

**UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI NAPOLI  
“FEDERICO II”**



**FACOLTÁ DI INGEGNERIA**

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione

CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA

IN

INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE STRUTTURE  
(XXI CICLO)

*“Sviluppo di sistemi epossidici per la produzione di preimpregnati unidirezionali ad alta  $T_g$  e lunga shelf- life”*

**Relatore:**

**Ch.mo Prof. Ing. D. Acierno**

**Tutor:**

**Dott. Eugenio Amendola**

**Tutor aziendale:**

**Dott. Valeria Vinti**

**Candidata**

**Valeria Caggiano**

a.a. 2007-2008

<b>INDICE</b>	<b>1</b>
<b>INDICE DELLE FIGURE E DELLE TABELLE</b>	<b>3</b>
INDICE DELLE FIGURE	3
INDICE DELLE TABELLE	7
<b>CAPITOLO 1</b>	
<b>INTRODUZIONE</b>	<b>9</b>
Prefazione e scopo del lavoro di ricerca	10
1.1..Motori aerospaziali a propellente solido	16
<b>1.1.1 Lanciatore ARIANE 5</b>	<b>17</b>
<b>1.1.2 Vettore VEGA</b>	<b>18</b>
<b>1.1.3 Ciclo di produzione di un motore</b>	<b>20</b>
1.2 Materiali compositi	22
<b>1.2.1 Preimpregnati : caratteristiche e produzione</b>	<b>24</b>
<b>1.2.2 Tecnologia del Filament winding</b>	<b>25</b>
1.3 Fibre di rinforzo	30
<b>1.3.1. Fibre di Carbonio</b>	<b>31</b>
<b>CAPITOLO 2</b>	
<b>MATERIALI E METODI</b>	<b>38</b>
2.1 Matrici termoindurenti: Caratteristiche e Proprietà	40
2.2 Agenti di cura	50
<b>2.2.1 Agenti di cura attivabili a temperatura ambiente</b>	<b>51</b>
<b>2.2.2 Agenti di cura a temperatura elevate ed ambiente</b>	<b>54</b>
<b>2.2.3 Agenti di cura ad elevata temperatura</b>	<b>55</b>
<b>2.2.4 Miscele di agenti di cura</b>	<b>56</b>
2.3 Temperatura di transizione vetrosa e sua determinazione	58

2.4 Materiali e miscele analizzate	66
<b>2.4.1 Processo di preparazione</b>	<b>69</b>
2.5 Metodi di caratterizzazione	70
<b>2.5.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)</b>	<b>70</b>
<b>2.5.2 Termogravimetria</b>	<b>71</b>
<b>2.5.3 Analisi reometrica</b>	<b>72</b>
<b>2.5.4 Spettroscopia Infrarossa</b>	<b>75</b>
<b>CAPITOLO 3</b>	
<b>RISULTATI SPERIMENTALI</b>	<b>79</b>
3.1 Caratterizzazione componenti	80
3.2 Caratterizzazione miscele	83
3.3 Set di possibili formulazioni eposs-amminiche individuate e loro caratterizzazione	90
3.4 Studio di sistemi commerciali di riferimento	111
<b>CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI</b>	<b>122</b>
<b>APPENDICE A</b>	<b>126</b>
<b>APPENDICE B</b>	<b>138</b>
<b>APPENDICE C</b>	<b>148</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>157</b>

**Indice delle figure**

<b>Figura I:</b> Schema del progetto di ricerca	pag.14
<b>Figura 1.1:</b> Schema di un motore e particolare dell'involucro	pag.16
<b>Figura 1.2:</b> Vettori DELTA II e DELTA III	pag.17
<b>Figura 1.3:</b> Vettore ARIANE 5	pag.18
<b>Figura 1.4:</b> Vettore modulare VEGA	pag.19
<b>Figura 1.5:</b> Ciclo produttivo di un involucro in carbonio	pag.20
<b>Figura 1.6:</b> Inserimento delle skirt nell'involucro	pag.21
<b>Figura 1.7:</b> Andamento proprietà meccaniche per materiali compositi e loro componenti	pag.23
<b>Figura 1.8:</b> Pannelli sandwich	pag.23
<b>Figura 1.9:</b> Prepreg TOW	pag.24
<b>Figura 1.10:</b> Prepreg TAPE	pag.24
<b>Figura 1.11:</b> Schematizzazione di macchina per filament winding	pag.26
<b>Figura 1.12:</b> Avvolgimenti circolari, elicoidali, polari	pag.27
<b>Figura 1.13:</b> Struttura allotropica del carbonio	pag.31
<b>Figura 1.14:</b> Strutture fibrose presenti sul mercato	pag.32
<b>Figura 1.15:</b> Struttura chimica del PAN	pag.33
<b>Figura 1.16:</b> Principali fasi del processo produttivo	pag.34
<b>Figura 1.17:</b> Campi di esistenza delle diverse di fibre di carbonio	pag.35
<b>Figura 1.18:</b> Fibre di Carbonio	pag.36
<b>Figura 2.1:</b> Componenti base di una resina epossidica	pag.41
<b>Figura 2.2:</b> Reazione tra epichloridrina e bisfenolo	pag.42
<b>Figura 2.3:</b> Polimero della resina epossidica	pag.45
<b>Figura 2.4:</b> Andamento della temperatura (a) e della viscosità (b) durante la fase di cura	pag.45
<b>Figura 2.5:</b> Ciclo termico e di pressione una poliaddizione	pag.47
<b>Figura 2.6:</b> Diagramma TTT di un processo di cura	pag.49
<b>Figura 2.7:</b> Reazioni tra epossido e ammina	pag.51
<b>Figura 2.8:</b> Meccanismo di reazione tra il gruppo epossido e l'ammina terziaria (base di Lewis)	pag.52
<b>Figura 2.9:</b> Struttura di una poliammina	pag.52
<b>Figura 2.10:</b> Struttura chimica di un'ammidoammina	pag.53

<b>Figura 2.11:</b> Confronto tra alcuni agenti di cura amminici	pag.53
<b>Figura 2.12:</b> Meccanismo di reazione epossido/Acido di Lewis	pag.54
<b>Figura 2.13:</b> Meccanismo di reazione Epossido/anidride	pag.55
<b>Figura 2.14:</b> Reazione di reticolazione tra un gruppo amminico e un gruppo epossidico	pag.56
<b>Figura 2.15:</b> Struttura molecolare di una resina epossidica	pag.57
<b>Figura 2.16:</b> Reazione di omopolimerizzazione dell'eossido	pag.57
<b>Figura 2.17:</b> Andamento relativo della velocità $V_R$ e della velocità $V_{MS}$ durante un esperimento	pag.59
<b>Figura 2.18:</b> Andamento, in funzione della temperatura, del volume totale e del volume occupato	pag.61
<b>Figura 2.19:</b> Individuazione della temperatura di transizione vetrosa mediante calorimetria differenziale a scansione	pag.65
<b>Figura 2.20:</b> Omogenizzatore Ultra Turrax T25	pag.69
<b>Figura 2.21:</b> Camere di alloggio del DSC	pag.70
<b>Figura 2.22:</b> Schematizzazione di una TGA	pag.72
<b>Figura 2.23:</b> Moti vibrazionale di una molecola	pag.78
<b>Figura 3.1:</b> Termogramma del DGEBA EPON 828	pag.80
<b>Figura 3.2:</b> Termogramma del DDS	pag.82
<b>Figura 3.3:</b> Scansione al DSC del DDS	pag.81
<b>Figura 3.4:</b> Andamento della Tg al variare della concentrazione di DDS nel sistema	pag.85
<b>Figura 3.5:</b> Andamento della Tg al variare della concentrazione di $BF_3$ -MEA nel sistema	pag.86
<b>Figura 3.6:</b> Temperatura di transizione vetrosa rilevata per diverse classi di agenti di cura	pag.86
<b>Figura 3.7:</b> Pannello su cui sono stati alloggiati i diversi campioni analizzati	pag.89
<b>Figura 3.8:</b> Particolare del pannello su di un unico tessuto	pag.89
<b>Figura 3.9:</b> Grafico logaritmico del modulo elastico vs il tempo	pag.91

<b>Figura 3.10:</b> Andamento della viscosità complessa vs deformazione a T= 120°C per la mix DGEBA+23%DDS	pag.92
<b>Figura 3.11:</b> Andamento della viscosità complessa vs deformazione a T= 120°C per ma mix DGEBA+23%DDS+ 1%BF <sub>3</sub> -MEA	pag.93
<b>Figura 3.12:</b> Andamento della viscosità complessa vs deformazione a T= 120°C per ma mix DGEBA+17%ARADUR	pag.93
<b>Figura 3.13:</b> Intersezione tra G' e G'' verso il tempo per mix DGEBA+23%DDS curata a 120°C	pag.94
<b>Figura 3.14:</b> Profilo di viscosità complessa della mix DGEBA+23%DDS+1%BF <sub>3</sub> -MEA curata a 120°C	pag.94
<b>Figura 3.15:</b> Intersezione tra G' e G'' per mix DGEBA+ 17%ARADUR curata a 120°C	pag.95
<b>Figura 3.16:</b> Profili di viscosità complessa delle tre formulazioni in esame	pag.95
<b>Figura 3.17:</b> Spettro FTIR del componente epossidico DGEBA nel range [1400-800 cm <sup>-1</sup> ]	pag.98
<b>Figura 3.18:</b> FTIR dell'agente di cura DDS [4000-2500 cm <sup>-1</sup> ]	pag.98
<b>Figura 3.19:</b> FTIR dell'agente di cura ARADUR [4000-2500 cm <sup>-1</sup> ]	pag.99
<b>Figura 3.20:</b> Spettro FTIR del sistema A in cura confrontato con spettro DGEBA [980-850 cm <sup>-1</sup> ]	pag.99
<b>Figura 3.21:</b> Spettro FTIR del sistema A in cura confrontato con spettro DGEBA [1300-1000 cm <sup>-1</sup> ]	pag.100
<b>Figura 3.22:</b> Spettro FTIR del sistema A in cura [3600-2800cm <sup>-1</sup> ]	pag.100
<b>Figura 3.23:</b> Spettro FTIR del sistema A in cura confrontato con spettro DDS [3600-3320 cm <sup>-1</sup> ]	pag.101
<b>Figura 3.24:</b> Spettro FTIR del sistema A in cura [1800-1500 cm <sup>-1</sup> ]	pag.101
<b>Figura 3.25:</b> Spettro FTIR del sistema A in cura confrontato con spettro DDS [1400-1200 cm <sup>-1</sup> ]	pag.102
<b>Figura 3.26:</b> Spettro FTIR del sistema B in cura confrontato con spettro DGEBA [1000-880 cm <sup>-1</sup> ]	pag.103
<b>Figura 3.27:</b> Spettro FTIR del sistema B in cura confrontato con	pag.103

spettro DGEBA [1300-1200 $\text{cm}^{-1}$ ]	
<b>Figura 3.28:</b> Spettro FTIR del sistema B in cura confrontato con spettro DDS [3600-2800 $\text{cm}^{-1}$ ]	pag.104
<b>Figura 3.29:</b> Spettro FTIR del sistema B in cura confrontato con spettro DDS [1700-1400 $\text{cm}^{-1}$ ]	pag.104
<b>Figura 3.30:</b> Spettro FTIR del sistema B in cura confrontato con spettro DDS [1400-1200 $\text{cm}^{-1}$ ]	pag.105
<b>Figura 3.31:</b> Spettro FTIR del sistema C confrontato con spettro DGEBA [950-880 $\text{cm}^{-1}$ ]	pag.105
<b>Figura 3.32:</b> Spettro FTIR del sistema C confrontato con spettro ARADUR [4000-3200 $\text{cm}^{-1}$ ]	pag.106
<b>Figura 3.33:</b> Spettro FTIR del sistema C confrontato con spettro ARADUR[1800-1500 $\text{cm}^{-1}$ ]	pag.106
<b>Figura 3.34:</b> Diagramma delle isoterme del sistema DGEBA+23%DDS+1%BF3-MEA	pag.107
<b>Figura 3.35:</b> Diagramma della conversione $\alpha$ vs il tempo di cura a differenti temperature	pag.108
<b>Figura 3.36:</b> Diagramma $d\alpha/dt$ vs il tempo a diverse temperature	pag.108
<b>Figura 3.37:</b> Diagramma $d\alpha/dt$ vs $\alpha$ a temperatura di cura di 140°C	pag.109
<b>Figura 3.38:</b> Diagramma $d\alpha/dt$ vs $\alpha$ a temperatura di cura di 150°C	pag.109
<b>Figura 3.39:</b> Diagramma $d\alpha/dt$ vs $\alpha$ a temperatura di cura di 160°C	pag.110
<b>Figura 3.40 :</b> Grafico di Arrhenius $\ln k$ vs $1/T$	pag.111
<b>Figura 3.41:</b> TGA e DSC della resina Huntsman riferimento “as arrived” analizzata a 10°C/min	pag.113
<b>Figura 3.42:</b> TGA e DSC del prepreg Huntsman riferimento “as arrived” analizzata a 10°C/min	pag.114
<b>Figura 3.43:</b> TGA e DSC della resina batch B “as arrived” analizzata a 10°C/min	pag.114
<b>Figura 3.44:</b> TGA e DSC del prepreg batch B “as arrived” analizzata a 10°C/min	pag.115
<b>Figura 3.45:</b> TGA e DSC della resina batch C “as arrived” analizzata a 10°C/min	pag.115

<b>Figura 3.46:</b> Confronto di diverse curve G' al variare della temperatura di primo plateau	pag.117
<b>Figura 3.47:</b> Termogramma resina di riferimento "as arrived" e "aged" a 2.5°C/min	pag.118
<b>Figura 3.48:</b> Termogramma prepreg di riferimento "as arrived" e "aged" a 2.5°C/min	pag.118
<b>Figura 3.49:</b> Termogramma resina batch B "as arrived" e "aged" a 2.5°C/min	pag.118
<b>Figura 3.50:</b> Termogramma prepreg batch B "as arrived" e "aged" a 2.5°C/min	pag.119
<b>Figura 3.51:</b> Termogramma resina batch C "as arrived" e "aged" a 2.5°C/min	pag.119
<b>Figura 3.52:</b> Termogramma prepreg batch C "as arrived" e "aged" a 2.5°C/min	pag.119
<b>Figura 3.53:</b> Riduzione dell'entalpia nel passare dai sistemi "as arrived" a quelli "aged"	pag.120

#### Indice delle tabelle

<b>Tabella I:</b> Proprietà e caratteristiche da raggiungere	pag.13
<b>Tabella 2.1:</b> Resine epossidiche presenti in commercio	pag.43
<b>Tabella 2.2:</b> Proprietà di alcune resine per compositi	pag.47
<b>Tabella 2.3:</b> Proprietà meccaniche di resine epossidiche	pag.58
<b>Tabella 2.4:</b> Componenti analizzati	pag.67
<b>Tabella 2.5:</b> Miscela bi-componenti preparate e caratterizzate	pag.68
<b>Tabella 2.6:</b> Miscela tri-componenti preparate e caratterizzate	pag.68
<b>Tabella 2.7:</b> Procedura di preparazione delle formulazioni	pag.69
<b>Tabella 3.1:</b> Analisi termogravimetrica dei componenti	pag.81
<b>Tabella 3.2:</b> Analisi calorimetrica dei singoli componenti	pag.82
<b>Tabella 3.3:</b> Miscela bi-componenti	pag.83
<b>Tabella 3.4:</b> Miscela tri-componenti	pag.84
<b>Tabella 3.5:</b> Tabella riassuntiva dei risultati al DSC dei sistemi	pag.85
<b>Tabella 3.6:</b> Stabilità del sistema DGEBA+23%DDS	pag.87

<b>Tabella 3.7:</b> Stabilità del sistema DGEBA+23%DDS+ 1%BF3-MEA	pag.87
<b>Tabella 3.8:</b> Stabilità del sistema DGEBA+17%ARADUR	pag.88
<b>Tabella 3.9:</b> Valori di Tack per i sistemi in esame	pag.90
<b>Tabella 3.10:</b> Set di formulazioni individuate per il raggiungimento del target richiesto	pag.90
<b>Tabella 3.11:</b> Confronto dei valori di $t_{\text{gelo}}$ valutati	pag.96
<b>Tabella 3.12:</b> Bande di frequenza caratteristiche del DGEBA	pag.97
<b>Tabella 3.13:</b> Valori di m e n valutati a diverse temperature	pag.110
<b>Tabella 3.14:</b> Prodotti commerciali Huntsman	pag.111
<b>Tabella 3.15:</b> Valori di Tonset e Tg dei sistemi studiati alle due diverse velocità di scansione	pag.115
<b>Tabella 3.16:</b> Valori ottenuti mediante analisi termogravimetrica alle diverse velocità di scansione	pag.116
<b>Tabella 3.17:</b> Confronto valori Tg ottenuti mediante DMA e DSC	pag.117
<b>Tabella 3.18:</b> Valori di Tg per sistemi “as arrived” ed invecchiati	pag.120
<b>Tabella 3.19:</b> Valori di Tg ed entalpia per sistemi a base di XB3515	pag.121

# CAPITOLO I INTRODUZIONE

## **Prefazione e scopo del lavoro di ricerca**

La continua evoluzione del mondo produttivo ed ingegneristico, insieme alle domande di mercato sempre più specifiche e mirate ha portato ad una nuova concezione di materiali.

