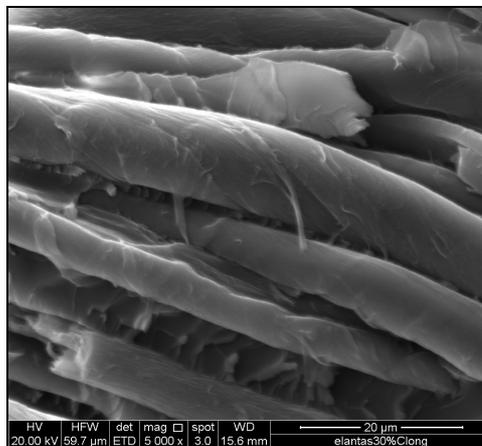
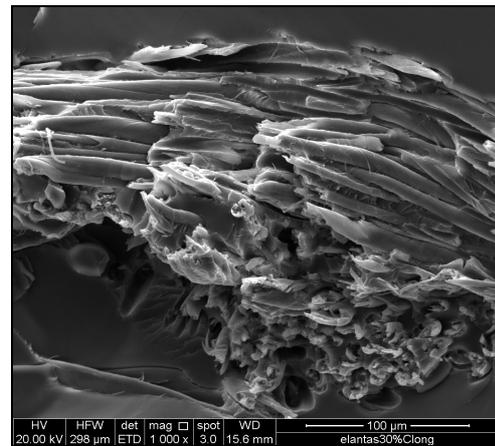
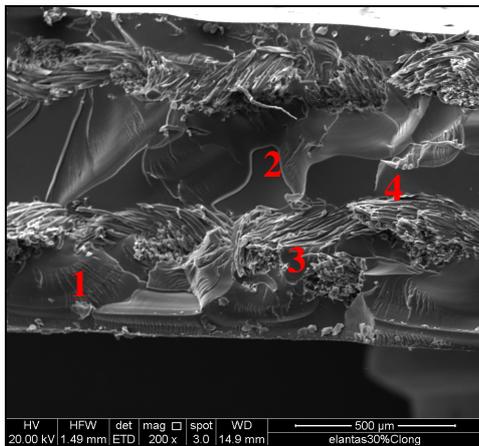
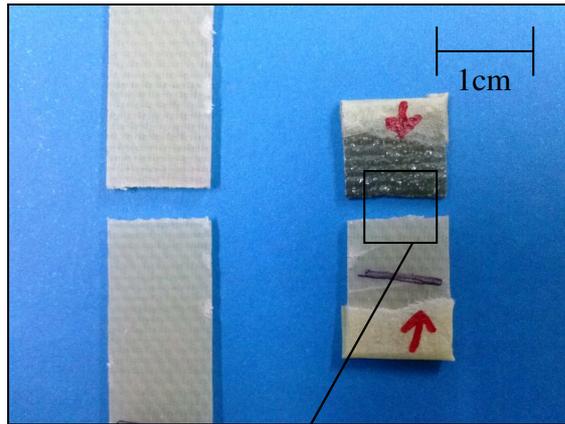


Figure 7.6 – ELANTAS – 30% vol. Tessuto di Cotone – frattura nella direzione longitudinale, della TRAMA (visualizzate le fibre in ORDITO)

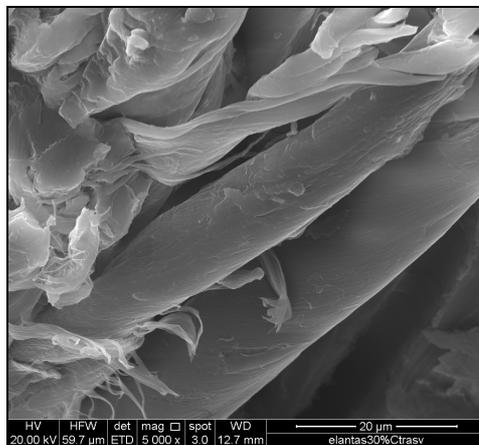
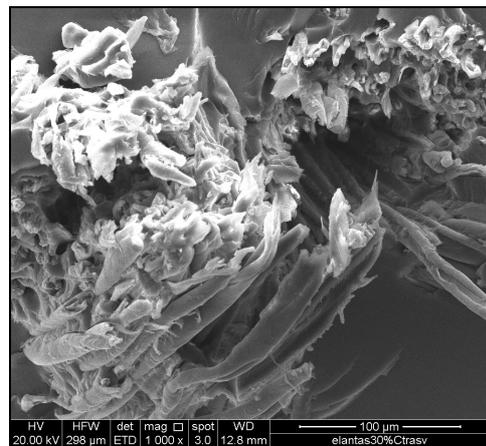
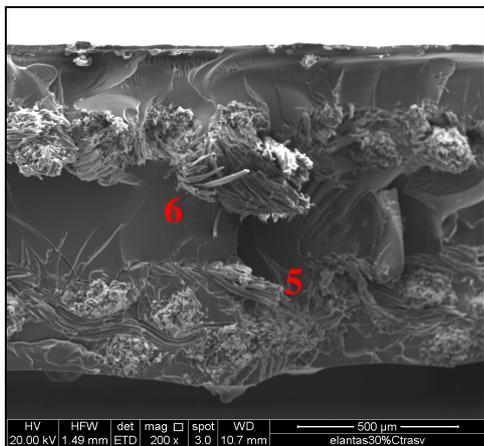
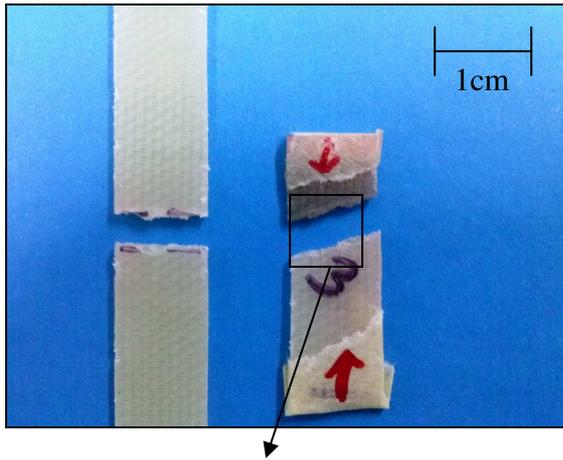


Figure 7.7 - ELANTAS – 30% vol. Tessuto di Cotone – frattura in direzione trasversale, dell'ORDITO (visualizzate le fibre in TRAMA)

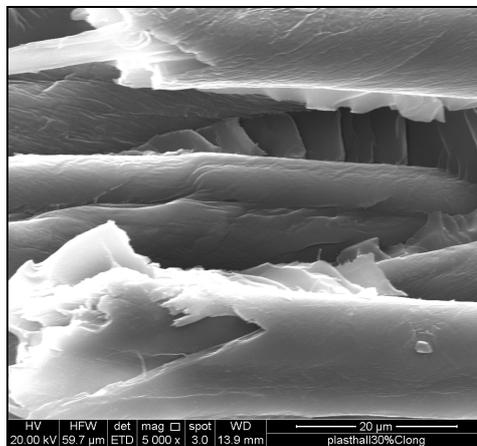
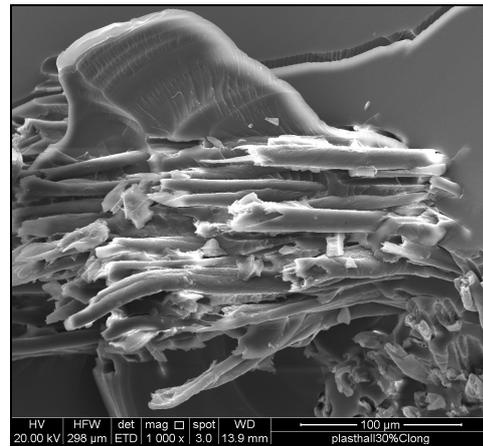
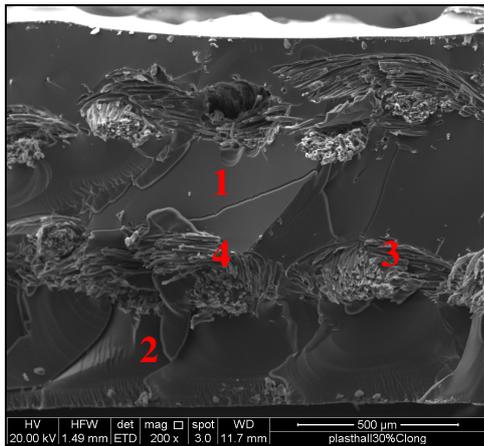
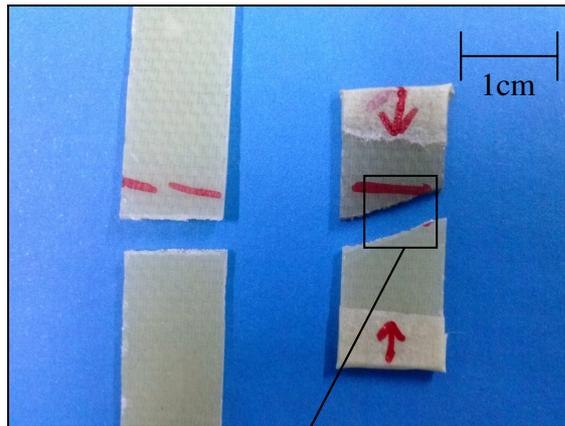


Figure 7.8 – PlastHall – 30% vol. Tessuto di Cotone – frattura in direzione longitudinale, della TRAMA (visualizzate le fibre in ORDITO)

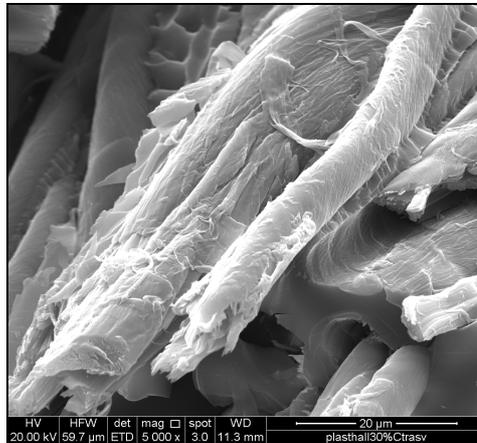
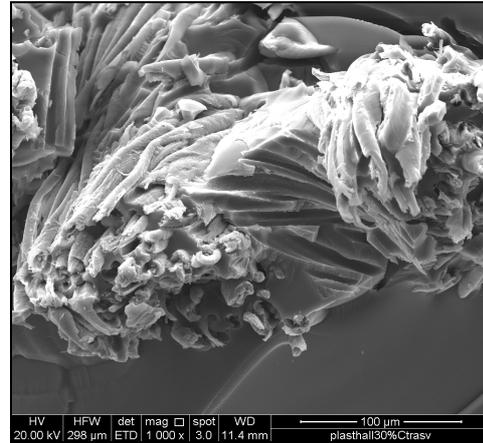
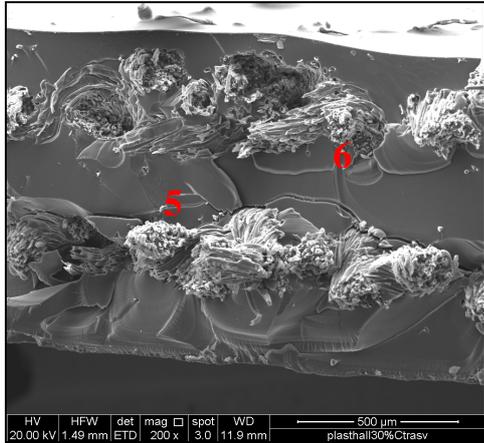
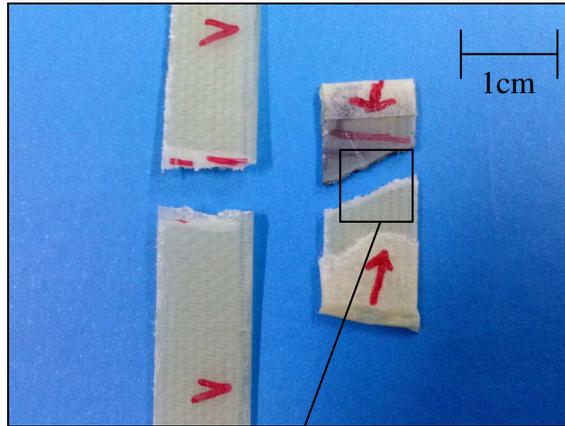


Figure 7.9 - PlastHall – 30% vol. Tessuto di Cotone – frattura in direzione trasversale, dell'ORDITO (visualizzate le fibre in TRAMA)

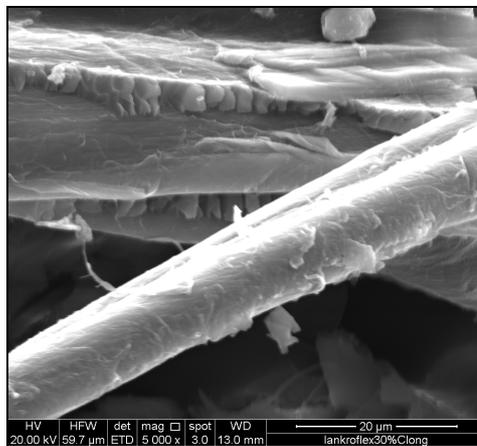
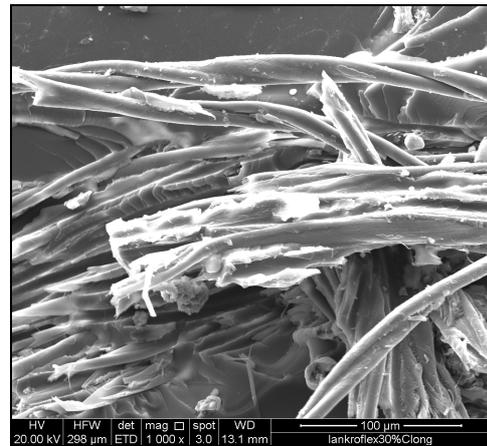
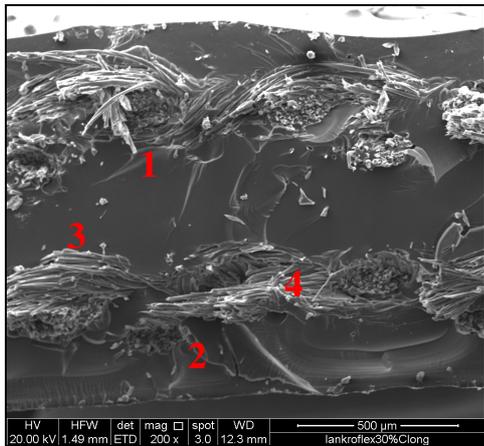
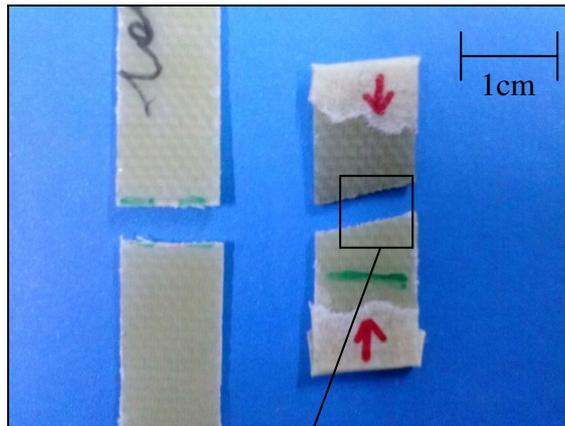


Figure 7.10 – Lankroflex L – 30% vol. Tessuto di Cotone – frattura in direzione longitudinale, della TRAMA (visualizzate le fibre in ORDITO)

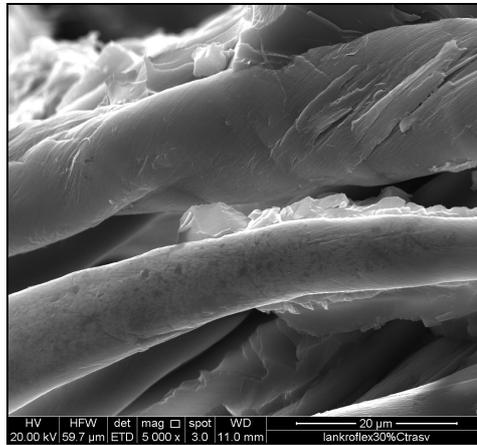
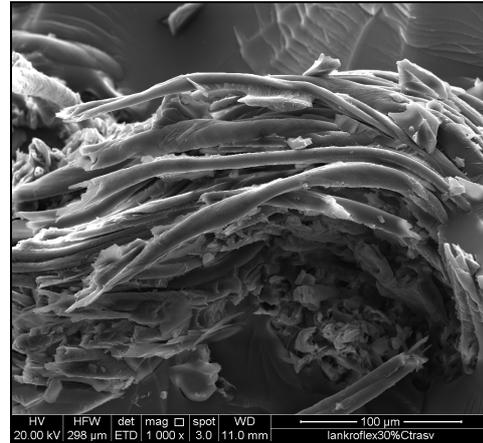
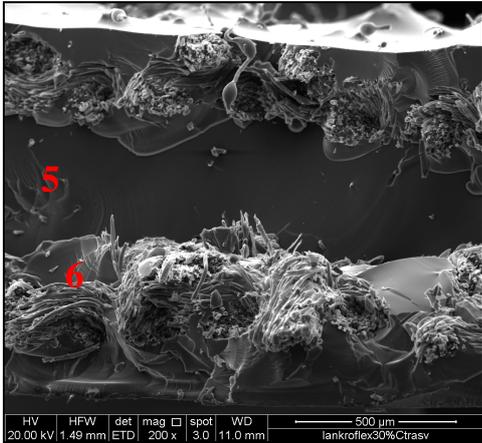
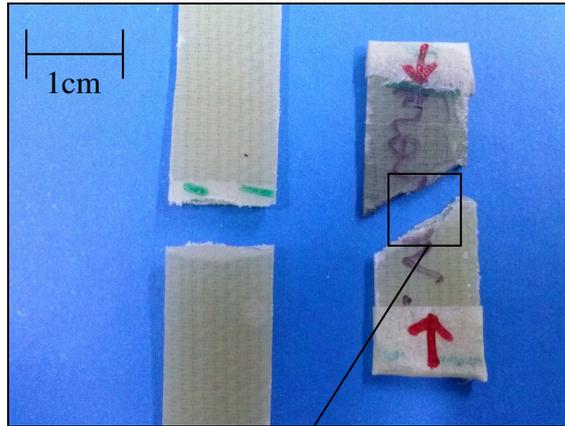