I materiali devono rispondere a precise richieste e per questo risultano essere dei materiali tecnologicamente evoluti, fortemente funzionali, e progettati su misura presentando elevati gradi di complessità.

L'evoluzione dell'ingegneria dei materiali ha consentito di progettare materiali compositi, le cui proprietà meccaniche e funzionali possono essere bilanciate sia qualitativamente che quantitativamente per le specifiche finalità.

L'impiego di materiali compositi, negli ultimi anni ha avuto un notevole sviluppo in diversi settori industriali quali quello automobilistico, aeronautico, navale, edile e non ultimo quello spaziale.

Il settore aerospaziale è stato il primo in cui i materiali compositi sono stati studiati ed utilizzati per applicazioni di rilievo, in modo particolare per impieghi razzo – missilistici.

L'ottima resistenza di questi materiali a radiazioni gamma e UV, abbinate alla stabilità delle performance in un ampio range di temperature, rendono i materiali compositi utilizzabili anche fuori dell'atmosfera terrestre.

Il composito costituito da resina epossidica e fibra di carbonio ha sostituito l'acciaio nei motori a propellente solido per applicazioni balistiche e missili di piccole dimensioni. I materiali carbon – fenolici, data la loro resistenza alle alte temperature, sono i più utilizzati per gli ugelli dei missili. Il carbonio viene, inoltre, utilizzato come isolante termico per proteggere le strutture e gli altri componenti a bordo da balzi di temperatura eccessivi, come nel caso del riscaldamento aerodinamico prodotto dall'atmosfera nella fase di ascesa del vettore. Tali materiali, detti ablativi, consumandosi per sublimazione riescono a contenere la temperatura interna formando uno strato protettivo.

Anche nelle tecnologie satellitari la massa da mandare in orbita è un parametro chiave nello studio di fattibilità della missione. Nel caso dei satelliti e delle sonde spaziali non abitate il peso della struttura rappresenta solo il 7 – 8 % del totale al

momento del lancio. Per ottenere grandi resistenze unite a leggerezze estreme sono largamente impiegate parti a spessore variabile (anche frazioni di millimetro), realizzate con compositi opportunamente progettati.

Tali materiali vengono impiegati oltre che a livello strutturale anche per la produzione di componenti: antenne, pannelli solari, riflettori, sono alcuni degli esempi di applicazioni che richiedono elevate performance in determinati ambienti e ottima compattezza.

I materiali compositi sono dei sistemi eterogenei, costituiti da due o più elementi di natura chimica diversa, forma e caratteristiche svariate; dall'unione di tali costituenti si ottiene, solitamente, un prodotto avente prestazioni migliori dei singoli componenti. Gli elementi di base sono fibre di rinforzo, aventi ottime caratteristiche meccaniche, e matrici duttili con basse performance.

Le peculiarità di questi materiali fibro-rinforzati, in sostituzione a quelli tradizionali metallici sono svariate:

- riduzione del peso strutturale
- migliori caratteristiche meccaniche
- miglioramento della resistenza alla corrosione
- inattaccabilità da muffe e microrganismi
- riduzione dei componenti (anche 10 volte rispetto all'uso di metalli)
- garanzia di riparabilità e di ripristino delle caratteristiche iniziali
- migliori caratteristiche di insonorizzazione
- maggiore resistenza agli urti e vibrazioni
- elevata resistenza di isolamento magnetico e termico
- trasparenza alle radiazioni elettromagnetiche
- ottimo comportamento a fatica
- ottima stabilità dimensionale
- alto livello estetico di manufatti colorati e traslucidi

L'obiettivo del seguente progetto di ricerca è la produzione di preimpregnati unidirezionali carbon-epossidici innovativi da impiegare nel settore aerospaziale.

Lo scopo primario, quindi, è quello di mettere a punto una o più formulazioni di resine con cui impregnare le fibre di carbonio, sia in forma tow che tape unidirezionale ad elevato contenuto scientifico ed innovativo.

Le proprietà finali del manufatto saranno fortemente influenzate dalla struttura chimica, dalla purezza, dalla funzionalità e dalla composizione dei costituenti delle diverse formulazioni di matrice.

In commercio, sono presenti svariati sistemi di resina utilizzati nel settore dei materiali compositi avanzati, quali quelli in oggetto. In primis, è stata effettuata un'accurata ricerca bibliografica per individuare quelle che erano le formulazioni esistenti applicabili nel sistema in oggetto. Si è visto che i sistemi commerciali sebbene presentassero alcune proprietà eccellenti e conformi alle richieste non riuscissero a soddisfare contemporaneamente tutte le performance richieste.

Da qui la necessità di formulare in laboratorio sistemi innovativi di resina cercando di conciliare tutte le proprietà richieste. È stato condotto quindi uno studio teorico-sperimentale per correlare le diverse strutture chimiche alle proprietà dei manufatti finali.

Tale studio è stato condotto cercando di analizzare, al variare dei diversi componenti, alcune proprietà macroscopiche di rilevante interesse per il processo finale quali:

- La temperatura di transizione vetrosa
- Le condizioni di cura ottimali per migliorare alcune proprietà quali appunto la temperatura di transizione vetrosa
- La reattività del sistema, in termini di temperature di onset ed entalpie di reticolazione
- La stabilità dei sistemi in termini di shelf life e di tack (appiccicosità)

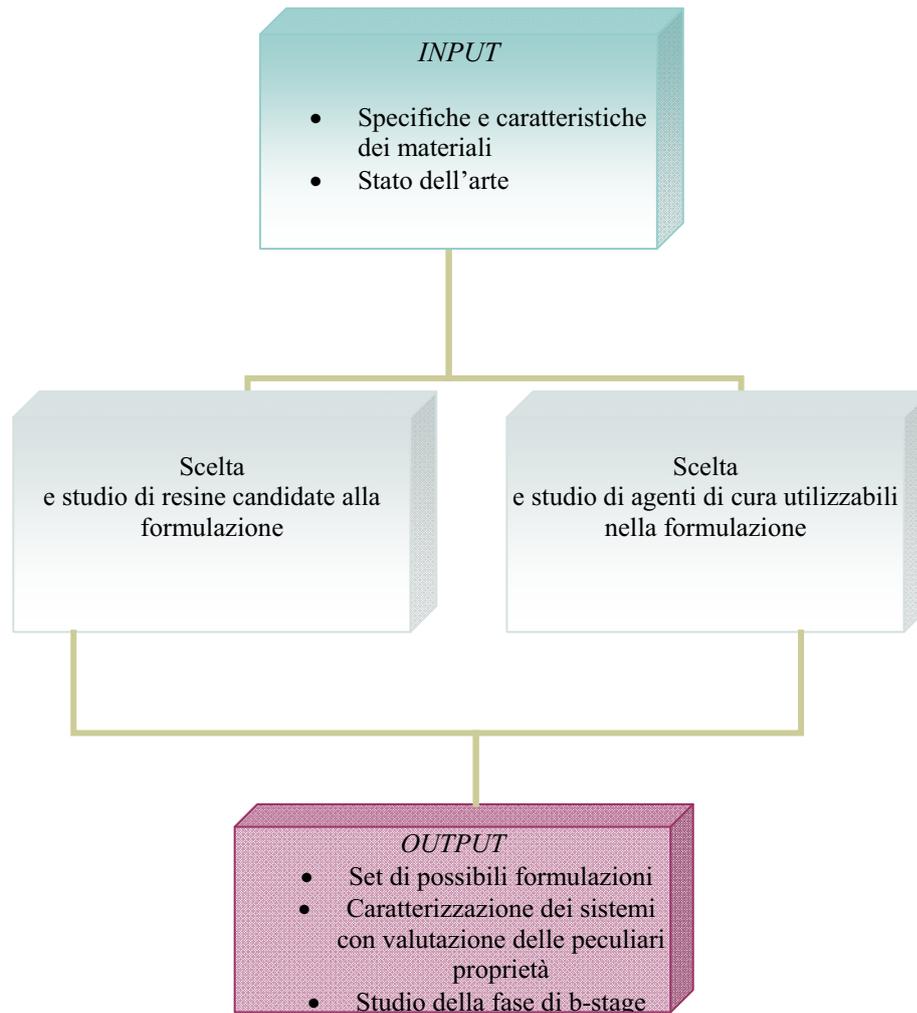
Le proprietà del manufatto finale sono elencate nella seguente tabella:

<i>PROPRIETA'</i>	<i>VALORI ATTUALI</i>		<i>VALORI ATTESI</i>
	Alta shelf life	Bassa shelf-	
	life	life	
	Bassa $T_g$	Alta $T_g$	
<i>Transizione Vetrosa (<math>T_g</math>)</i>	Tra 70 e 100 °C	Tra 140 e 180°C	<b><u>160-180°C</u></b>
<i>Out-Life a 23 °C</i>	≈ 12 mesi	≈ 10 giorni	<b><u>≈ 6 mesi/12 mesi</u></b>
<i>Shelf-life (Durabilità)</i>	≈ 12 mesi a 23°C	≈ 6 mesi a -18°C	<b><u>≈ 6 -12 mesi a 23°C</u></b>
<i>Tack (Appiccicosità)</i>	Media	Media	<b><u>Media</u></b>
<i>Stabilità nel tempo</i>	Buona	Scarsa	<b><u>Buona</u></b>
<i>Carico di rottura a shear [MPa]</i>	54	55	<b><u>55</u></b>
<i>Carico a rottura a trazione [MPa]</i>	2100	2300	<b><u>2300</u></b>

**Tabella I: Proprietà e caratteristiche da raggiungere**

L'attività di ricerca è stata condotta in collaborazione con la società AVIO, nelle sedi di Pomigliano d'Arco e Colleferro.

Le problematiche affrontate durante lo svolgimento del progetto di dottorato possono essere così schematizzate:



**Figura I: Schema del progetto di ricerca**

Il lavoro di tesi è stato organizzato in due sezioni, introduttiva e sperimentale.

Viene presentata una breve trattazione sui motori aerospaziali a propellente solido. Infatti, l'applicazione finale dei preimpregnati ottenuti prevede la produzione di manufatti compositi per tale settore. Vengono analizzati tutti i componenti di tali strutture e presentati due lanciatori spaziali quali ARIANE e VEGA. Inoltre viene presentato lo schema del processo produttivo di involucri motori a propellente solido, in fibre di carbonio.

Viene data, poi, un'ampia descrizione dei materiali presenti sul mercato (pregreg, sandwich, ecc) e successivamente vengono citati alcuni dei diversi processi di produzione esistenti (impregnazione a solvente, impregnazione a caldo, filament winding, ecc). Nell'ultima parte introduttiva vengono analizzati i componenti per la

produzione di preimpregnati, in particolare le fibre di carbonio e le resine epossidiche che risultano esser le protagoniste di questo lavoro.

Nella seconda sezione, quella operativo-sperimentale, sono stati analizzati tutti i possibili agenti di cura per le resine epossidiche studiate, con annessi processi di reticolazione.

Nella parte sperimentale è trattata l'analisi di una delle proprietà fondamentali di questo lavoro, cioè la temperatura di transizione vetrosa (Glass Transition Temperature,  $T_g$ ); ne viene data l'interpretazione e le diverse teorie esistenti sull'argomento.

Successivamente, vengono descritti i materiali, i dispositivi ed i parametri di processo impiegati nella preparazione delle formulazioni epossidiche, oggetto del presente lavoro di tesi. Si è fatta una panoramica di tutti i componenti base utilizzati e delle miscele bi-componenti e tri-componenti successivamente preparate. Infine, si sono analizzati da un lato i processi di preparazione delle formulazioni e dall'altra la strumentazione scientifica per la caratterizzazione dei sistemi.

Infine, vengono raccolti tutti i risultati sperimentali ottenuti mediante le diverse tecniche di caratterizzazione e l'individuazione del set di formulazioni che soddisfano i requisiti imposti dal seguente progetto di ricerca.

Infine sono presentate le conclusioni ed i lavori futuri da poter sviluppare.

Nell'appendice A viene, invece, presa in esame la situazione brevettuale ad oggi, riguardante le resine epossidiche; in particolare, sono stati analizzati: le formulazioni stabili, l'incapsulamento di agenti di cura ed i processi di produzione.

Nell'appendice B, vengono raccolte le diverse tabelle riassuntive relative ai sistemi sottoposti a test di invecchiamento.

Nell'appendice C vengono raccolte le scansioni dei diagrammi del termo-igrometro per il controllo della temperatura e dell'umidità relativa dei sistemi di invecchiamento

## 1.1 Motori aerospaziali a propellente solido

L'applicazione finale dei prepreg ottenuti dallo sviluppo del progetto PRICE è quella relativa alla produzione di involucri del motore aerospaziale a propellente solido, che di seguito vengono analizzati nel dettaglio.

I componenti di un motore a propellente solido sono costituiti essenzialmente da: camera di combustione, accenditore, ugello, protezione termica e, naturalmente, il propellente [1].

L'involucro del motore deve avere idonee caratteristiche meccaniche per poter resistere alla pressione interna generata durante la combustione. Sulla parete interna dell'involucro è presente una protezione termica in gomma che ha lo scopo di proteggerlo dalle alte temperature raggiunte durante la combustione del propellente, che potrebbero modificarne le caratteristiche meccaniche, con problemi strutturali alle alte pressioni.