Figure 7.11 – Lankroflex L – 30% vol. Tessuto di Cotone – frattura in direzione trasversale, dell'ORDITO (visualizzate le fibre in TRAMA)

Nelle figure precedenti (7.6-7.11) sono mostrate le immagini dei provini fratturati e le micrografie SEM delle superfici di frattura in entrambe le direzioni, quella della trama (che mostra le fibre in ordito) e quella dell'ordito (che mostra le fibre in trama).

Da un'attenta analisi delle micrografie ad ingrandimenti spinti, sembra che in tutti i casi proposti sia presente una buona impregnazione dei fili di tessuto da parte della matrice resinosa.

Le linee di rottura dei campioni fratturati nella direzione della trama sembrano abbastanza lineari (punto 1 - figure 7.6-7.11), con il percorso di frattura che segue il piano dei fili in ordito. I principali meccanismi di fallimento sono la frattura fragile della matrice (punto 2 - figure 7.6-7.11), la rottura delle fibre in trama (punto 3 - figure 7.6-7.11) e il fenomeno definito "*delaminazione*", dalla matrice di resina da parte delle fibre in ordito (punto 4 - figure 7.6-7.11).

Nei provini fratturati seconda la direzione dell'ordito, i percorsi di frattura sembrano più tortuosi (punto 5 - figure 7.6-7.11) e si può notare che proprio molti fili di ordito presentano un lieve fenomeno di "*pull-out*" dalla matrice epossidica (punto 6 - figure 7.6-7.11).

7.3 Analisi DMA: misure e risultati

Sono state realizzate alcune piastre di materiale composito di dimensioni 100x100x1.5 mm, utilizzando le tre matrici epossidiche studiate nel presente lavoro. Dalla piastra sono stati opportunamente ricavati dei campioni di dimensioni pari a circa 30x10x1.5 mm, sui quali sono state realizzate analisi DMA nelle stesse modalità utilizzate per le prove precedenti, sul materiale puro, di cui sono riportati i risultati in termini di modulo conservativo G' e di fattore $\tan \delta$.

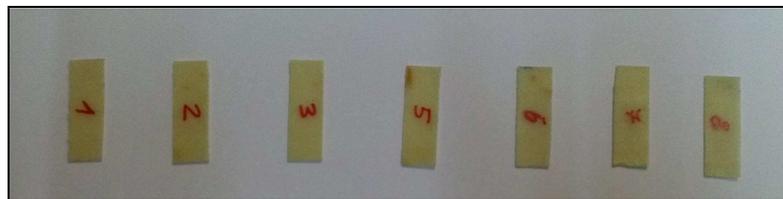


Figura 7.12 – Campioni di materiale composito per analisi DMA

Di seguito vengono presentati i grafici relativi ad un confronto tra la resina epossidica pura, per i tre sistemi studiati, e i rispettivi compositi fibro-rinforzati. Successivamente sono stati inseriti i diagrammi utili ad ottenere un confronto fra i tre materiali compositi realizzati.

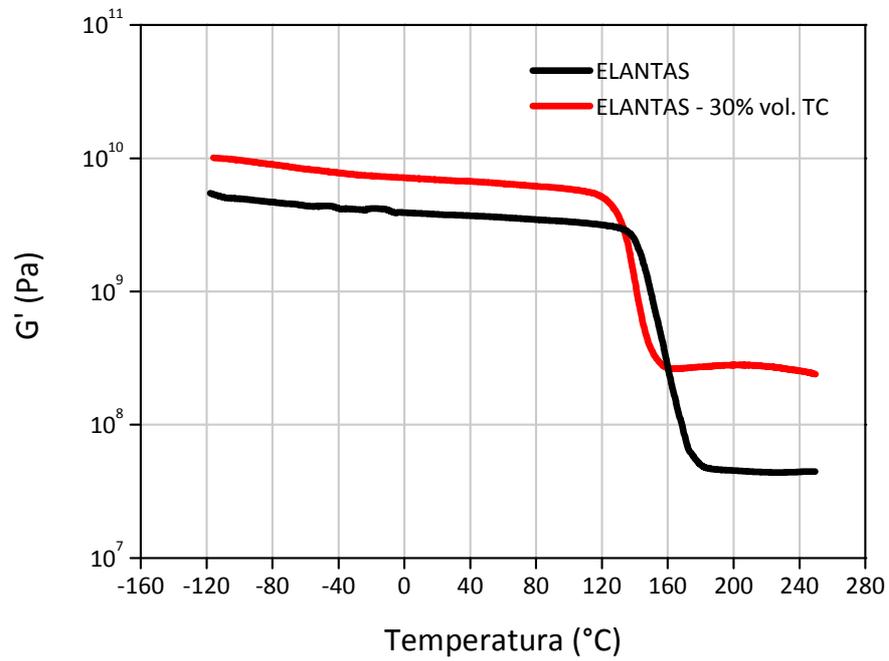


Figura 7.13 – Modulo conservativo vs temperatura (ELANTAS puro – mat. composito)

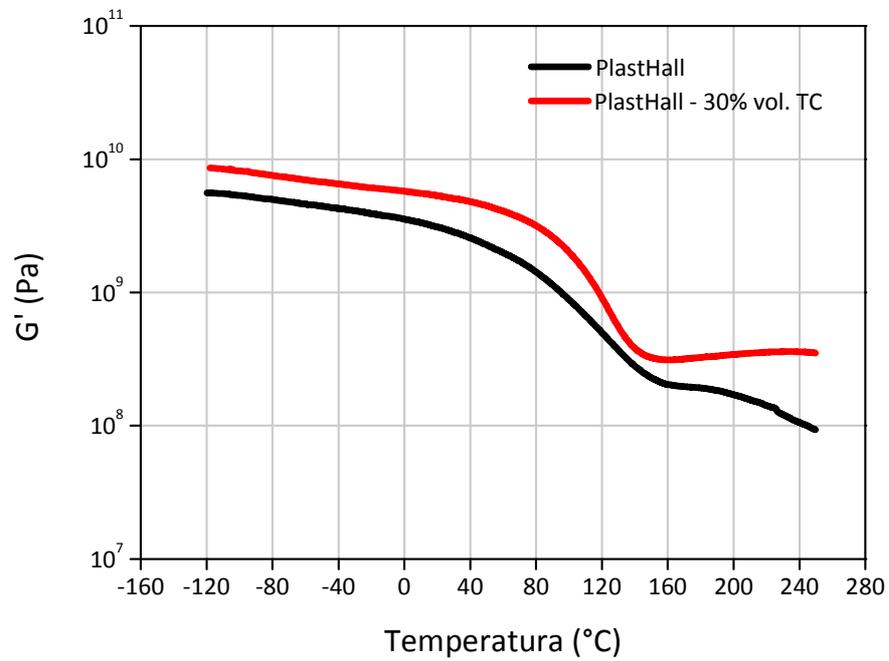


Figura 7.14 – Modulo conservativo vs temperatura (PlastHall puro – mat. composito)

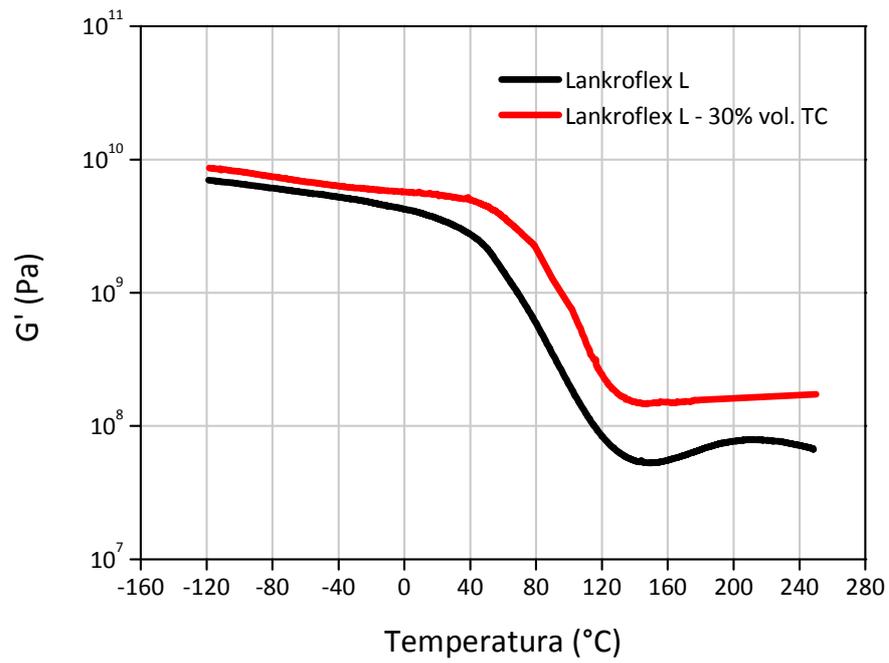


Figura 7.15 – Modulo conservativo vs temperatura (Lankroflex L puro – mat. composito)

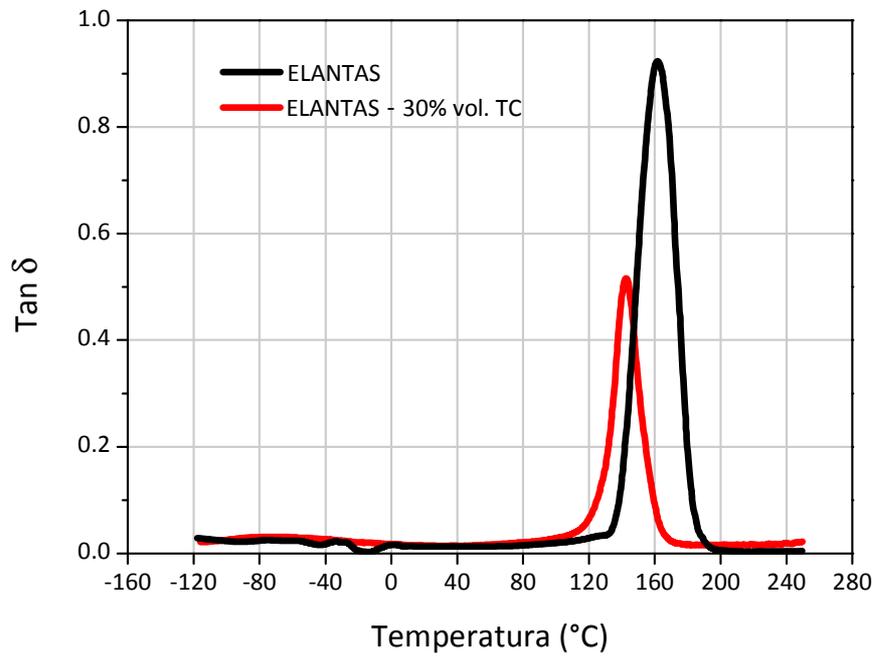


Figura 7.16 – Fattore tan δ vs temperatura (ELANTAS puro – mat. composito)

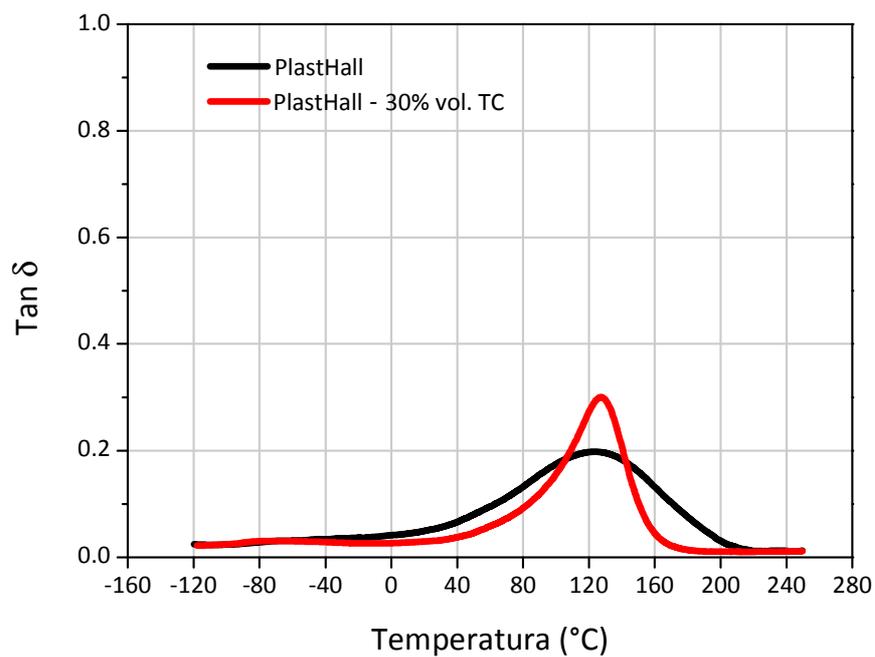


Figura 7.17 – Fattore tan δ vs temperatura (PlastHall puro – mat. composito)

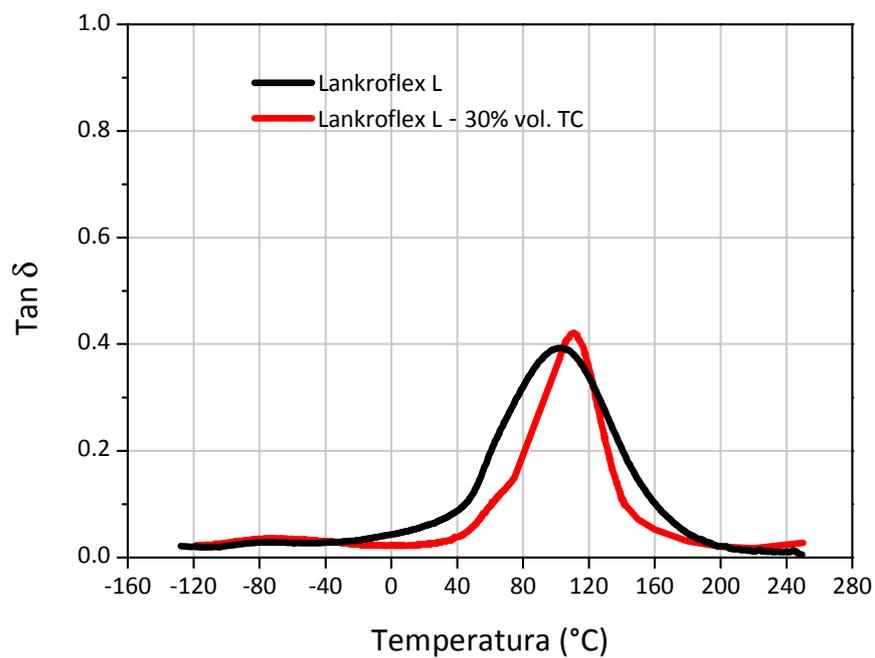


Figura 7.18 – Fattore tan δ vs temperatura (Lankroflex L puro – mat. composito)

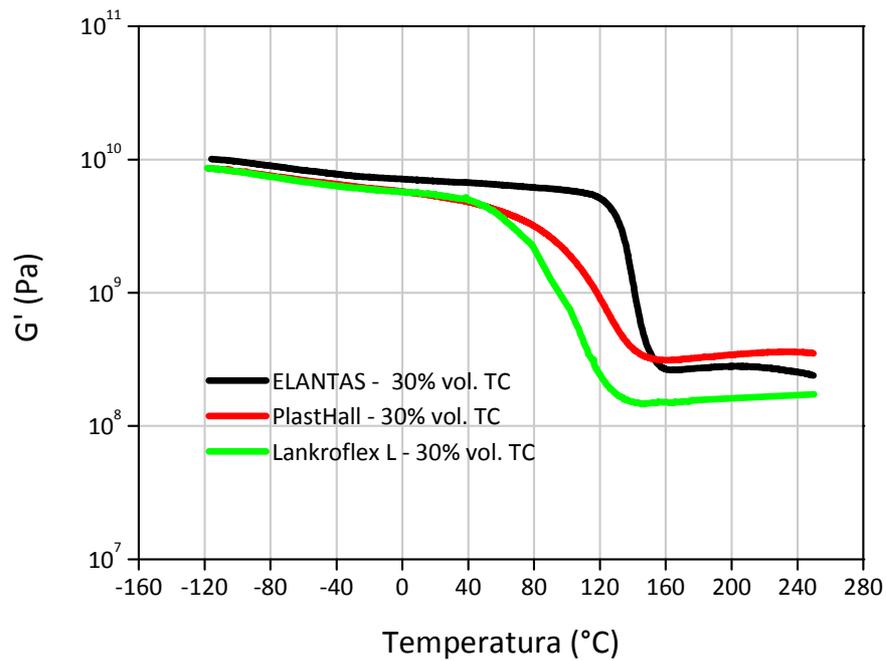


Figura 7.19 – Modulo conservativo vs temperatura per i tre tipi di materiale composito