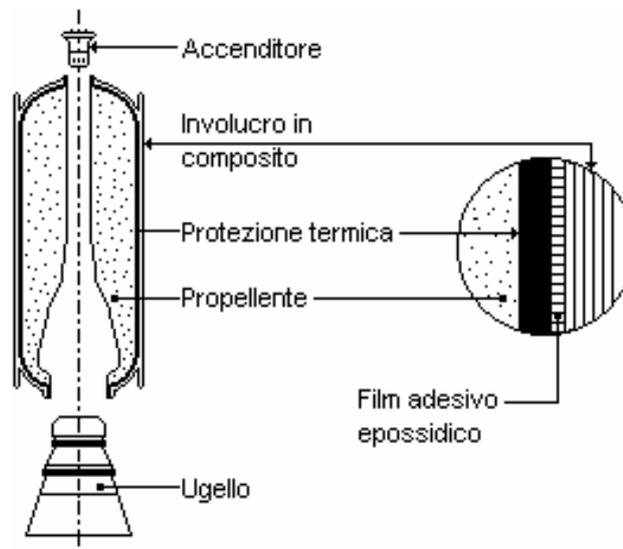


Figura 1.1: Schema di un motore e particolare dell'involucro

L'accenditore innesca l'accensione del propellente, la cui combustione genera l'energia propulsiva necessaria alla spinta del motore; l'ugello trasforma l'energia generata dalla combustione del propellente nella spinta.

La camera di combustione è la parte principale della struttura del motore ed è costituita da un elemento pressurizzato contenente il propellente che deve essere in grado di sopportare le alte temperature e pressioni dei gas.

I motori vengono realizzati con materiali compositi differenti a seconda della struttura da realizzare.

La selezione di questi materiali deve garantire un ottimo compromesso tra le prestazioni ottenute e i costi sostenuti.

Oggi i motori in composito vengono realizzati essenzialmente come booster per lanciatori di grandi dimensioni, come i vettori DELTA della BOEING (figura 1.2)[2]:

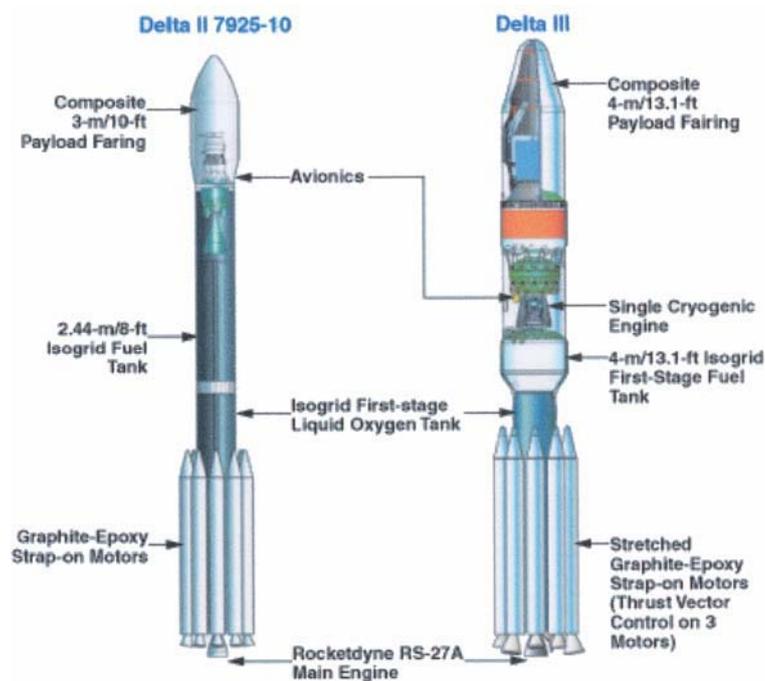


Figura 1.2 : Vettori DELTA II e DELTA III

### 1.1.1 Lanciatore ARIANE 5 [3]

Il lanciatore spaziale Ariane 5 è stato realizzato dall'agenzia spaziale europea (ESA) con gestione commerciale della società Ariane Space, ed è stato lanciato dalla base di Kourou, in Guyana Francese. ARIANE 5 ha la capacità di mettere in orbita un carico utile di circa 10 tonnellate, anche con rilascio in sequenza di satelliti a quote diverse. Tale lanciatore, alto più di 50 metri, ha una struttura a due stadi più un

ausilio al decollo denominato strap – on booster. Lo stadio principale è un motore criogenico ad idrogeno – ossigeno liquido, mentre lo stadio superiore è un motore a propellente liquido.

I booster sono motori a propellente solido di 247 tonnellate di propellente, configurati in tre segmenti di cui il primo è caricato presso AVIO, a Colleferro, mentre gli altri due sono caricati, sotto la responsabilità tecnica di AVIO, presso l'azienda controllata di Regulus, nella Guyana Francese, all'interno del Centro Spaziale che contiene la base di lancio. Tale motore è uno dei maggiori prodotti dell'industria aerospaziale in Italia.



**Figura 1.3 : Vettore ARIANE 5**

### **1.1.2 Vettore VEGA [4]**

VEGA è un lanciatore medio – piccolo, in grado di portare in orbita piccoli satelliti anche con lanci in coppia o a grappolo. Il lanciatore ha una massa di 130 tonnellate al decollo, è alto 30 metri ed ha una capacità di carico utile pari a 1.500 kg in orbita polare circolare a 700 km di quota.

La configurazione del lanciatore comprende tre stadi a propellente solido e un modulo superiore a propellente liquido. Dei tre stadi, il primo deriva dai 'booster' di Ariane 5, mentre il secondo e il terzo sono rispettivamente costituiti dal motore Zefiro progettato da AVIO e dalla sua più recente evoluzione. Il modulo propulsivo a liquido è di tecnologia ucraina.

Per assicurare prestazioni migliori ad un costo inferiore, i motori dei tre stadi saranno costruiti con le tecnologie avanzate previste per una nuova generazione di motori a solido europei; tali involucri motore completamente in materiali compositi (fibra di carbonio ad alta resistenza e resina epossidica) consentono, infatti, un significativo risparmio rispetto agli involucri tradizionali in metallo. L'involucro realizzato in composito permette di raggiungere le caratteristiche funzionali richieste con grande risparmio di peso (dal 30% al 40%), rispetto al tradizionale involucro metallico.

In modo particolare il motore realizzato in composito, paragonato a quello realizzato in metallo, è in grado di garantire la stessa rigidità assiale necessaria per resistere alle forti pressioni interne generate dalla combustione.

L'involucro motore del primo stadio è un prodotto innovativo ottenuto da una tecnologia messa a punto da AVIO per grossi diametri (3 metri) ed elevate lunghezze (10 metri), mai impiegata prima in Europa. Il motore P80 (il primo stadio a propellente solido del VEGA) fungerà anche da dimostratore per applicare tale tecnologia ai boosters a propellente solido del lanciatore ARIANE 5 (finora realizzati in metallo), assicurando così una sinergia tra i lanciatori VEGA e ARIANE 5.

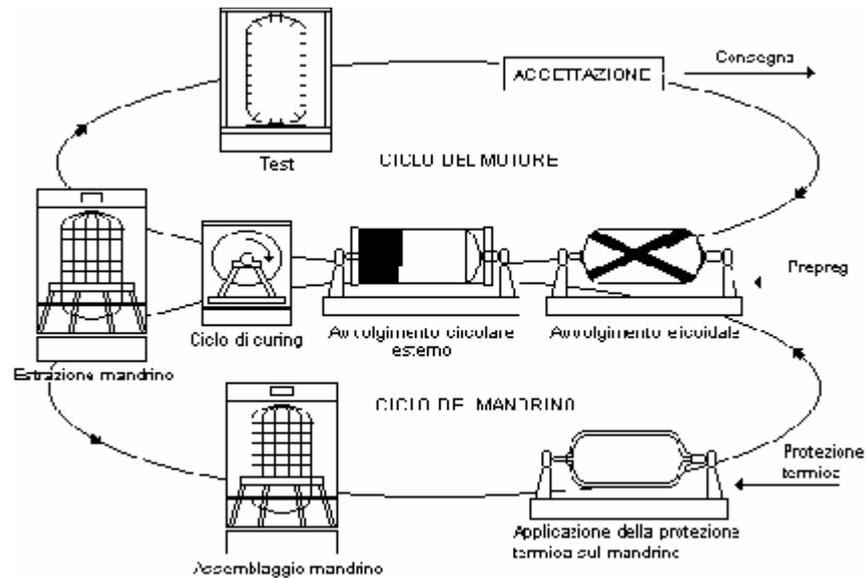


**Figura 1.4: Vettore modulare VEGA**

### 1.1.3 Ciclo di produzione di un motore

I motori vengono realizzati con la tecnologia del filament winding (prepreg winding), che verrà di seguito analizzata.

Nella figura 1.5, viene riportato e descritto il ciclo produttivo usato per la realizzazione degli involucri motore in fibra di carbonio[5].



**Figura 1.5 :Ciclo produttivo di un involucro in carbonio**

Come risulta evidente, la fase principale del processo è rappresentata dall'avvolgimento delle fibre sul mandrino. Per l'avvolgimento viene utilizzata la tecnologia con fibre di carbonio preimpregnate (tow e tape) invece della tecnologia del wet-winding (impregnazione delle fibre prima dell'avvolgimento).

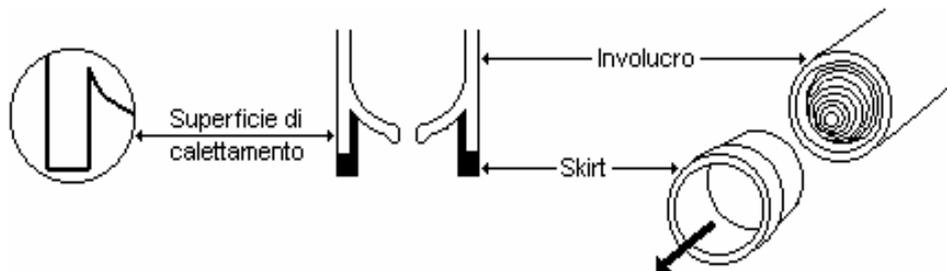
Con il prepreg, si ottiene un controllo migliore del contenuto di resina ed il processo risulta essere più semplice veloce e pulito .

Nel processo viene utilizzato un mandrino metallico estraibile (scomponibile) che prima di essere impiegato subisce un trattamento superficiale di pulizia dopo di che viene applicato il distaccante. Il mandrino prima di essere montato sulla macchina di avvolgimento viene ricoperto dalla protezione termica che dopo una fase di vulcanizzazione subisce un processo di tornitura per ottenere lo spessore desiderato dalle specifiche di progetto.

Sulla protezione termica viene applicato un film adesivo epossidico per garantire l'adesione tra la protezione termica stessa e il preimpregnato in seguito applicato. Lo stesso film viene applicato per l'adesione del composito con alcune parti metalliche.

Dopo aver disposto le bobine di fibre di carbonio preimpregnato sui rulli la macchina viene programmata per eseguire i cicli di avvolgimento stabiliti. Vengono così effettuate varie stratificazioni delle fibre, per dare consistenza al pezzo e per raggiungere le dimensioni prestabilite con angoli di avvolgimento prestabiliti.

Dopo un certo numero di avvolgimenti vengono inserite sulle calotte polari dei mandrini cilindrici metallici denominati "skirt" (figura 1.6), che attraverso le stratificazioni successive formano delle superfici di calettamento per la testa e per l'ugello del motore.



**Figura 1.6: Inserimento delle skirt nell'involucro**

I mandrini delle skirt metalliche vengono estratti dopo il ciclo di curing.

La durata dell'avvolgimento varia a seconda della grandezza del mandrino (per grandi motori può durare diversi giorni). Il tempo necessario va tenuto sotto controllo in quanto la resina del composito tende ad indurire spontaneamente anche a temperatura ambiente.

Nella fase di reticolazione si deve avere la massima compatibilità tra il ciclo termico impiegato e il materiale che avvolge il mandrino in quanto quest'ultimo è soggetto a dilatazione e potrebbe creare problemi nel composito indurito. Tale problema deve essere opportunamente considerato per selezionare il sistema di resina adatta e per la messa a punto del ciclo finale di polimerizzazione.

Dopo l'indurimento il mandrino viene estratto e inviato alla successiva lavorazione dove viene nuovamente assemblato e trattato superficialmente.

L'involucro ottenuto invece viene sottoposto ad alcuni test di accettazione per essere inviato alle fasi successive di lavorazione e di assemblaggio.

Gli involucri dei motori aerospaziali devono essere in grado di sostenere le pressioni interne generate dalla combustione del propellente e di resistere alle temperature raggiunte durante il funzionamento (attrito con l'aria).

Le alte temperature infatti possono portare il materiale in zona di transizione vetrosa determinando un decadimento delle caratteristiche meccaniche.

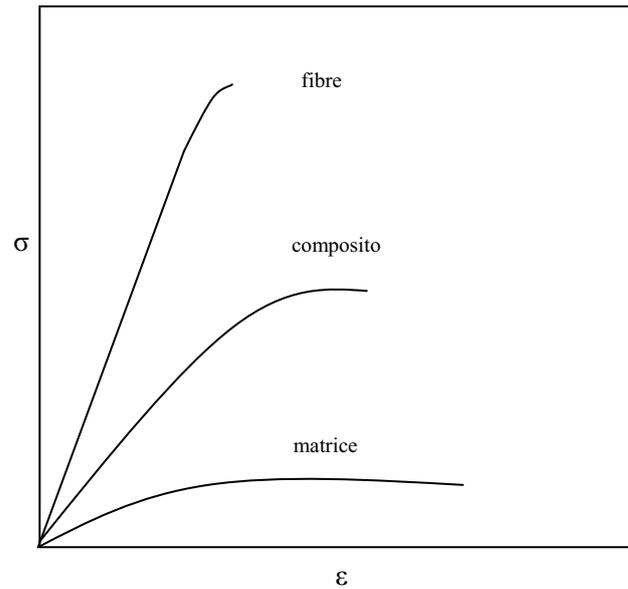
## 1.2 Materiali compositi

I materiali compositi sono dei sistemi eterogenei, costituiti da due o più elementi di natura chimica diversa, forma e caratteristiche svariate; dall'unione di tali costituenti si ottiene, solitamente, un prodotto avente prestazioni migliori dei singoli componenti (vedi figura 1.7). Gli elementi di base sono *fibre di rinforzo*, aventi ottime caratteristiche meccaniche, e *matrici duttili* con basse performance.

La matrice si presenta come una fase continua che ha lo scopo di tenere protetti gli elementi di rinforzo e di trasferire su di loro i carichi applicati. Dalla matrice dipendono gran parte delle proprietà chimiche, termiche, elettriche e le caratteristiche superficiali del composito. Il rinforzo è disperso nella matrice in varie forme e quantità; in generale è l'elemento che caratterizza meccanicamente l'intero composito.

Le principali peculiarità di tali materiali sono la loro bassa densità e versatilità di impiego nella realizzazione di manufatti complessi sia in termini dimensionali che geometrici.