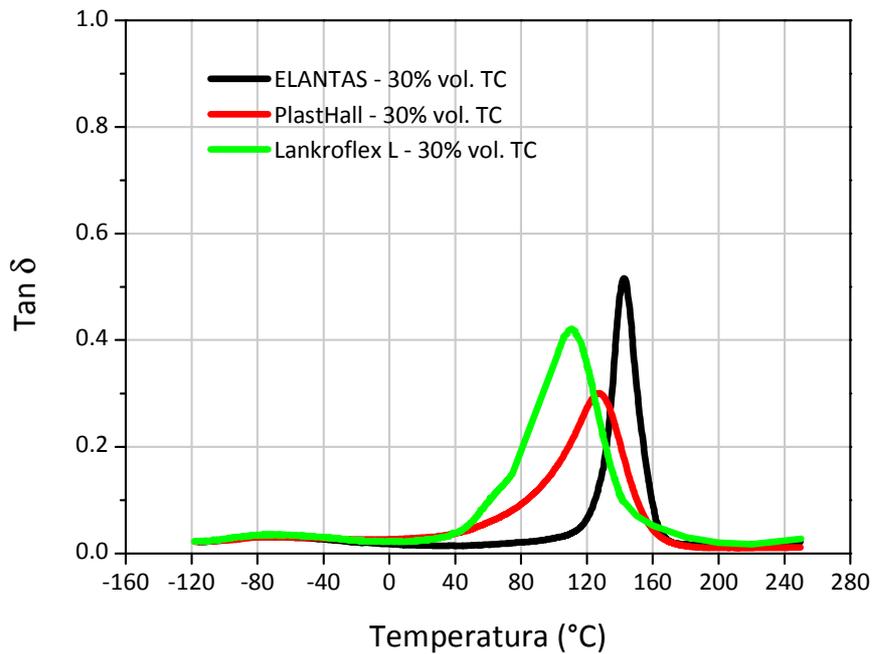


Figura 7.20 – Fattore tan delta vs temperatura per i tre tipi di materiale composito

Per quanto riguarda il modulo conservativo, è facile notare che il sistema rinforzato con il 30% in volume di tessuto di cotone riporta valori maggiori rispetto al sistema non caricato, lungo tutto l'intervallo di temperature di prova, per tutti i tipi di materiale composito realizzati.

Dall'analisi delle curve riportanti il fattore $\tan \delta$ con la temperatura, è possibile osservare un incremento della T_g pari a circa l'8% e al 10% rispettivamente per i sistemi a base di olio di lino epossidato *PlastHall* e *Lankroflex L*, ed una lieve diminuzione per il sistema a matrice tradizionale. In tutti i casi proposti l'ampiezza del picco (*FWHM*) risulta diminuire significativamente, di circa il 50%, segno della creazione di un sistema più omogeneo nella realizzazione del composito.

Da un interessante confronto tra i tre materiali compositi, si evince che i valori di temperatura di transizione vetrosa risultano abbastanza vicini, ovvero rispettivamente, per il composito a matrice tradizionale e per le due matrici bio a base *PlastHall* e *Lankroflex L*, di circa 140°C, 130°C e 110°C.

7.4 Prove di flessione a tre punti: misure e risultati

Sono state effettuate prove di flessione su cinque campioni di dimensioni pari a circa 100x10x1.5 mm per ogni tipologia di materiale, ricavati dalle piastre ottenute per ogni matrice considerata in questo lavoro di tesi, mediante un dinamometro *INSTRON* modello 3360. Nello specifico, i campioni sono stati analizzati in due direzioni, quella longitudinale e quella trasversale, rispetto al tessuto, seguendo la trama e l'ordito, per verificarne le proprietà, essendo quest'ultimo di tipo commerciale. Le prove sono state effettuate fino a rottura dei materiali, utilizzando una cella di carico da 5 kN, a temperatura ambiente e in condizioni da laboratorio.



Figura 7.21 - Campioni di materiale composito, prima e dopo l'analisi

Nell'analisi eseguita, i provini sono stati vincolati nella parte inferiore su due appoggi (coltelli fissi di supporto), posti ad una determinata distanza (span) tra loro, nel nostro caso 5 cm, e sollecitati nella parte centrale da un cuneo che si sposta con movimento solidale alla traversa mobile della macchina, impostando la velocità di 2 mm/min per l'applicazione del carico (figura 7.22). Sono state calcolate la massima resistenza a flessione (σ_f) e il modulo a flessione (E_f).



Figura 7.22 – Prova di flessione a tre punti su materiale composito

Di seguito sono riportati i grafici relativi alle prove, considerando tutti i campioni analizzati e suddivisi per direzione di sollecitazione, in maniera tale da poter ricavare un quadro generale delle proprietà in relazione alla quantità di rinforzo (30% vol. di tessuto di cotone per tutte le matrici considerate) e alla sollecitazione secondo la trama e l'ordito dello stesso.

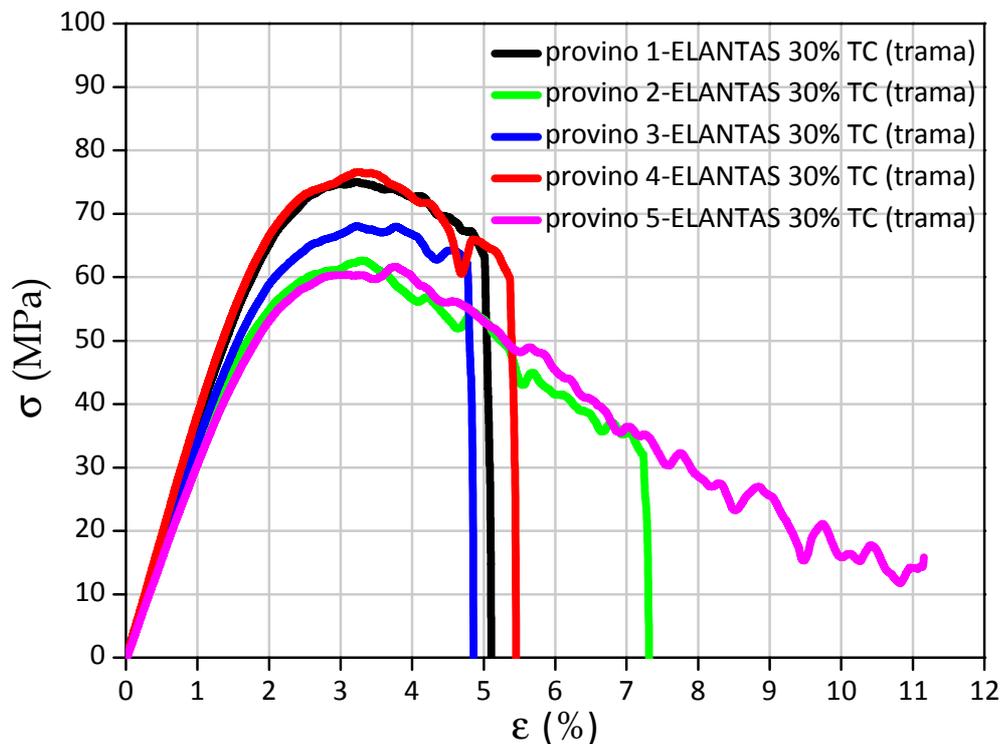


Figura 7.23 – Prove di flessione a tre punti su materiale composito a matrice ELANTAS: sollecitazione longitudinale (direzione trama)

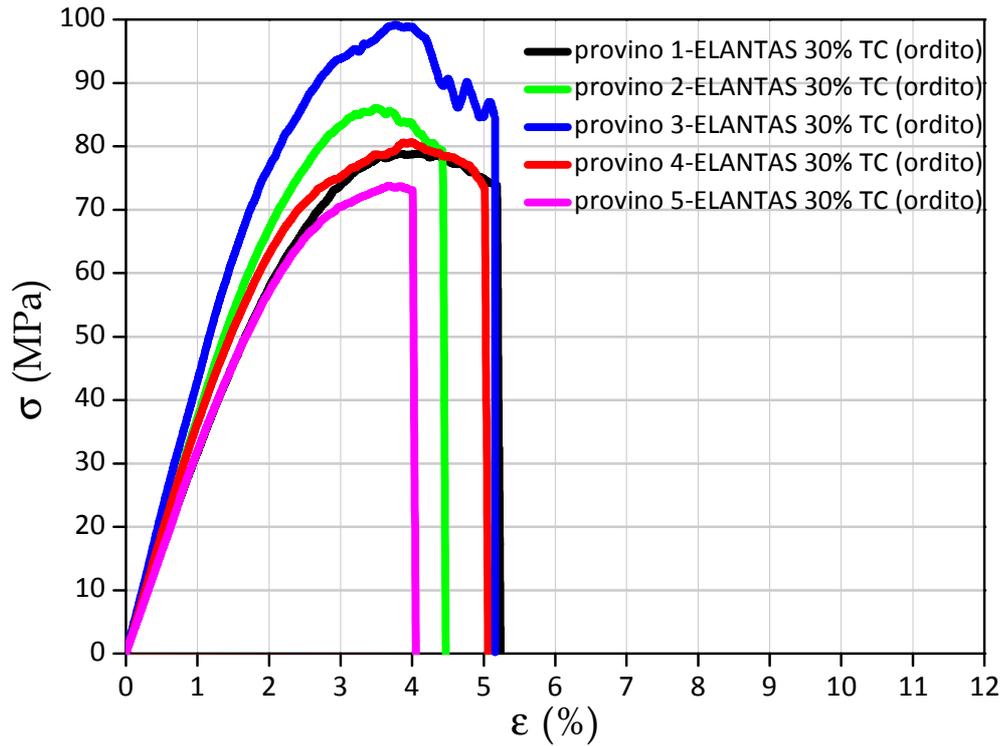


Figura 7.24 – Prove di flessione a tre punti su materiale composito a matrice ELANTAS: sollecitazione trasversale (direzione ordito)

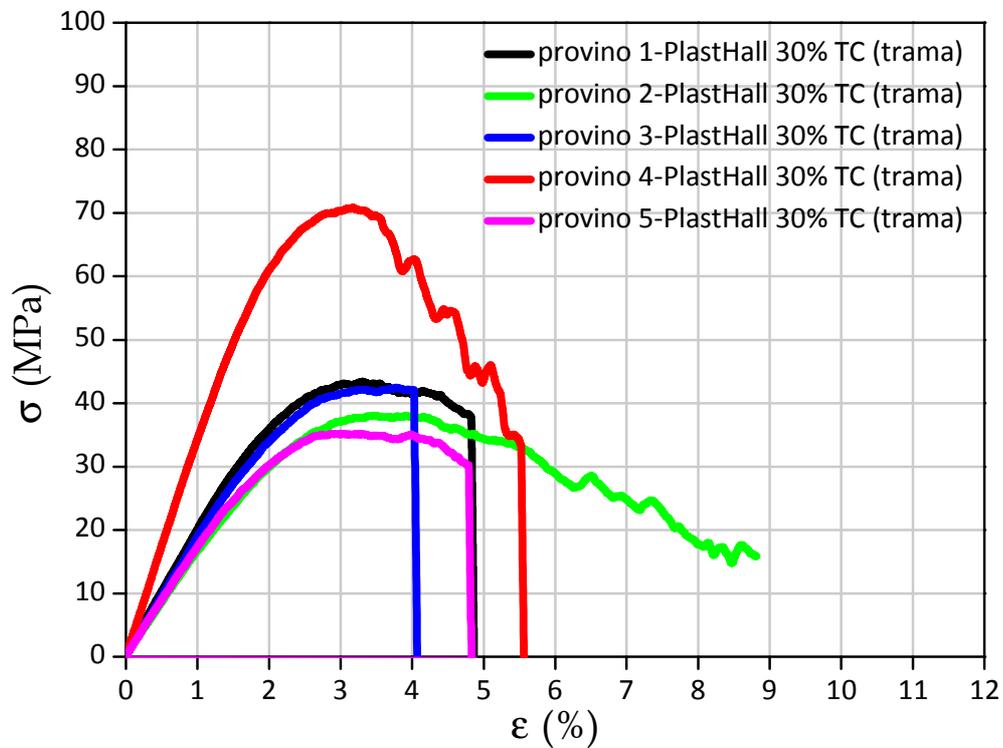


Figura 7.25 – Prove di flessione a tre punti su materiale composito a matrice PlastHall: sollecitazione longitudinale (direzione trama)

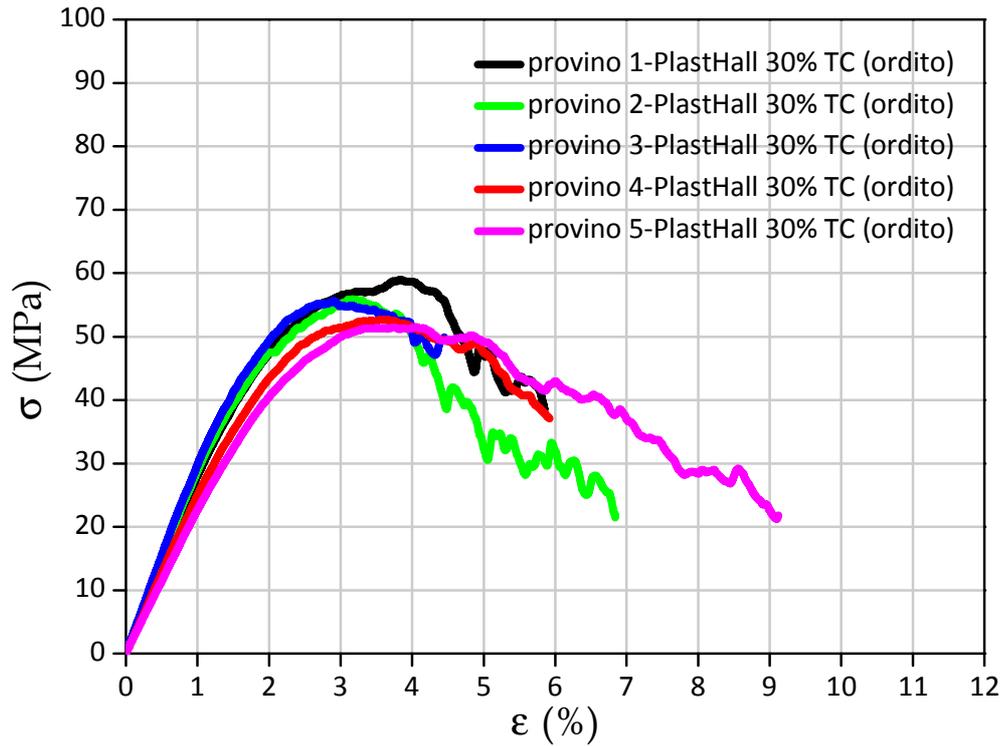


Figura 7.26 – Prove di flessione a tre punti su materiale composito a matrice PlastHall: sollecitazione trasversale (direzione ordito)

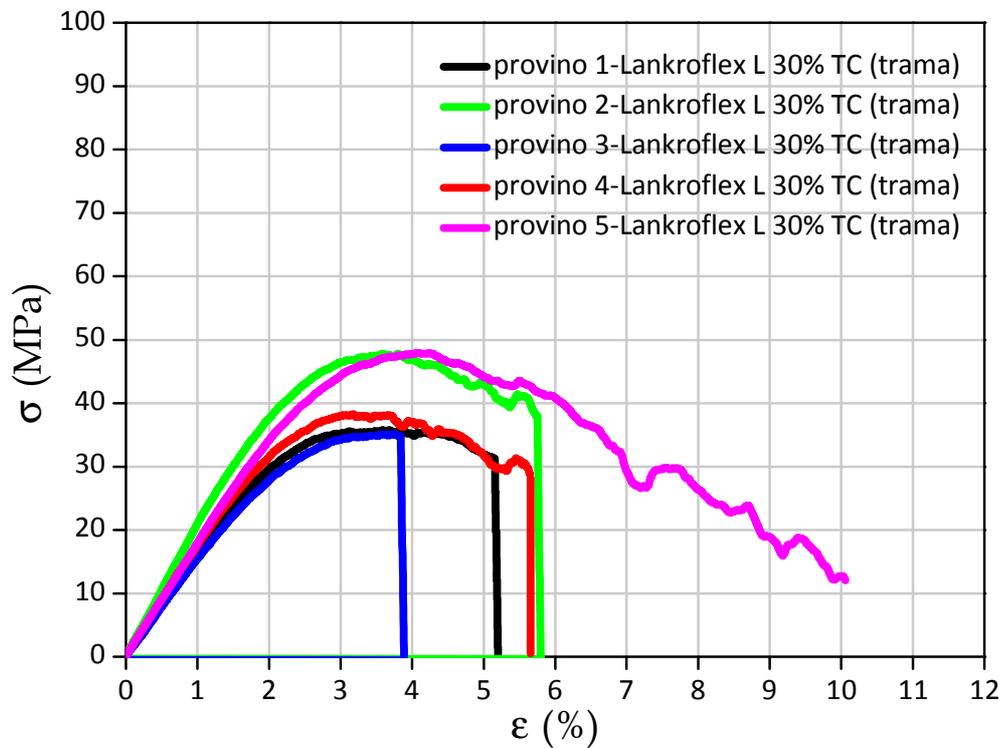


Figura 7.27 – Prove di flessione a tre punti su materiale composito a matrice Lankroflex L: sollecitazione longitudinale (direzione trama)