Sono materiali "intelligenti", in cui è possibile bilanciare le peculiari proprietà in funzione dell'utilizzo finale del manufatto.

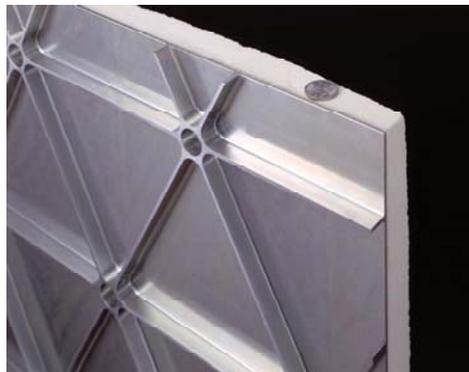


**Figura 1.7: Andamento proprietà meccaniche per materiali compositi e loro componenti**

I compositi sono tra i materiali più utilizzati nei settori ad alto contenuto tecnologico, per esempio quello spaziale, automobilistico, navale, etc.

Essi possono essere costituiti da:

- Pannelli sandwich: costituiti da “pelli” in composito o in metallo interposti da un anima (nido d’ape, metallica o in carta nomex fenolizzata)



**Figura 1.8: Pannelli sandwich**

I pannelli vengono incollati tra loro mediante l’ausilio di film adesivi strutturali e presentano delle ottime proprietà meccaniche ed un eccezionale rapporto peso/prestazione.

- Preimpregnati (prepreg): rinforzi già “bagnati” dalla resina.



Figura 1.9 Prepreg TOW

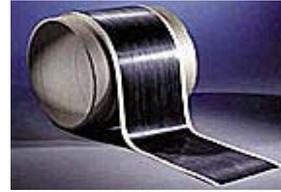


Figura 1.10: Prepreg TAPE

### 1.2.1 Preimpregnati : caratteristiche e produzione

Con il termine “prepreg” si identifica un manufatto intermedio, costituito da una resina epossidica che bagna (impregna) delle fibre di carbonio, che viene, poi, assemblato per produrre un materiale composito.

Le fibre contengono un appretto (sizing) che favorisce la bagnabilità delle stesse da parte della resina e garantisce al contempo una buona adesione.

Tra i preimpregnati si possono distinguere tre grandi categorie:

- prepeg unidirezionali (TOW e TAPE)
- prepeg realizzati per tessitura di fibre (FABRIC)

I preimpregnati unidirezionali sono utilizzati su larga scala per la produzione di componenti ad alte prestazioni grazie alle ottime caratteristiche strutturali che presentano. Tra i prepeg unidirezionali, i prepeg TOW sono costituiti da fibre raggruppate parallelamente tra di loro fino al raggiungimento di 3mm in larghezza mentre i TAPE sono nastri costituiti da più TOW.

I preimpregnati possono essere classificati anche in funzione della loro temperatura di polimerizzazione:

- prepeg a bassa temperatura (120-125 °C)
- prepeg ad alta temperatura (170-180 °C)

I processi di impregnazione possono essere suddivisi in due famiglie, con ricadute evidenti sul sistema di resina epossidica:

- impregnazione a solvente
- impregnazione per transfer a caldo ( hot- melt transfer)

L’impregnazione a solvente permette di modulare la viscosità della resina al valore desiderato (di solito valori inferiori a 5000 mPa\*s) mediante l’aggiunta di un solvente. La fibra viene impregnata con la resina diluita e successivamente il solvente viene rimosso mediante evaporazione con somministrazione di calore.

I problemi associati a questa tecnologia sono:

- ✦ problemi ambientali che impongono un efficiente recupero del solvente
- ✦ un conseguente dispendio economico
- ✦ una scarsa accuratezza del manufatto finale

La criticità del processo, infatti, risiede non solo nella delicatezza della fibra ma anche nei possibili difetti derivanti da soffiature all'interno della resina, da una sua cattiva distribuzione con eccedenze o carenze di materiale nei diversi punti e da eventuali danneggiamenti specie ai bordi del Tape.

L'impregnazione per transfer a caldo richiede una opportuna formulazione chimica della resina per ottenere una viscosità idonea nelle fasi di impregnazione e di raffreddamento.

Entrambi i processi prevedono l'applicazione di calore che, parzialmente, promuove uno step di pre-reticolazione della resina durante l'impregnazione (stadio A).

È importante che dopo la fase di impregnazione la resina presenti una viscosità relativamente alta per permettere la successiva ribobinatura, stoccaggio e applicazione.

È inoltre, fondamentale, avere un giusto grado di pre-curing (stadio B) tale da garantire, da un lato, la maneggiabilità e conservabilità del manufatto e dall'altro da evitare l'evoluzione della reticolazione a danno della successiva lavorabilità.

Per impedire un avanzamento spontaneo della reazione di reticolazione e una perdita di tack dopo l'impregnazione, i sistemi preimpregnati devono essere conservati in condizioni di refrigerazione ( $T = -18^{\circ}\text{C}$ ).

### **1.2.2 Tecnologia del Filament winding**

La tecnologia del filament winding è un processo automatizzato di produzione di compositi fibro-rinforzati.

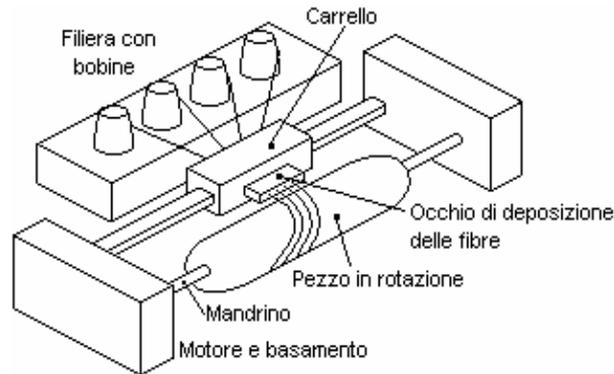
Viene utilizzata per realizzare oggetti dalla superficie cilindrica; consiste nell'avvolgimento di filamenti continui di materiale di rinforzo, impregnati di resina, su un corpo rotante detto mandrino la cui forma determina quella del pezzo finale.

Un occhio di deposizione guida le fibre dalla bobina, da cui si srotolano, sul mandrino.

In molti casi si avvolgono più fasci di fibre prelevati contemporaneamente da più bobine. Tali fasci sono fatti passare attraverso pettini che li separano e attraverso

sistemi che rimuovono l'eventuale resina in eccesso. Il composito viene rimosso dal mandrino dopo che la cura è stata completata,.

Il percorso di avvolgimento è determinato dai movimenti relativi dell'occhio di deposizione e del mandrino rotante. Il processo di polimerizzazione deve essere effettuato in forno o in autoclave.



**Figura 1.11: Schematizzazione di una macchina per filament winding**

La macchina è costituita essenzialmente:

- da un basamento fisso sul quale è disposto il motore elettrico primario e gli organi di trasmissione del moto rotatorio al mandrino
- dal mandrino
- dall'occhio di deposizione delle fibre
- dal carrello porta fibre dotato di moto orizzontale rettilineo ad azionamento automatico
- dalla filiera sulla quale sono disposte le bobine per il prelievo delle fibre da parte della macchina.

Su questo principio si innestano delle variazioni che allargano il quadro delle tecniche di filament winding attualmente utilizzate. Diversi sono i fattori che concorrono alla caratterizzazione della tecnica specifica ed i più importanti sono:

- il tipo di avvolgimento
- il tipo di impregnazione
- la macchina
- il mandrino
- il processo di polimerizzazione

Tali fattori sono legati fra loro, e ciascuno fornisce un contributo alla determinazione delle proprietà finali del composito.

La macchina può essere programmata per eseguire avvolgimenti differenti, in base alle caratteristiche meccaniche finali che si vogliono ottenere sul pezzo.

Un parametro fondamentale è l'angolo di avvolgimento; questo è definito come l'angolo compreso tra la direzione dei filamenti e la tangente al meridiano del mandrino.

In base a questo si possono distinguere i seguenti avvolgimenti, riportati in figura:

- avvolgimento circonferenziale con angoli di circa  $90^\circ$
- avvolgimento elicoidale con angolo compreso tra  $20^\circ$  e  $85^\circ$
- avvolgimento polare con angolo compreso tra  $0^\circ$  e  $20^\circ$ .



**Figura 1.12: Avvolgimenti circolari, elicoidali, polari**

Le fibre vengono disposte sul mandrino rotante, con velocità angolare  $\omega(t)$ , attraverso l'occhio di deposizione che si muove parallelamente all'asse del pezzo con velocità  $v(t)$ .

Secondo il progetto del motore, i filamenti vengono allineati lungo le direzione di massima sollecitazione e, in base alle diverse esigenze strutturali, vengono eseguiti più tipi di avvolgimenti. Gli avvolgimenti servono per garantire non solo la resistenza ai carichi ma anche per il raggiungimento dello spessore finale del pezzo.

Esistono macchine per filament winding, che possono eseguire movimenti anche molto complessi, usate per la realizzazione di pezzi con geometrie particolari; non si realizzano più, infatti, solo geometrie assial-simmetriche, ma anche strutture scatolari e, ricorrendo a successive lavorazioni, come l'uso di presse in autoclave, si riescono ad ottenere anche superfici localmente concave.

Una distinzione nelle tecniche di filament winding va fatta in relazione al sistema di impregnazione tra fibre e resina, che può essere realizzata secondo due metodologie

- il wet winding (avvolgimento bagnato)

- il dry winding (avvolgimento a secco)

La scelta della resina, nel wet winding, va limitata a quelle per applicazioni liquide, come le epossidiche e le poliesteri. Difficilmente il contenuto di resina nei filamenti si mantiene uniforme, in quanto la resina contenuta nella vaschetta, essendo catalizzata, raggiunge uno stato avanzato di polimerizzazione creando così sul pezzo eventuali zone non uniformi di reticolazione (alcune zone del pezzo arrivano ad indurimento prima delle altre, determinando così la nascita di possibili tensioni interne, dannose per le caratteristiche finali del pezzo).

Questa tecnologia richiede un controllo accurato non solo della viscosità della resina ma anche della giusta distribuzione della stessa, in modo uniforme, su tutto il pezzo. Inoltre, questa tecnica comporta una velocità di lavorazione bassa in quanto bisogna garantire una giusta impregnazione delle fibre all'interno della vaschetta (a questo scopo vanno utilizzate resine poco viscosi).

Il wet winding, infatti, risulta essere economico in quanto non richiede processi costosi ma, richiede un controllo più accurato (con diminuzione dell'affidabilità) della materia prima in uso.

Nel dry winding vengono avvolti dei preimpregnati, ovvero filamenti impregnati di resina già sottoposta a parziale polimerizzazione.

Sicuramente l'aspetto più favorevole risiede nella più alta velocità di produzione che non è limitata da problemi di bagnabilità e può essere aumentata fino ai limiti fisici imposti dall'impianto di avvolgimento a disposizione.

Se da una parte il processo di preimpregnazione, di conservazione e di immagazzinamento del prepreg comporta un aumento dei costi (i prepreg, essendo conservati a una temperatura di  $-18^{\circ}\text{C}$ , devono essere portati a temperatura ambiente chiusi nei loro contenitori originali per escludere eventuali condensazioni di acqua sul materiale), dall'altra il sistema consente un più accurato controllo della massa di resina utilizzata, minimizzando lo spreco del materiale.

Questa tecnologia, inoltre, rispetto alla precedente, consente di avvolgere con curvature maggiori senza avere problemi di slittamento della fibra, in virtù della maggior compattezza del prepreg.

Uno dei fattori di scelta molto importanti nella tecnologia del filament winding è il mandrino.

Possiamo distinguere due tipi di mandrini:

- ✦ rimovibile
- ✦ spendibile (solubile)

Nel primo caso il mandrino può essere rimosso al termine della lavorazione mediante estrazione del pezzo ottenuto. Questo tipo di mandrino è costituito dall'unione di più settori che determinano la forma complessiva e può essere estratto settore per settore dalla cavità presente sulla calotta polare. Mandrini di questo genere vengono utilizzati quando la forma geometrica lo permette.

Per forme geometriche particolari si impiegano mandrini spendibili che essendo solubili, al termine della lavorazione, vengono estratti mediante dissoluzione degli stessi. L'utilizzo di questi mandrini determina, al momento della rimozione, l'insorgere di sforzi residui: il laminato non ha più il supporto del mandrino e, per motivi di equilibrio, nel suo interno si ha una ridistribuzione delle forze, con l'insorgere appunto di sforzi residui. L'uso di mandrini più rigidi permette di ridurre l'entità di tali sforzi.

Le fibre durante l'avvolgimento sono sottoposte ad un tensionamento che determina un carico di compressione sul mandrino, che deve essere quindi sufficientemente resistente. Si può dimostrare che la pressione sul mandrino aumenta con lo spessore del laminato e che essa è maggiore per mandrini più rigidi.

Per quanto su detto, per la lavorazione di pezzi di grandi dimensioni, il mandrino deve essere resistente e deve presentare un'elevata rigidità per evitare flessioni dovute al suo peso.

Un altro importante fattore è la temperatura: un mandrino rigido, con un basso coefficiente di dilatazione, è capace di resistere alle alte temperature imposte durante il ciclo di polimerizzazione mantenendo gran parte della sua integrità dimensionale.

Per controllare il contenuto di resina ed allineare in maniera opportuna i filamenti sul mandrino bisogna bilanciare in modo opportuno il grado di tensionamento delle fibre durante l'operazione di avvolgimento. Un fattore da considerare riguardo alla

tensione della fibra è quello che, negli involucri a pareti spesse che si fabbricano in una sola operazione di avvolgimento, la tensione dovrebbe diminuire man mano che la parete diviene più spessa. Se la tensione non è ridotta, la tendenza sarà quella di comprimere le fibre più interne e, se la parete è di sufficiente spessore, le fibre più interne praticamente non porteranno alcun carico.

Un metodo è quello di applicare un freno meccanico al rocchetto portante la bobina; la forza frenante deve essere variata poiché, man mano che la bobina svolge, il suo momento di inerzia diminuisce. Con questo metodo le fibre passano attraverso una serie di rulli frenanti; durante tale movimento esse rimangono separate da alcuni pettini che prevengono l'attorcigliamento ed il logoramento. L'uso di piccoli rulli o troppi rulli, però, causano il logoramento delle fibre e ne riducono le proprietà meccaniche.

### 1.3 Fibre di rinforzo

Le fibre rappresentano il principale costituente di un materiale composito fibro-rinforzato ed un'appropriata selezione del tipo, della quantità ed orientamento delle stesse è molto importante in quanto esse influenzano le seguenti caratteristiche di un composito:

- densità;
- resistenza e modulo elastico a trazione;
- resistenza e modulo elastico a compressione;
- resistenza a fatica;
- conducibilità termica ed elettrica;

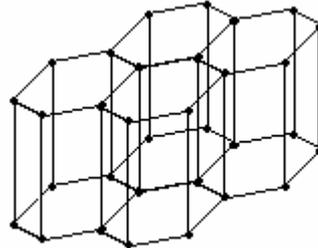
Le più utilizzate nel settore dei compositi avanzati sono:

- Fibre di vetro
- Fibre aramidiche (Kevlar)
- Fibre di carbonio

Nel lavoro in esame il composito sarà costituito da fibre di carbonio in matrice epossidica per cui di seguito vengono analizzati nel dettaglio i suddetti componenti.

### 1.3.1. Fibre di Carbonio

Il costituente fondamentale di queste fibre di rinforzo è il carbonio allo stato allotropico cristallino grafítico, con atomi disposti come in figura:



**Figura 1.13: Struttura allotropica del carbonio**

Sul piano di base gli atomi di carbonio sono uniti tra loro con un legame di tipo covalente forte;

i vari piani di base sono uniti tra di loro con un legame debole (forze di Van Der Waals).

Le possibili varietà di strutture fibrose sono fondamentalmente tre.

- Circonferenziale: in cui i piani di grafite sono disposti longitudinalmente all'asse della fibra e in una disposizione circolare. Tale fibra mostrerà ortotropia circonferenziale, ossia resisterà meglio a sollecitazioni di trazione tangenziale piuttosto che radiale;
- Radiale: in questo caso i piani di grafite sono disposti a raggiera e quindi la fibra avrà ortotropia radiale, ovvero la resistenza a sollecitazioni tangenziali sarà minore di quella a sollecitazioni radiali;
- Random: i piani di grafite sono disposti in maniera casuale, quindi, la probabilità che la fibra resista a sollecitazioni tangenziali è identica alla probabilità che resista a sollecitazioni radiali.

Infine, oltre alle strutture di base, sono disponibili anche strutture ibride, mostrate insieme alle altre in figura 1.14, che permettono di avere caratteristiche meccaniche superiori a costi più elevati.

I vantaggi di tali fibre sono: l'alta resistenza a fatica, i loro eccezionali rapporti resistenza a trazione/peso e modulo di trazione/peso, coefficienti molto bassi di

espansione termica lineare che forniscono loro stabilità dimensionale in alcune applicazioni come le antenne spaziali, inerzia alla corrosione di agenti chimici, una grande resistenza alle elevate temperature (2000 °C) in atmosfera non ossidante e una discreta resistenza a medie temperature (400 °C) in atmosfera ossidante.

Gli svantaggi, invece, sono: il basso grado di resistenza all'impatto, la loro conduttività elettrica che può causare corto circuiti e non proteggere i macchinari elettrici ed il loro alto costo, così elevato da escludere il loro utilizzo da applicazioni commerciali di più largo consumo.

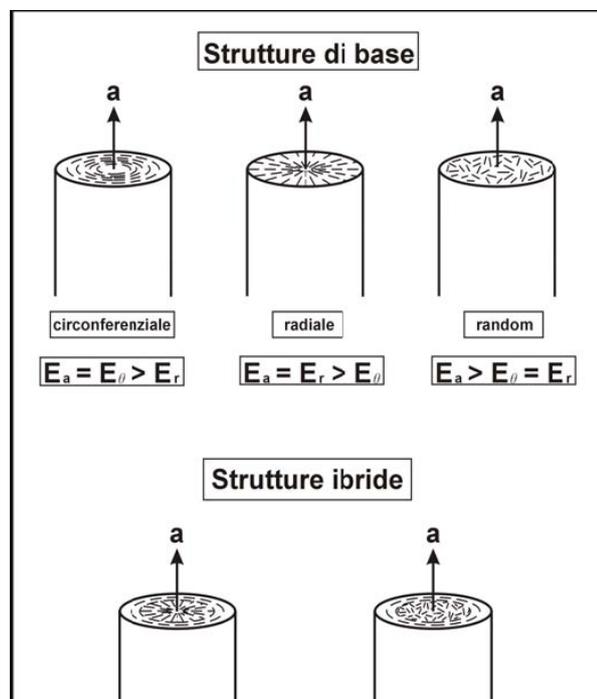


Figura 1.14: Strutture fibrose presenti sul mercato

I cristalli sono anisotropi, non hanno cioè le stesse caratteristiche fisiche in tutte le direzioni dello spazio.

Una struttura cristallina di questo tipo è quindi in grado di resistere bene a sollecitazioni esterne giacenti su piani paralleli e/o coincidenti con l'andamento del piano atomico di base, mentre è molto meno resistente rispetto a sollecitazioni ortogonali a questo. In conseguenza di questo fatto le fibre vanno orientate opportunamente nella direzione di massima sollecitazione per utilizzarne al meglio le caratteristiche di resistenza meccanica, anche se questo non è sempre del tutto ottenibile.

Le fibre di carbonio sono ottenute da un materiale base detto precursore, costituito o da un polimero organico come il poliacrilonitrile (PAN), o da un materiale cellulosico come il Rayon o dal bitume.

Il PAN atattico, la cui struttura molecolare contiene gruppi nitrili CN altamente polari (figura 1.15) è la materia prima più largamente utilizzata.

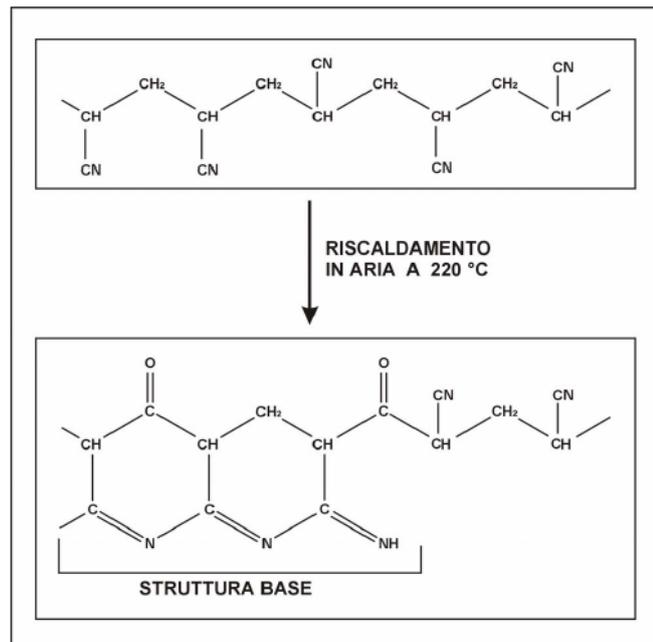


Figura 1.15: Struttura chimica del PAN

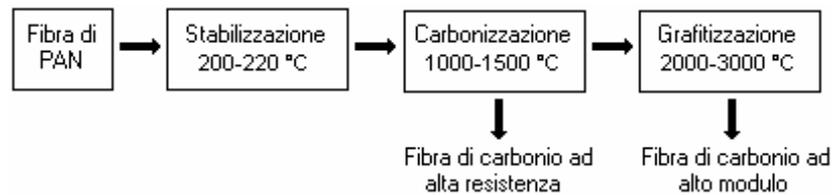
Il processo tecnologico di produzione oggi più utilizzato è quello basato sul trattamento del PAN e distinto in tre fasi principali:

- ✦ Stabilizzazione
- ✦ Carbonizzazione
- ✦ Grafittizzazione

Il PAN, in soluzione viene sottoposto al passaggio attraverso una filiera recante fori di piccolo diametro dai quali escono i fili che vengono stabilizzati, asciugati, e stirati fino a decuplicarne la lunghezza. Segue un trattamento di riscaldamento prolungato a 220°C in atmosfera ossidante che serve a modificare la catena polimerica rendendola ad anelli chiusi ed allineati, simile a quella della grafite.

Le fibre si presentano al termine del trattamento nere e rigide, ed esenti da successivi fenomeni di ritiro, e con un più elevato punto di fusione. Segue ancora il processo di

carbonizzazione, eseguito ad una temperatura di 1000 – 1500 °C in atmosfera inerte, che porta ad una eliminazione dell'acqua, dell'azoto e dell'acido cianidrico presenti nel materiale. Segue infine una grafittizzazione a 2000–3000 °C, sempre in atmosfera inerte. Durante tali procedimenti la singola fibra viene mantenuta costantemente in leggera trazione in modo da orientare i cristalli grafiteici, incrementandone in questo modo le caratteristiche di resistenza meccanica finali. Le fibre possono avere una lunghezza finale di circa 1000 m.



**Figura 1.16: Principali fasi del processo produttivo**

In conclusione si otterranno:

- *Fibre a basso modulo e alta resistenza* se il trattamento termico di grafittizzazione viene condotto a temperature comprese tra 1500 °C e 2000 °C.
- *Fibre ad alto modulo e bassa resistenza* se il trattamento termico di grafittizzazione viene condotto a temperature maggiori di 2000 °C e se i filamenti non sono stirati.
- *Fibre ad alto modulo e alta resistenza* se il trattamento termico di grafittizzazione viene condotto a temperature maggiori di 2000 °C e se i filamenti sono stirati.

Quanto è stato detto è evidenziato nella figura 1.17 in cui sono mostrati i campi di esistenza dei tre prodotti precedentemente descritti.

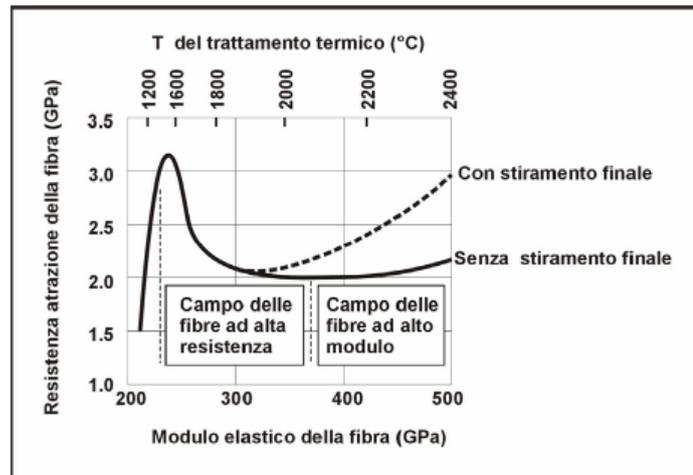


Figura 1.17: Campi di esistenza delle diverse di fibre di carbonio

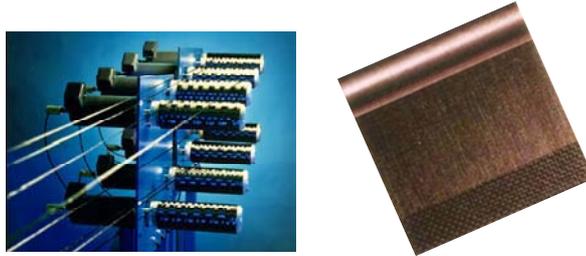
Il processo industriale che parte dal rayon è articolato nelle seguenti fasi: il materiale cellulosico di partenza viene ridotto in fibre che vengono successivamente stabilizzate a 400°C eliminando ossigeno ed idrogeno presenti nella struttura molecolare; segue la carbonizzazione a 1500 °C in atmosfera inerte e quindi la grafitizzazione rapida a 2000°C, alla quale segue uno stiramento del 100% in lunghezza dei filamenti, che ne consente l'orientamento dei cristalli, ottenendo un marcato innalzamento delle caratteristiche meccaniche del prodotto.

I procedimenti riguardanti il bitume, infine, sono molteplici, e comprendono sempre la riduzione in fibre ed il termoindurimento del materiale per tempi lunghi e temperature relativamente basse per evitare la plasticizzazione termica dello stesso.

Seguono quindi la carbonizzazione e la grafitizzazione a 3000 °C seguita da opportuni trattamenti superficiali.

Il processo esaminato porta a prodotti finali diversi a seconda delle fasi svolte dopo la carbonizzazione dei fili. Se, al termine di questa operazione, si esegue direttamente il trattamento superficiale di finitura, si ottiene una prima serie di diversi tipi di fibre generalmente definite di modulo elastico standard ed indicati con le sigle HTA ed ST, o anche quelle aventi un valore più alto dello stesso parametro, che viene indicato come modulo intermedio IM. Se, invece, al termine della carbonizzazione si passa alla esecuzione della grafitizzazione seguita dai trattamenti superficiali, si ottengono fibre definite ad alto modulo elastico HM, oppure ad alto modulo ed alta resistenza meccanica a rottura HMS.

Il prodotto industriale fornito dal fabbricante è costituito da fasci di fibre detti Tow, ciascuno dei quali è composto da un numero variabile di singoli filamenti, aventi caratteristiche omogenee di resistenza meccanica e di densità. Si hanno generalmente fibre (yarn) costituite da 1000, 3000, 6000, 12000 ed anche 24000 filamenti di base, e strand con un numero variabile di yarn: 24, 48, 96, ecc.



**Figura 1.18: Fibre di Carbonio**

Le fascette di fibra possono essere intessute con orditure e trame diverse dando luogo a nastri, trecce, tessuti, ecc. di dimensioni geometriche, pesi e stili estremamente diversificati, che vengono designati e classificati dai vari fabbricanti in base al tipo di tessuto, allo spessore, al peso ed alla lunghezza di fornitura del prodotto.

Questo materiale viene oggi sempre più utilizzato nei campi aeronautico e meccanico, perché caratterizzato da:

- alta resistenza meccanica
- elevato modulo elastico
- bassa densità
- bassa sensibilità alle cricche
- eccellente capacità di smorzamento delle vibrazioni
- bassa sensibilità al fenomeno della fatica presente nell'impiego delle strutture aeronautiche
- alta inerzia chimica
- elevata resistenza agli attacchi corrosivi, sia acidi che alcalini, ed ai solventi organici
- basso coefficiente di espansione termica
- bassa conduttività termica

- buona conducibilità elettrica
- è amagnetico
- basso coefficiente di assorbimento dei raggi X (facilmente verificabile tramite il controllo non distruttivo radiografico)

# CAPITOLO 2

## MATERIALI E METODI

In questo capitolo sono descritti i materiali, i dispositivi ed i parametri di processo impiegati nella preparazione delle formulazioni epossidiche, oggetto del presente lavoro di tesi.

Lo scopo finale del progetto di dottorato è ottenere un ventaglio di possibili formulazioni epossidiche che soddisfino i requisiti richiesti, per procedere alla produzione di preimpregnati innovativi.

La prima fase del lavoro è stata, quindi, dedicata all'individuazione dei componenti base, più atti a raggiungere le prestazioni finali del manufatto.

Nel primo anno di dottorato, infatti, sono stati selezionati diversi materiali di partenza sia in termini di resine epossidiche che di agenti di cura.

In particolare, la prima scelta fatta è stata quella di focalizzare l'interesse su agenti di cura (hardener) di natura amminica, non prendendo in considerazione l'altra famiglia, molto utilizzata nella cura delle resine epossidiche, delle anidridi.

I diversi componenti sono stati caratterizzati in termini di stabilità termica (mediante prove termogravimetriche) e di reattività (mediante prove di calorimetria). Già da queste prime prove sono stati eliminati dalla scelta quei componenti che non rispondevano bene alle richieste di stabilità termica. Infatti, bisogna ricordare che il set di formulazioni selezionate da questo progetto di dottorato andrà ad alimentare un processo su scala aziendale, che richiede tempi e temperature ben precise.

Successivamente, una volta individuata una serie di agenti di cura amminici di diversa natura (alifatici, aromatici, più o meno rigidi o flessibili, etc) e una resina epossidica di base quale la Epon 828 (Shell), si è proceduto alle prime formulazioni stechiometriche delle miscele.

Anche la fase di preparazione è stata eseguita secondo una procedura standard in termini di tempo e temperatura, con l'ausilio di un omogenizzatore che assicurasse un'ottima miscelazione dei diversi componenti.