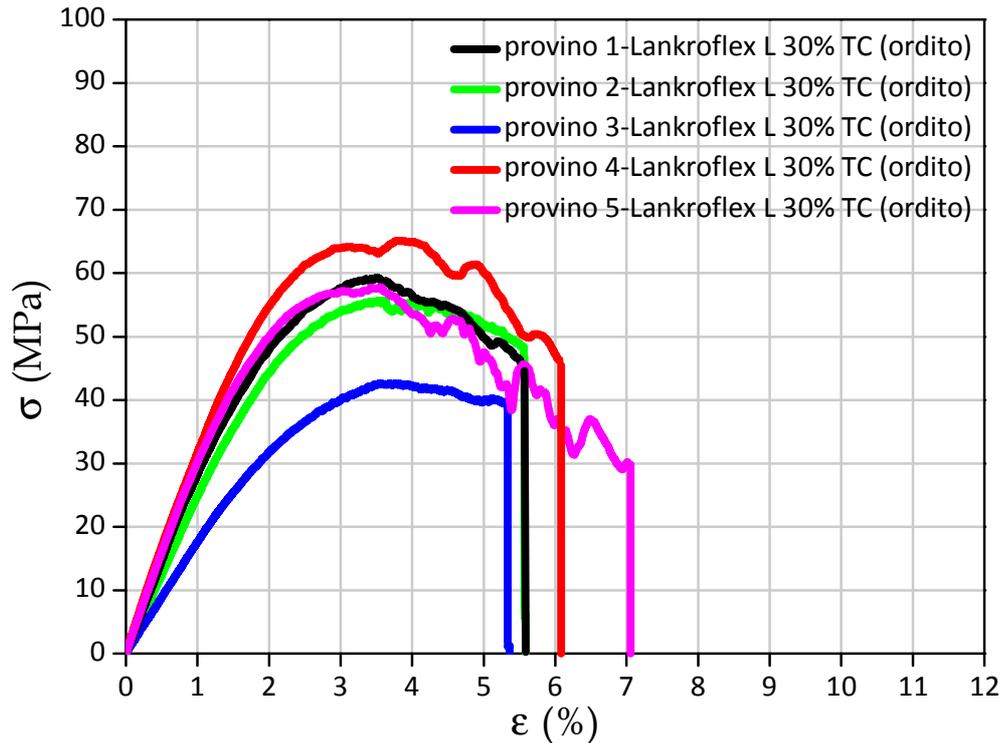


Figura 7.28 – Prove di flessione a tre punti su materiale composito a matrice Lankroflex L: sollecitazione trasversale (direzione ordito)

Tutte le curve sforzo-deformazione riportate forniscono precise indicazioni sul comportamento a flessione statica dei tre sistemi proposti e analizzati. La pendenza del primo tratto delle curve (quello a comportamento elastico lineare), fornisce indicazioni sulla rigidità del materiale; i massimi delle curve invece sono indicativi della resistenza a flessione dei compositi, e segnano l'inizio dei meccanismi di danneggiamento inter e intra-laminari combinati, evidenziati dall'andamento irregolare delle curve nella seconda parte.

Si riporta di seguito una tabella dei risultati dell'analisi, come medie dei valori ottenuti, in termini di resistenza e modulo elastico a flessione.

<i>Campione</i>	<i>E_f (MPa)</i>	<i>σ_f (MPa)</i>
<i>ELANTAS 30% TC (trama)</i>	3537±230	69±7
<i>ELANTAS 30% TC (ordito)</i>	3773±488	84±10
<i>PlastHall 30% TC (trama)</i>	2362±653	46±14
<i>PlastHall 30% TC (ordito)</i>	2929±363	55±3
<i>Lankroflex L 30% TC (trama)</i>	1835±192	41±6
<i>Lankroflex L 30% TC (ordito)</i>	2993±782	56±8

Tabella 7.1 – Valori medi e relative dev. standard per modulo e resistenza a flessione

In linea di massima è possibile affermare che, dai valori ottenuti, non risulta una marcata differenza tra il comportamento dei materiali compositi sollecitati nelle due direzioni del rinforzo, confermando l'utilizzo di un tessuto commerciale "bilanciato" per la realizzazione del manufatto finale.

In generale i materiali compositi a matrice bio-epossidica mostrano valori di modulo e resistenza a flessione lievemente inferiori rispetto al sistema che utilizza una resina tradizionale. E' possibile notare però una deformazione massima, raggiunta prima del cedimento dei campioni, pari a circa il 4% per il sistema a matrice tradizionale e a circa il 6% per i sistemi a matrice bio.

In particolare è possibile evidenziare che tutti i campioni della serie a base *PlastHall* sollecitati nella direzione dell'ordito non sono giunti a rottura e la prova è stata interrotta in corrispondenza di un eccessivo scivolamento dei provini tra gli appoggi fissi, fenomeno che si è verificato solo in alcuni casi durante l'analisi delle restanti serie di campioni.

7.5 Proprietà a rottura - prove di impatto (test Charpy): misure e risultati

Sono state effettuate prove ad impatto su cinque provini per ogni tipologia di materiale; i parametri impostati sono quelli descritti preliminarmente per questo tipo di prove e i campioni, non dotati di intaglio, sono di dimensioni pari a circa 80x10x1.5 mm. Inoltre anche in questo caso sono state effettuate prove nelle due direzioni, quella longitudinale e trasversale della trama e dell'ordito, relativamente al tessuto di cotone utilizzato come rinforzo.

Nelle tabelle, successivamente riportate, sono indicati i valori caratteristici di prova, in termini di valori medi con le relative deviazioni standard.

<i>Campione</i>	F_{picco} (N)	E_{picco} (J)	E_{break} (J)	<i>Resilienza</i> (kJ/m ²)
<i>ELANTAS 30% TC (trama)</i>	92.255±35.004	0.029±0.005	0.064±0.021	5.880±1.156
<i>ELANTAS 30% TC (ordito)</i>	112.719±44.024	0.083±0.067	0.111±0.063	8.978±3.503
<i>PlastHall 30% TC (trama)</i>	46.931±11.819	0.016±0.004	0.034±0.017	6.074±3.975
<i>PlastHall 30% TC (ordito)</i>	70.718±10.910	0.035±0.016	0.049±0.023	6.758±2.647
<i>Lankroflex L 30% TC (trama)</i>	80.683±37.731	0.025±0.006	0.046±0.023	2.979±1.409
<i>Lankroflex L 30% TC (ordito)</i>	53.039±0.455	0.044±0.027	0.064±0.030	8.589±1.189

Tabella 7.2 – Valori medi e relative dev. standard per prove ad impatto Charpy

Per quanto riguarda le prove di rottura per impatto, anche in questo caso non è possibile notare valori significativamente differenti per le prove effettuate impattando i materiali nelle due direzioni del tessuto di rinforzo, come riportato dai relativi valori medi e deviazioni standard in tabella 7.2. Inoltre i due sistemi a matrice bio riportano buone caratteristiche di resistenza all'impatto rispetto al sistema a matrice tradizionale, mostrando di poter assorbire buone quantità di energia prima della rottura.

❖ CAPITOLO 8

Conclusioni

8.1 Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi sono stati studiati e sviluppati nuovi sistemi compositi, a matrici termoindurenti ricavate da fonti rinnovabili, rinforzati con fibre di origine naturale.

La prima fase del progetto di ricerca è stata dedicata all'ottimizzazione del protocollo di cura delle matrici, a partire dalla scelta dell'agente indurente, delle condizioni di tempo e temperatura per la fase di reticolazione e di un eventuale trattamento termico di post-cura, e alla caratterizzazione dei prodotti ottenuti in termini di proprietà termiche, meccaniche, dinamico-meccaniche e di trasporto. Successivamente è stato realizzato uno studio comparativo delle prestazioni dei nuovi materiali con una resina epossidica tradizionale di pari funzionalità e ottenuta con le stesse condizioni di cura. In ultimo sono stati realizzati e caratterizzati i materiali compositi basati su tutte le matrici studiate e rinforzati con tessuto di cotone.

La scelta di ricorrere a pre-polimeri di origine naturale è stata fatta nell'ottica di utilizzare fonti agricole rinnovabili per ridurre lo sfruttamento delle risorse petrolchimiche e quindi l'inquinamento derivante dall'utilizzo delle stesse. L'impiego di un tessuto di rinforzo di origine naturale, ha consentito la realizzazione di un materiale *fully-biobased* a ridotto impatto ambientale.

I risultati sperimentali hanno mostrato quanto di seguito riportato.

Attraverso le analisi termiche al DSC e le prove reologiche è stato possibile ottimizzare un protocollo di cura della durata complessiva di 150 minuti, per le bioresine. In tali condizioni è stato possibile ottenere, anche per il sistema tradizionale, un elevato grado di reticolazione D_c (superiore al 90%). L'analisi termogravimetrica ha evidenziato una stabilità termica inferiore delle bioresine, rispetto al sistema tradizionale, ma di contro, come atteso, un residuo quasi nullo a fine prova (rispetto a circa il 3% della resina epossidica convenzionale).

Dalle analisi dinamico-meccaniche sulle resine pure, il modulo conservativo varia molto all'aumentare della temperatura per i tre sistemi. Fino a temperatura ambiente resta confrontabile, in un valore compreso tra i 5-7 GPa; per le due bioresine comincia a diminuire lentamente a partire da 40 e 70°C e per il sistema convenzionale resta quasi costante, diminuendo drasticamente intorno a 130°C.