Tutte le miscele così ottenute sono state caratterizzate calorimetricamente per valutarne la reattività (temperature di inizio reticolazione, tempi di cura, entalpia di cura, temperature di transizione vetrosa, etc) e sulla base dei primi risultati validati, da un set di prove di verifica, si sono individuati i sistemi maggiormente promettenti.

Tali sistemi sono stati studiati anche in rapporti stechiometrici, in difetto ed in eccesso tra l'agente di cura e la resina epossidica, andando ad individuare il sistema che più si avvicinasse alle prestazioni richieste.

Il set di formulazioni individuato è stato quindi caratterizzato in termini di reattività, di stabilità nel tempo, di appiccicosità, di comportamento reologico, spettroscopicamente e cineticamente.

Parallelamente allo sviluppo di sistemi innovativi, è stato condotto uno studio sperimentale su formulazioni commerciali, per avere un confronto effettivo con manufatti presenti sul mercato.

Tali sistemi sono stati egualmente caratterizzati in termini calorimetrici, reologici e di appiccicosità ( tack).

## **2.1 Matrici termoindurenti : Caratteristiche e Proprietà**

La matrice ha essenzialmente il compito di tenere insieme le fibre, di trasmettere il carico e di proteggere le fibre.

Deve presentare una buona resistenza meccanica, una buona resistenza allo scorrimento fibra-matrice ed una buona resistenza agli agenti atmosferici (umidità, ultravioletti, ecc.) ed alla corrosione.

Solitamente la matrice è costituita da materiali polimerici termoindurenti in quanto si dispongono in conformazioni complesse relativamente resistenti e soprattutto sono caratterizzati da bassa viscosità che facilita l'impregnazione delle fibre. Ciò consente di ottenere una buona adesione fibra-matrice ed al tempo stesso di raggiungere rapporti volumetrici fibra-matrice maggiori del 70-80%.

I materiali termoindurenti hanno buona stabilità termica e dimensionale sotto sforzo alle alte temperature.

Alcuni dei monomeri in catena contengono siti reattivi che, in funzione della natura chimica e del processo di attivazione (catalisi), possono reagire e formare ponti trasversali tra le macromolecole adiacenti.

Essenzialmente, si ha la formazione di macromolecole contenenti siti reattivi e successivamente all'attivazione dei medesimi siti, la formazione di legami trasversali tra le macromolecole.

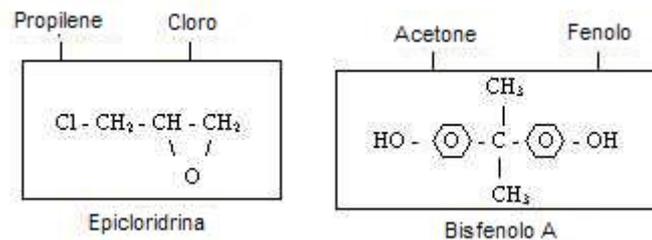
I siti reattivi, chimicamente diversi a seconda del tipo di resina prodotta, reagiscono con un catalizzatore, agente reticolante che crea ponti di collegamento trasversali tra le catene, con conseguente passaggio della resina dallo stato fluido a quello indurito (cross linking).

Le resine termoindurenti indurite non possono essere nuovamente fuse con il calore. Infatti, al contrario dei termoplastici, le macro molecole sono legate da legami trasversali che non permettono lo scorrimento e quindi la fluidificazione con la temperatura, ma solo un passaggio dallo stato vetroso a quello gommoso ( $T_g$ ).

Le matrici più utilizzate sono, in ordine di importanza, le resine epossidiche, le resine poliesteri, le resine viniliche e le resine fenoliche.

Le resine epossidiche sono quelle maggiormente utilizzate nella produzione di materiali compositi ad alte prestazioni, infatti, permettono di ottenere un ottimo legame fibra-matrice con conseguente elevata resistenza alla frattura.

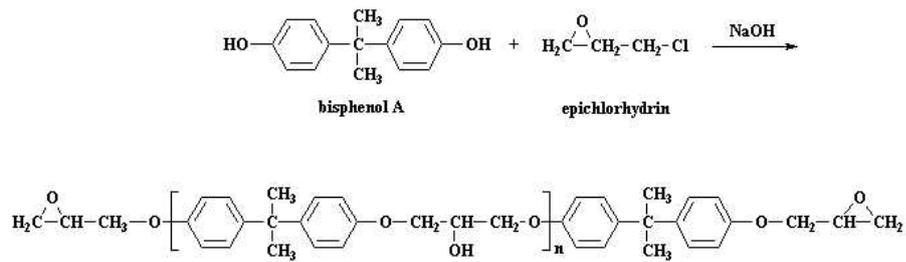
Si ottengono da una reazione di policondensazione tra l'epicloridrina e il bisfenolo-A:



**Figura 2.1: Componenti base di una resina epossidica**

L'elevata reattività del gruppo epossidico, in determinate condizioni di cura, può generare un grado di reticolazione molto alto, che determina buona durezza e resistenza meccanica. Allo stato fluido hanno un peso molecolare relativamente basso.

Il monomero diepossidico può essere ottenuto dalla reazione di epicloridrina e bisfenolo-A mediante l'ausilio di un catalizzatore quale NaOH secondo la seguente reazione:



**Figura 2.2: Reazione tra epichelidrina e bisfenolo A**

Il monomero diepossidico, ottenuto mediante la precedente reazione, è in grado di legarsi chimicamente, grazie alle due funzionalità presenti alle sue estremità ad altre molecole, dando vita a lunghe catene macromolecolari. In una resina reticolata il pedice  $n$  può variare da un valore unitario ad un valore circa pari a 25.

Nella tabella 2.1, si riportano i vari tipi di resine epossidiche presenti in commercio:

Chemical Class	Form	Functionality (a)	Equivalent Epoxy Weight (EEW) (b)	Viscosity at 25°C [Pa s]	Trade name (supplier)
Diglycidyl ether of bisphenol A	liquid	2	174-200	5-20	Epon 825, 828 (Shell), GY 2600, 6004, 6008, 6010, 6020 (Vantico), DER 330, 331, 332 (DOW), Epicon 840, 850 (DIC)
Diglycidyl ether of bisphenol A	solid	2	>500	---	Epon 1001, 1002, 1004, 1007, 1009 (Shell), GT 6063, 6084, 6097 (Vantico), DER 661, 662 (DOW), Epicon 1050, 2050, 3050, 4050, 7050
Diglycidyl ether of bisphenol F	liquid	2	165-190	2-7	Epon 862 (Shell), GY 281, 282, 285 (Vantico), DER 354, 354LV (DOW), Epicon 830, 835
Phenol novolac	semisolid	2.2-3.6	170-210	varies	EPN 1138, 1139, 1179, 1180 (Vantico), DEN 431, 438 (DOW), N-738, 740, 770 (DIC)
Cresol novolac	semisolid	2.7-5.4	200-245	varies	ECN 1273, 1280, 1285, 1299, 9511 (Vantico), N-660, 665, 667, 670, 673, 680, 690, 695
Bisphenol A- novolac	semisolid	---	---	varies	SU 2.5, 3, 8 (shell)

Dicyclopentadiene novolac	solid	---	210-280	---	Tactix 556 (Vantico), HP - 7200 (DIC)
Triglycidyl ether of trisphenol-methane	solid	3	150-170	---	Tactix 742 (Vantico)
Triglycidyl p-aminophenol	liquid	3	95-115	0.55-5	MY 0500, 0510 (Vantico), ELM 100 (Sumitomo)
Tetraglycidyl methylene dianiline	liquid-semisolid	4	109-134	---	MY 720, 721, 9512, 9612, 9634, 9655, 9663 (Vantico), Epiclon 430 (DIC), ELM 434 (Sumitomo)
Epoxycyclohexylmethyl-	liquid	2	131-143	0.25-0.45	CY 179 MA (Vantico), UVR-6105, 6110 (UnionCarbide)

**Tabella 2.1: Resine epossidiche presenti in commercio**

(a) Numero di siti reattivi per molecola

(b) Peso di resina, in grammi, che contengono un grammo equivalente di epossido

Il processo di polimerizzazione della matrice avviene in genere per poliaddizione, consistente nella formazione di catene polimeriche a partire da una unità fondamentale detta monomero che si lega ad altri monomeri in presenza di un induritore (agente di cura).

La polimerizzazione della resina epossidica per poliaddizione, avviene in presenza di un induritore che presenta alle estremità un atomo di azoto che si lega ad uno dei due atomi di carbonio previa rottura del doppio legame con l'ossigeno (vedi figura seguente).

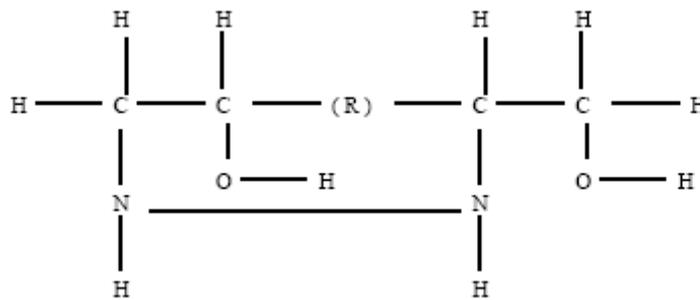


Figura 2.3: Polimero della resina epossidica

La polimerizzazione per poliaddizione avviene con produzione di calore. E' pertanto necessario, specie in presenza di elementi di grandi dimensioni provvedere ad un appropriato smaltimento del calore al fine di evitare eccessivi riscaldamenti che possono portare anche a fenomeni esplosivi.

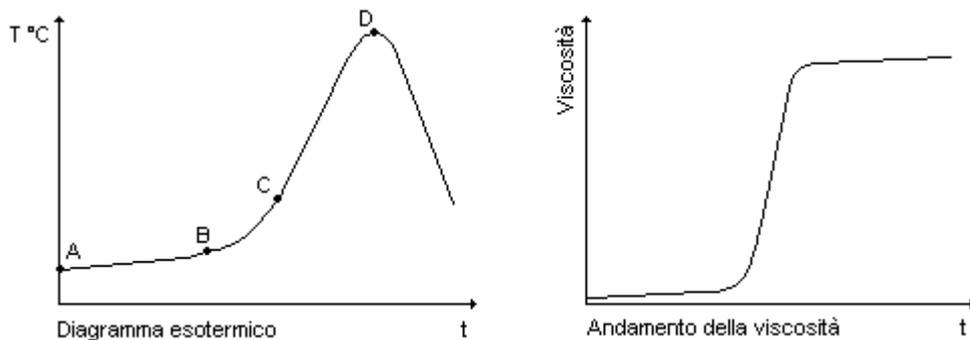


Figura 2.4: Andamento della temperatura (a) e della viscosità (b) durante la fase di cura

Nella figura 2.4 (a) si evidenzia il comportamento di una resina subito dopo avere aggiunto il catalizzatore. Nella fase iniziale della reticolazione (tratto A-B) c'è

l'inizio della apertura dei siti reattivi con un modesto aumento della temperatura dovuto all'esotermia della reazione.

Successivamente si ha uno sviluppo di calore che raggiunge un apice contraddistinto come "picco massimo di temperatura esotermica" (tratto B-D).

La resina a questo punto è praticamente indurita per apertura di tutti i siti reattivi. Successivamente la temperatura decresce fino a temperatura ambiente.

La quantità di calore sviluppato e in particolare il picco massimo di temperatura esotermica sono parametri importanti da considerare nella selezione delle resine in funzione dello spessore del manufatto e della tecnologia applicata.

Nella figura 2.4 (b) è illustrato il comportamento della viscosità della resina in funzione del tempo una volta aggiunto l'agente di cura alla resina a temperatura ambiente.

Inizialmente la resina ha un modesto aumento della viscosità, ma successivamente, per effetto dei cross linking si ottiene una gelificazione della resina.

A questo punto la resina non è più lavorabile ed il tempo intercorso tra l'aggiunta del catalizzatore e la gelificazione della resina è chiamato "tempo di gelo". Il tempo di gelo dipende dalla composizione della resina, dalle condizioni di catalisi, dalla temperatura di esercizio, ecc.

Successivamente al tempo di gelo si ottiene l'indurimento della resina.

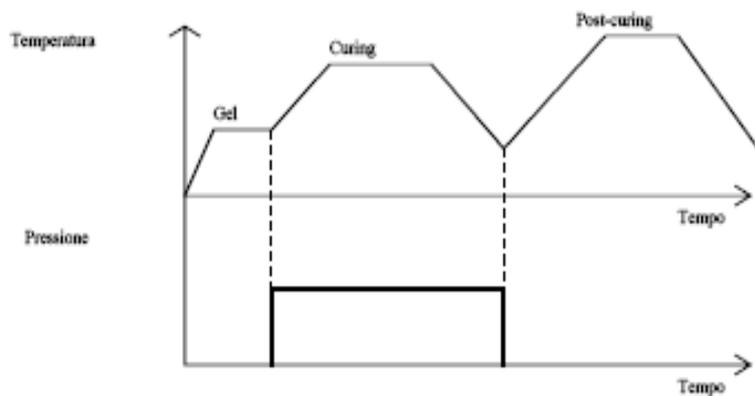
Come per il picco massimo di esotermia, occorre tenere conto del tempo di gelo nella selezione della resina più idonea al tipo di manufatto ed alla tecnologia di trasformazione.

Il processo che porta a completa polimerizzazione è costituito essenzialmente da tre distinte fasi quali (vedi anche fig. 2.5):

- 1) *gelificazione*: durante questa fase si ottiene la polimerizzazione di circa il 70% della matrice;
- 2) *cura*: durante questa fase il polimero viene scaldato sotto pressione al fine di aumentare la compattezza del materiale assicurando un buon legame fibra-matrice e minimizzare eventuali tensioni residue formatesi nella fase precedente a seguito del ciclo termico associato alla polimerizzazione;

3) *post-cura*: durante questa fase il polimero viene riscaldato ad una temperatura superiore a quella precedente al fine di conseguire un ulteriore indurimento della matrice (termoindurenti) ed un ulteriore rilascio delle tensioni residue eventualmente presenti.

La temperatura di post-cura condiziona la temperatura critica  $T_g$  del polimero ottenuto. Per temperatura critica si intende la temperatura a cui in un polimero termoindurente avviene la rottura dei legami della catena con conseguente rammollimento del materiale. La temperatura critica è quindi la massima temperatura a cui la matrice può operare. Questa, in funzione del materiale, delle temperature di cura e post-cura, nonché della presenza di eventuali additivi, può variare da 50 a circa 250°C.



**Figura 2.5: Ciclo termico e di pressione durante una reazione di poliaddizione**

Le matrici polimeriche solitamente sono molto sensibili agli ultravioletti ed all'umidità che ne determinano una riduzione delle caratteristiche meccaniche e della resistenza allo scorrimento fibramatrice. Nella tabella seguente sono sinteticamente riportate alcune caratteristiche fisico meccaniche di resine utilizzate nella produzione di compositi.

Resine epossidiche					
Proprietà	RT curate	Curate con calore	Avanzate	Poliestere	Fenoliche
Gravità specifica	1.1-1.3	1.2-1.4	1.3	1.2	1.2-1.3
Forza tensile [MaP]	50-70	70-90	60	50-60	50-60

Modulo tensile [GPa]	2-3	2.5-3	3.5	2-3	5-11
Elongazione a rottura %	2-6	2-5	2	2-3	1.2
Forza compressione [MPa]	80- 100	120- 130	300	120-140	70-200
Max temperatura d'esercizio [°C]	70- 100	100- 180	80	60-180	100-125

**Tabella 2.2: Proprietà di alcune resine per compositi**

La cura di una resina fluida comporta la formazione di una gomma prima e di un solido vetroso poi, mediante reazioni chimiche, nelle quali sono coinvolti i gruppi reattivi presenti nel sistema, i quali sviluppano un reticolo polimerico sempre più denso.

Durante il processo di cura si ha una riduzione della mobilità dei gruppi reattivi tanto più marcata all'avvicinarsi del punto di vetrificazione; tale fenomeno è una diretta conseguenza delle reazioni di reticolazione che, aumentando la densità della struttura, determinano un aumento della *temperatura di transizione vetrosa* ( $T_g$ ) del sistema ( $T_g$ , dall'inglese "glass transition temperature").

Si ricorda che la temperatura di transizione vetrosa è la temperatura in corrispondenza della quale cessa ogni capacità di scorrimento delle macromolecole, cioè la temperatura alla quale non si ha più la plasticità (condizione analoga al vetro). Al di sotto della  $T_g$  le catene polimeriche hanno difficoltà a muoversi e hanno posizioni molto bloccate e un polimero amorfo si presenta duro, rigido ed estremamente fragile; al di sopra è possibile uno scorrimento delle macromolecole e pertanto il polimero si presenta morbido, flessibile, gommoso e presenta il fenomeno della risposta elastica ritardata, nota come viscoelasticità.

La scelta della temperatura di cura del materiale risulta, quindi, un parametro molto importante anche perché se durante una cura isoterma, la  $T_g$  eguaglia la  $T_{curing}$ , la reazione si blocca prima di completarsi.

I principali fenomeni fisici, che caratterizzano il processo di cura, possono essere osservati in un diagramma TTT: Tempo-Temperatura-Trasformazione riportato nella seguente figura:

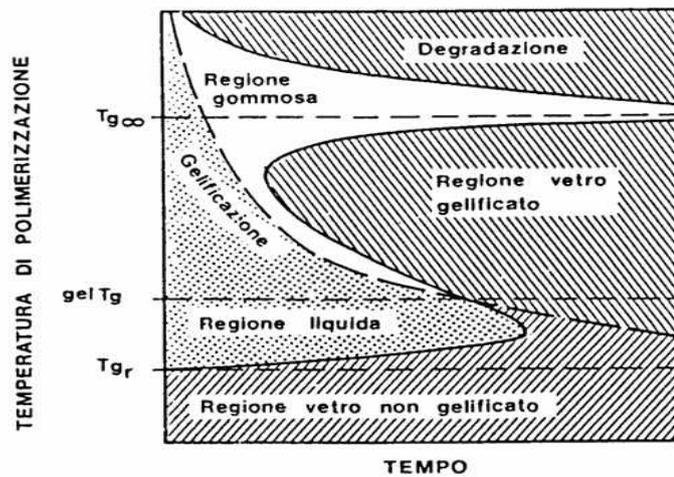


Figura 2.6: Diagramma TTT di un processo di cura

Nel diagramma, ottenuto mediante esperimenti isotermici, si possono distinguere i quattro stati del materiale: liquido, elastomero, vetro non gelificato e gelificato con l'individuazione di tre temperature critiche:  $T_{g_r}$ ,  $T_{g_{gel}}$  e  $T_{g_\infty}$ .

- ✓  $T_{g_r}$  è la temperatura di transizione vetrosa della resina che non ha ancora reagito (reagenti appena miscelati); al di sotto di tale temperatura la reazione non avviene perché le specie reattive sono immobilizzate nello stato vetroso.
- ✓  $T_{g_{gel}}$  è la temperatura alla quale la gelificazione e la vetrificazione avvengono simultaneamente: il tempo necessario affinché avvenga la gelificazione è uguale a quello trascorso prima della vetrificazione.
- ✓  $T_{g_\infty}$  è la temperatura di transizione vetrosa del termindurente completamente curato.

Nel diagramma sono riportate le curve sia di gelificazione che di vetrificazione, quest'ultima presenta un tipico andamento ad S.

Analizzando il diagramma TTT si evince che:

- ✓ A temperature minori di  $T_{g_r}$ , la reazione non avviene, in quanto le specie reattive sono immobilizzate nello stato vetroso.
- ✓ Mediante un trattamento termico ad una temperatura intermedia tra  $T_{g_r}$  e  $T_{g_\infty}$  si verifica prima il fenomeno della gelificazione e poi quello della vetrificazione.

- ✓ A temperature superiori di  $T_{gr}$ , il tempo necessario alla vetrificazione raggiunge un valore massimo, a causa degli effetti opposti legati alla dipendenza dalla temperatura della viscosità e della costante cinetica.
- ✓ Aumentando ancora la temperatura, il tempo necessario al fenomeno della vetrificazione diminuisce fino a raggiungere un valore minimo, ciò si spiega considerando le opposte influenze della costante cinetica che continua ad aumentare con la temperatura e della concentrazione dei reagenti che va diminuendo quando si è prossimi alla  $T_{g\infty}$ .
- ✓ Se la temperatura di cura è superiore alla  $T_{g\infty}$ , la resina non vetrificherà mai durante una cura isoterma e, quindi, si può avere il completamento della reazione, a meno che non si inneschino processi di degradazione termica; se ciò avviene, la resina non potrà mai essere completamente curata.

## 2.2 Agenti di cura

Le resine epossidiche reagiscono con un gran numero di specie chimiche chiamate agenti di cura o indurenti

Le reazioni tra resina ed indurente possono essere accelerate con l'associazione di reattivi specifici chiamati acceleranti o catalizzatori.

Le più comuni specie chimiche utilizzate come indurenti sono le ammine, i derivati amminici e le anidridi.

Le specie chimiche utilizzate come acceleranti o catalizzatori sono le uree e gli acidi di Lewis

Le resine epossidiche possono essere formulate in modi da ottenere le caratteristiche desiderate sul sistema finale quali la stabilità nel tempo, la cinetica di cura, la  $T_g$ , le caratteristiche meccaniche e chimiche.

La stabilità nel tempo per sistema epossidico può variare in funzione del sistema indurente /catalizzatore utilizzato.

La stabilità può variare da minuti come nel caso di agenti di cura attivabili a temperatura ambiente a mesi come nel caso dell'impiego di agenti di cura latenti a temperatura ambiente.

### 2.2.1 Agenti di cura attivabili a temperatura ambiente

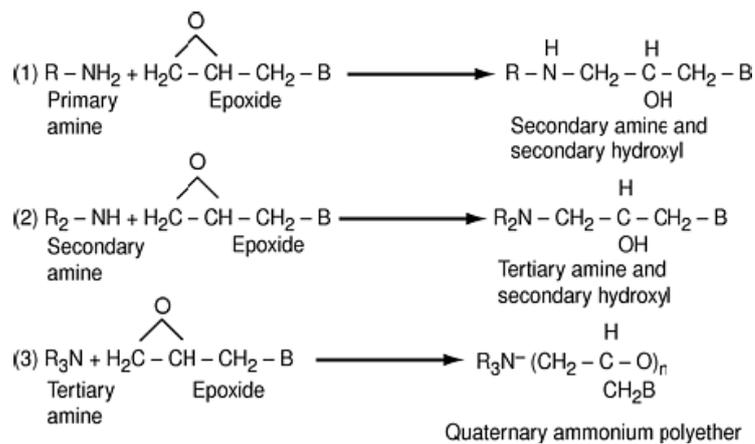
Agenti di cura attivabili a temperatura ambiente sono le ammine alifatiche, le poliammidi e le amido-ammine.

Le ammine alifatiche sono le specie chimiche più utilizzate nella cura delle resine epossidiche.

I meccanismi di reazione delle resine epossidiche con le ammine primarie, secondarie e terziarie sono mostrati in figura 2.24.

La reazione delle ammine primarie e secondarie procede con un meccanismo di addizione in cui l'idrogeno dell'azoto reagisce con un gruppo epossidico. La reazione delle ammine terziarie procede con l'attacco del doppietto non condiviso dell'azoto al gruppo epossidico.

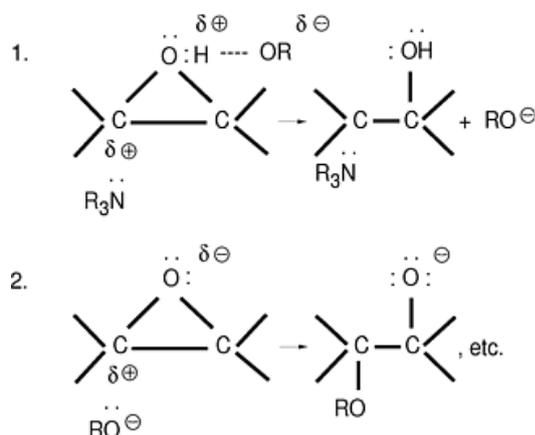
Se non ci sono gruppi ossidrilici secondari, la reazione procede con una omopolimerizzazione.



**Figura 2.7: Reazioni tra epossido e ammina: (1) Il gruppo amminico primario reagisce con il gruppo epossido a formare una ammina secondaria. (2) Il gruppo amminico secondario più lontano reagisce con il gruppo epossido a formare il gruppo amminico terziario. In entrambe i casi si formano i gruppi epossido che catalizzano la reazione ammina-epossido (3) Il gruppo amminico terziario esercita un effetto catalitico e causa l'auto polimerizzazione del gruppo epossidico a formare il polietere. [6]**

Le ammine terziarie (basi di Lewis) reagiscono con un meccanismo di reazione catalitico anionico (Fig. 2.8) [7].

La reattività dell'ammina terziaria varia ampiamente con il variare delle densità elettronica sull'azoto. La composizione e la localizzazione del gruppo R dell'ammina terziaria influenza la densità elettronica.



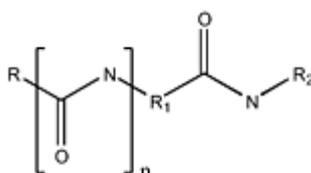
**Figura 2.8: Meccanismo di reazione tra il gruppo epossido e l'ammina terziari (base di Lewis)**

L'omopolimerizzazione viene riscontrata in materiali con alta Tg, con una buona resistenza chimica. In generale, le ammine terziarie si utilizzano in concentrazione non stechiometrica con altri agenti di cura, come le poliammidi o le anidridi.

Le ammine cicloalifatiche sono caratterizzate da almeno un gruppo amminico attaccato ad un anello saturo (es.: metilendicicloesilammina PACM). Nel loro stato non modificato, induriscono a temperatura ambiente ma richiedono calore per arrivare alla completa polimerizzazione. Possono essere modificate per curare rapidamente a temperature basse, raggiungendo Tg più alte di quelle ottenute con le ammine alifatiche.

Le poliammidi, come le poliammine, si possono classificare in primarie, secondarie terziarie a secondo del gruppo ammidico presente (Fig. 2.9).

In generale le poliammidi sono meno reattive delle poliammine, tuttavia sono spesso modificate o addotte per incrementare la reattività a temperature ambiente, diminuire la viscosità ed aumentare la compatibilità con le resine epossidiche.



**Figura 2.9: Struttura di una poliammina**

Le ammidoammine contengono sia ammidi che gruppi amminici (Fig. 2.10).

Questi materiali contengono gruppi imidazolici (anelli a 5 atomi) e sono caratterizzati da una discreta rigidità. Il loro utilizzo nella cura fornisce una Tg molto alta ai sistemi in cui polimerizzano. Data la loro scarsa miscibilità con le resine epossidiche, il loro utilizzo è limitato. [8-9]

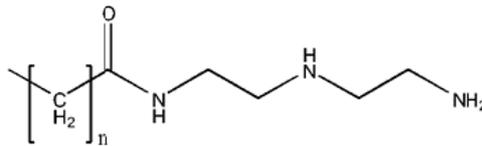


Figura 2.10: Struttura chimica di un'ammidoammina

In figura 2.11 è riportata una schematizzazione delle caratteristiche finali ritrovabile su un sistema curato con l'utilizzo di ammine cicloalifatiche, poliammidi e ammidoammine. La Tg varia da 5 a 55°C e può essere incrementata con opportuni cicli di cura. [8]

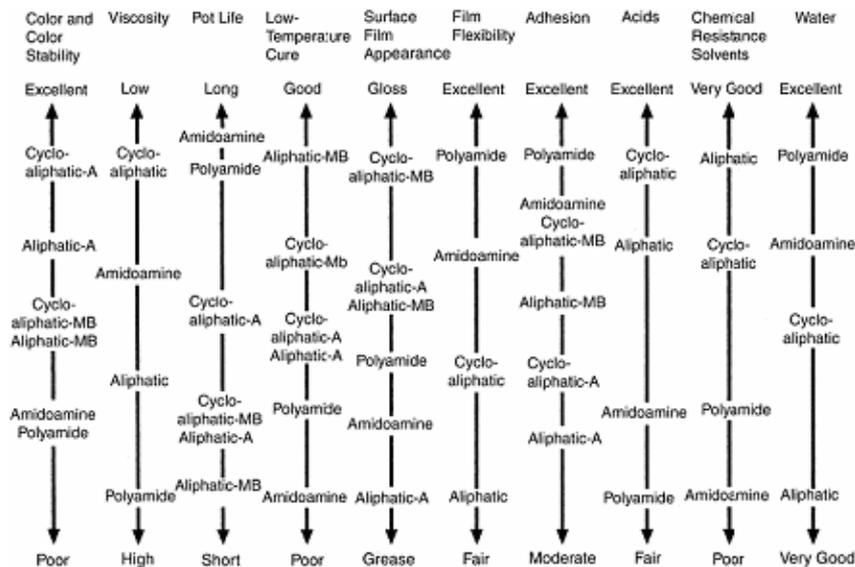


Figura 2.11: Confronto tra alcuni agenti di cura amminici.

### 2.2.2 Agenti di cura a temperatura elevate ed ambiente.

Diversamente dalle ammine e dalle ammidi, le due classi di agenti di cura di seguito analizzate,  $\text{BF}_3$  complesso e gli imidazoli, possono essere utilizzati sia a temperatura ambiente che a temperature elevate. La pot life di queste miscele può variare da minuti ad ore a temperatura ambiente, e possono essere modificati per essere latenti. Possono essere utilizzati come acceleranti in combinazione con altri agenti di cura.

Il complesso di trifloruro di Boro reagisce con un meccanismo catalitico cationico. Il meccanismo è noto ed è mostrato in figura 2.12 .[10]

La Tg rilevata su questi sistemi può arrivare a circa  $200^\circ\text{C}$  ed il loro utilizzo avviene a concentrazioni non elevate ( 4-17 phr).