Inoltre è stato riscontrato che i segnali di dissipazione meccanica mostrano caratteristiche geometriche molto diverse per i sistemi studiati, quali intensità e ampiezza a mezza altezza (*FWHM*) del picco del fattore $\tan\delta$. Il segnale basso e slargato, per le due bioresine, è indice di una maggiore disomogeneità reticolare, rispetto al sistema tradizionale, riconducibile all'intrinseca struttura chimica del prepolimero di base *ELO*, ricavato da fonti naturali con molteplici costituenti. Tra le due bioresine, mostra il valore più alto di T_g quella a base *PlastHall*. Nella valutazione del parametro *HDT*, è stato interessante notare che la stessa bioresina epossidica mostra un valore superiore di circa il 10% rispetto al sistema tradizionale a base *ELANTAS*.

Dai test di assorbimento di acqua è possibile notare che l'aumento percentuale di peso della resina convenzionale si attesta ad un valore inferiore all'1% a fine prova, mentre per i due biosistemi tale percentuale sale fino a circa il 2%. Il comportamento migliore, ancora una volta, è da ricercare nella resina a base *PlastHall*, che mostra anche un assorbimento di acqua più lento nel tempo, rispetto alla resina a base *Lankroflex L*, il cui incremento di peso dell'1% avviene dopo appena 36 ore dall'inizio della prova. Le prove DMA effettuate a valle di queste analisi non mostrano sostanziali ed evidenti cambiamenti nei valori caratteristici di prova. Anche dalle analisi effettuate in toluene, la bioresina a base *Lankroflex L* riporta un consistente aumento percentuale di peso già dopo circa 7 giorni in immersione, ovvero circa il 30%. Per il sistema a base *PlastHall* tale valore viene raggiunto a fine prova, mentre per la resina convenzionale i valori di assorbimento risultano molto esigui. Dalle analisi DMA effettuate successivamente all'immersione in toluene, è stato possibile notare un peggioramento generale delle caratteristiche dei sistemi bio, con un evidente crollo della temperatura di transizione vetrosa.

I valori ottenuti nelle prove meccaniche mostrano un comportamento simile per le due bioresine, lievemente inferiore se confrontato al sistema convenzionale; il comportamento migliore, in termini di modulo e di resistenza massima a flessione, è stato ottenuto da parte della resina a base *PlastHall* che risultava già nelle precedenti prove la bioresina più performante.

In generale, il sistema tradizionale risponde con un comportamento più fragile, riporta quindi una maggiore rigidità flessionale rispetto ai sistemi bio,

giungendo a rottura per valori massimi di deformazione inferiori di circa il 2-3% rispetto a questi ultimi.

Dalle prove distruttive ad impatto con pendolo *Charpy*, è stato possibile evincere che le bioresine assorbono più energia prima di arrivare a rottura e riportano valori maggiori di resistenza all'impatto, rispetto alla resina convenzionale.

Dalle analisi sperimentali effettuate sui materiali compositi realizzati con il 30% in volume di rinforzo, è stato possibile evincere quanto di seguito riportato: le prove DMA hanno mostrato, come atteso, un miglioramento in termini di modulo conservativo lungo tutto l'intervallo di temperature considerato. Dall'analisi delle curve del fattore $\tan \delta$, è stato possibile osservare un incremento della T_g per i sistemi a base di olio di lino epossidato *PlastHall* e *Lankroflex L*, pari a circa l'8 e il 10%, rispettivamente. In tutti i casi proposti l'ampiezza del picco (*FWHM*) risulta diminuire significativamente, di circa il 50%. Da un interessante confronto tra i tre compositi, si evince che i valori più elevati di temperatura di transizione vetrosa risultano rispettivamente per il composito a matrice tradizionale e per quello a matrice *PlastHall* pari a circa 140°C e 130°C, significativamente vicini.

Nelle analisi a flessione, è evidente il verificarsi di meccanismi di danneggiamento inter e intra-laminari combinati mentre non si notano chiare differenze tra il comportamento dei materiali sollecitati nelle due direzioni del tessuto di rinforzo. Resta da sottolineare una deformazione massima a rottura maggiore per i compositi a matrice bio.

Riguardo alle prove di rottura *Charpy* per impatto, anche in questo caso non è possibile notare valori significativamente differenti per le prove effettuate sollecitando i materiali nelle due direzioni del tessuto di rinforzo. I due sistemi a matrice *ELO* riportano buone caratteristiche di resistenza all'impatto rispetto al sistema a matrice tradizionale, mostrando di poter assorbire discrete quantità di energia prima della rottura.

❖ BIBLIOGRAFIA

- [1] W. Callister, “*Materials Science and Engineering: An Introduction*”, Fifth Ed.-New York, s.e., 1999.
- [2] S. L. Simon and J. K. Gillham, *Thermosetting cure diagrams: Calculation and application*, J. Appl. Polym. Sci., 53, 709-727, 1994.
- [3] J. B. Enns and J. K. Gillham, *Time–temperature–transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets*, J. Appl. Polym. Sci., 28, 2567-2591, 1983.
- [4] J.-M. Raquez, M. Deléglise, M.-F. Lacrampe, P. Krawczak, *Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: a critical review*, Prog. In Polym. Sci., 35, 487-509, 2010.
- [5] H. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York, 1982.
- [6] N. Boquillon and C. Fringant, *Polymer networks derived from curing of epoxidized linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners*, Polymer, 41, 8603-8613, 2000.
- [7] L. Matejka, J. Lovy, S. Pokorny, K. Bouchal, and K. Dusek, J., *Curing epoxy resins with anhydrides. Model reactions and reaction mechanism*, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 21, 2873, 1983.
- [8] L. Shechter, J. Wynstra, and R. P. Kurkijy, *Glycidyl Ether Reactions with Amines*, Ind. Eng. Chem. 48, 94-97, 1956.
- [9] A.R. Mahendran, N. Aust, G. Wuzella, A. Kandelbauer, *Synthesis and characterization of a bio-based resin from linseed oil*, Macromol. Symp., 311, 18-27, 2012.
- [10] N. Supanchaiyamat, Peter S. Shuttleworth, Andrew J. Hunt, James H. Clark, Avtar S. Matharu, *Thermosetting resin based on epoxidized linseed oil and bio-derived cross-linker*. Green Chem., 14, 1759-1765, 2012.
- [11] De Nograro F.F., Liano-Ponte R., Mondragon I., Polymer, 37, 1589, 1996.

- [12] Heux L., Halary J.L., *Dynamic mechanical and ^{13}C n.m.r. investigations of molecular motions involved in the β relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines*, Polym Eng Sci., 31, 1767-1778, 1997.
- [13] Garcia F., Soares B.G., Pita V. J. R. R., Sanchez R., Rieumont J., *Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines*, J. Appl. Polym. Sci., 106, 2047-2055, 2007.
- [14] Lee-Sullivan P., Dykeman D., *Guidelines for performing storage modulus measurements using the TA Instruments DMA 2980 three-point bend mode: I. Amplitude effects¹*, Polym. Testing, 19, 155-164, 2000.
- [15] May C.A. and G.Y. Tanaka, *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1973.
- [16] Potter W.G., *Epoxide Resins*, Springer-Verlag, New York, 1970.
- [17] Bauer R.S., *Epoxy Resin Chemistry, Advance Chemistry 114*, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
- [18] Lee H. and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resin*, McGraw Hill, New York, 1976.
- [19] Bucknall C.B., *Toughened Thermoplastic*, Wiley, New York, 1977.
- [20] Kinloch A.J. and R.J. Young, *Fracture Behaviour of Polymer*, Appl. Sci., New York, 1983.
- [21] Verchere D., Sautereau H., Pascault J.P., Moschiar S.M., Riccardi C.C., Williams R.J., J. Appl. Polym. Sci., 41, 467, 1990.
- [22] H. Miyagawa, A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, *Thermo-Physical and impact properties of epoxy containing Epoxidized Linseed Oil, 1 – Anhydride-cured epoxy*, Macromol. Mater. Eng., 289, 629-635, 2004.
- [23] H. Miyagawa, A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, *Thermo-Physical and impact properties of epoxy containing Epoxidized Linseed Oil, 2 – Amino-cured epoxy*, Macromol. Mater. Eng., 289, 636-641, 2004.
- [24] A.R. Mahendran, G. Wuzella, A. Kandelbauer, N. Aust, *Thermal cure kinetics of epoxidized linseed oil with anhydride hardener*. J. Therm. Anal. Calorim. 107, 989-998, 2012.
- [25] N. Boquillon, *Use of an epoxidized oil-based resin as matrix in vegetable fibers-reinforced composites*. 101, 4037-4043, 2006.
- [26] P. Sharma, Progr. Polym. Sci. **31**, 983, 2006.
- [27] R. Wang, T.P. Schuman, eXpress Polym. Lett. **7**, 272, 2013.