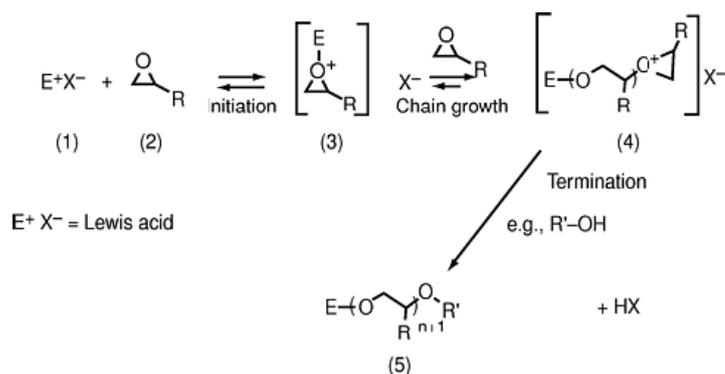


Figura 2.12: Meccanismo di reazione epossido/Acido di Lewis

Gli imidazoli sostituiti sono l'unica classe di agenti di cura che trova applicazione in tutti i settori: adesivi strutturali, aerospazio, automobilistico. Sono generalmente utilizzati come acceleranti in compagnia di altri agenti di cura. Il meccanismo di reazione procede con una omopolimerizzazione anionica della resina epossidica a concentrazioni inferiori agli 8 phr.

I sistemi curati con imidazoli sono caratterizzati da elevati valori sia di Tg che di pot life (> 6 mesi a temperatura ambiente).

### 2.2.3 Agenti di cura ad elevata temperatura

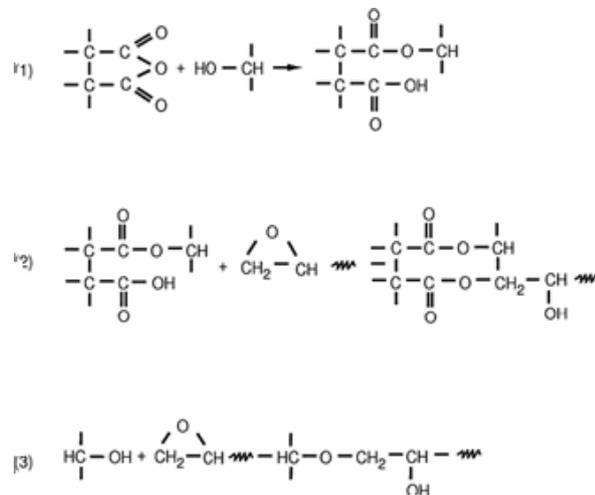
In tale categoria di agenti di cura rientrano sia le ammine aromatiche che le anidridi.

Le ammine aromatiche sono generalmente polveri molto sottili e sono dispersi nelle resine fuse e presentano un costo più elevato rispetto a quelle alifatiche.

Un'ammina aromatica ha l'azoto del gruppi amminici direttamente legato all'anello aromatico e viene utilizzata per produrre materiali compositi ad elevate Tg.

La reazione di cura risulta essere più lenta a causa della bassa nucleofilicità e dell'ingombro sterico dell'ammina aromatica ( DDM, DDS, ecc).

Le anidridi sono un'altra classe di agenti di cura [11] disponibili in varie forme. Il meccanismo di cura tra il gruppo epossido e le anidridi è abbastanza complesso, in quanto sono possibili tre reazioni competitive illustrate in figura 2.13:



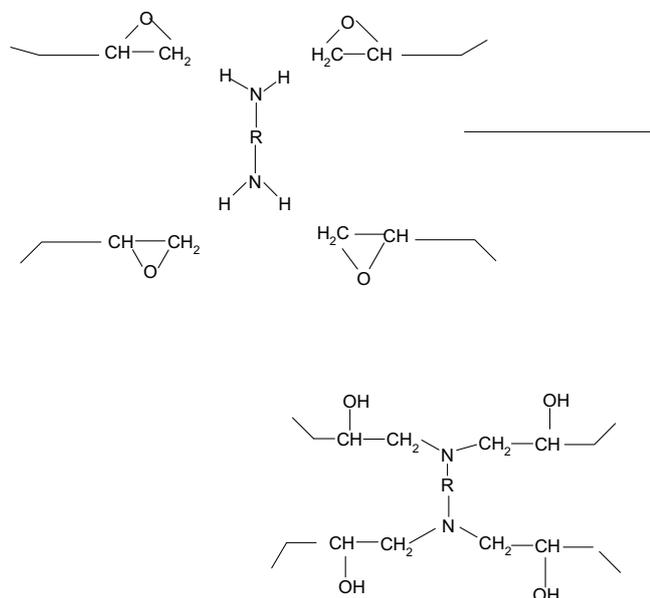
**Figura 2.13: Meccanismo di reazione Epossido/anidride. (1) L'apertura dell'anello dell'anidride con il gruppo idrossilico alcolico a formare il monoestere. (2) Di seguito alla reazione, il nascente gruppo carbossilico reagisce con l'eossido a formare un legame estereo. (3) Il gruppo eossido reagisce con il nascente o esistente gruppo idrossido, catalizzato dall'acido, producendo un etere.**

### 2.2.4 Miscele di agenti di cura.

La diciandiamide (Dicy) è ampiamente utilizzata come agente di cura nella polimerizzazione delle resine epossidiche per applicazioni che richiedono sia elevata stabilità a temperatura ambiente che temperature di cura elevate. Viene utilizzata di solito in presenza di urea sostituite, imidazoli sostituiti o come accelerante per le ammine aromatiche.

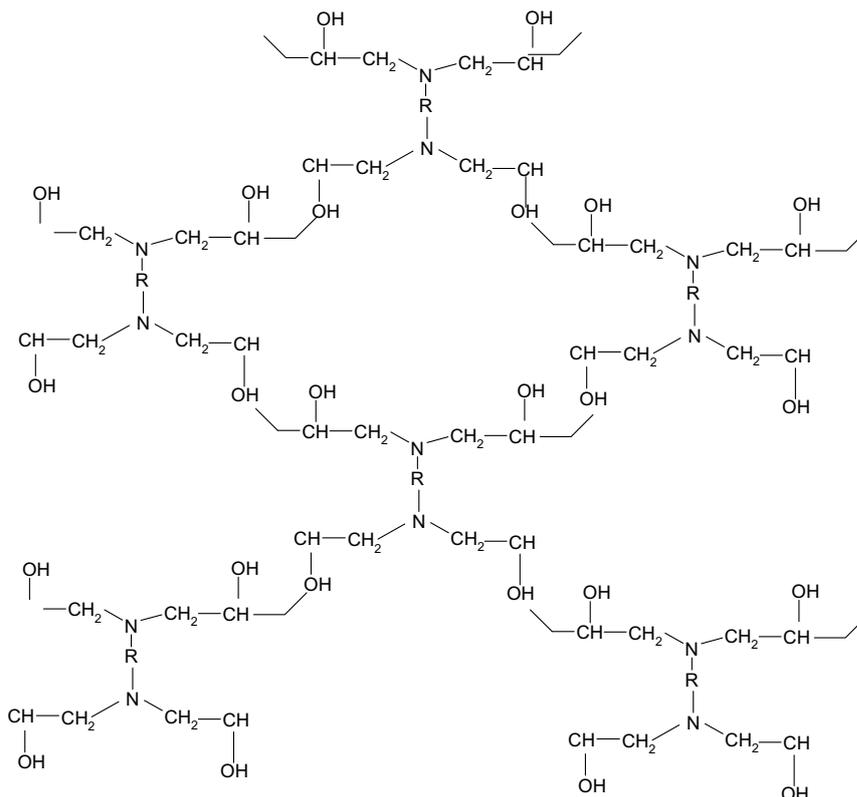
Durante la cura la diciandiamide si decompone permettendo ai 4 atomi di azoto di reagire con 2 o 7 gruppi epossidici [12]. Solitamente è utilizzata in concentrazioni di 7-8 phr con 2-4 parti di acceleranti.

La reazione di reticolazione tra gruppo amminico ed epossidico è riportata nella seguente figura:



**Figura 2.14: Reazione di reticolazione tra un gruppo amminico e uno epossidico**

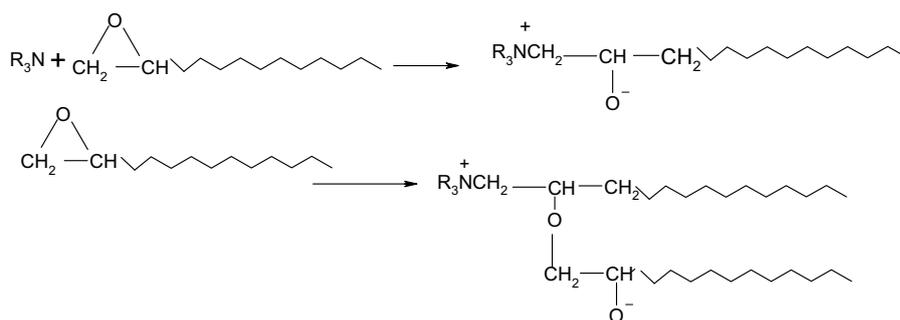
Mediante l'apertura degli anelli epossidici si ha la reazione tra i gruppi epossidici e quelli amminici con la formazione di gruppi ossidrilici. La reazione di reticolazione così schematizzata va a generare il network di macromolecole che costituisce la resina:



**Figura 2.15: Struttura molecolare di una resina epossidica**

Il processo di reticolazione, detto anche di cura, è un insieme di reazioni chimiche volte alla formazione di un reticolo tridimensionale permanente tra le molecole, tale da impedirne scorrimenti le une rispetto alle altre.

La reticolazione di una resina epossidica può avvenire anche secondo il processo di omopolimerizzazione dell'epossido secondo la seguente reazione:



**Figura 2.16: Reazione di omopolimerizzazione dell'epossido**

Lo schema di reazione mostra che dopo l'apertura dell'anello epossidico, ogni gruppo epossidico reagisce rispettivamente con altri due gruppi epossidici; l'epossido agisce, infatti, come componente bifunzionale.

Di seguito si riportano dei valori di alcune proprietà meccaniche delle resine epossidiche:

Resina	$\rho$ [Kg/m <sup>3</sup> ]	Resistenza a trazione [MPa]	E [GPa]	Allungamento a rottura %	Resistenza a flessione [MPa]	Temperature di esercizio [°C]
Epossidica	1,25	60	2,5	2	60	<100

**Tabella 2.3 :Proprietà meccaniche di resine epossidiche**

I principali vantaggi di una resina epossidica sono:

- Eccellente resistenza all'attacco chimico e ai solventi;
- Eccellente adesione ad una grande varietà di riempitivi, fibre ed altri substrati.

Invece, i principali svantaggi sono:

- Il suo costo relativamente alto;
- La sua lunga reazione di cura

### **2.3 Temperatura di transizione vetrosa e sua determinazione**

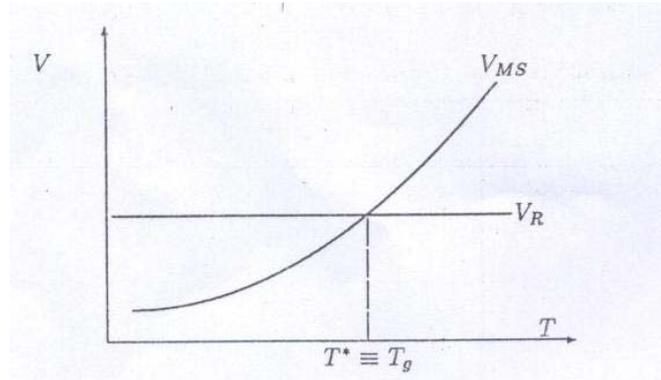
La temperatura di transizione vetrosa (in inglese Glass Transition Temperature) è la temperatura alla quale vi è sufficiente energia termica, disponibile all'interno di un sistema, da permettere alle singole molecole di vincere le forze intramolecolari che ostacolano la libertà di movimento.

In corrispondenza di tale temperatura si ha il passaggio di fase da un solido amorfo ad un liquido amorfo.

La Tg rappresenta pertanto la temperatura alla quale cessa ogni capacità di scorrimento all'interno della macromolecola, cioè la temperatura alla quale non si ha più la plasticità (condizione analoga a quella del vetro).

Il passaggio dallo stato liquido allo stato vetroso è funzione della velocità di raffreddamento ( $V_R$ ) e della velocità con cui avvengono le modifiche strutturali ( $V_{MS}$ ).

Nella seguente figura si evince l'andamento delle due velocità sopra citate all'aumentare della temperatura durante un'esperimento:



**Figura 2.17: Andamento relativo della velocità  $V_R$  e della velocità  $V_{MS}$**

Al di sopra della temperatura critica  $T^*$ ,  $V_R < V_{MS}$ , e il sistema è in grado di adeguare la propria struttura alle condizioni termodinamiche variabili durante il raffreddamento, mentre, al di sotto della  $T^*$ ,  $V_{MS} < V_R$ , per cui la struttura non è più in condizioni di equilibrio. La temperatura per cui  $V_R = V_{MS}$ , cioè  $T^*$ , prende il nome di temperatura di transizione e viene indicata con  $T_g$ .

La valutazione di tale parametro è di fondamentale importanza, soprattutto nel settore di interesse. Infatti, i prepreg impiegati nel settore aerospaziale devono essere in grado di sostenere sia elevate pressioni che alte temperature.

Le alte temperature raggiunte possono infatti portare il materiale in zona di transizione vetrosa con un sostanziale decadimento delle caratteristiche meccaniche. È quindi molto importante andar a valutare il valore di  $T_g$  con diverse ed appropriate tecniche sperimentali.

Numerosi parametri concorrono a determinare il valore numerico della  $T_g$  di un materiale polimerico; essi vengono suddivisi in parametri interni (essenzialmente di tipo molecolare) e parametri esterni (controllabili, su cui si può intervenire).

Tra i parametri interni si individuano:

- ✦ Flessibilità molecolare e geometrica

I polimeri lineari flessibili con alta mobilità interna, con doppi legami lungo la catena principale e con gruppi laterali flessibili presenteranno valori bassi di  $T_g$ . Al contrario, la presenza di gruppi rigidi al posto di atomi di idrogeno, determina una riduzione della flessibilità accompagnata da un aumento della  $T_g$ . Nel caso di molecole simmetriche si ha una riduzione del valore di  $T_g$ .

- ✦ Forze intermolecolari

La presenza di gruppi polari, del legame a idrogeno, di ioni metallici, o di altri fattori che aumentano le forze intermolecolari riducono la mobilità molecolare con conseguente innalzamento della T<sub>g</sub>.

✦ **Cristallinità**

Le zone cristalline agiscono come punti di reticolazione fisica facendo aumentare la cristallinità e quindi la T<sub>g</sub>.

I parametri esterni da citare sono:

✦ **Massa molecolare**

Sia i risultati sperimentali che le relazioni teoriche indicano che la T<sub>g</sub> di un polimero può essere espressa in funzione della massa molecolare media (*M*) secondo la seguente relazione:

$$T_g = T_{g\infty} - K \cdot \overline{M}^{-1} \quad (2.1)$$

Dove K è una costante da determinare empiricamente.

Un'altra espressione che mette in correlazione il valore di temperatura di transizione vetrosa con il peso molecolare del polimero è la seguente:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{g\infty}} + \frac{C}{M} \quad (2.2)$$

Dove C è una costante da determinare sperimentalmente.

Per interpretare il fenomeno della transizione vetrosa sono stati proposti diversi modelli:

1. Teoria del Volume Libero
2. Teoria Termodinamica
3. Teoria Cinetica

Di seguito si dà una breve spiegazione delle tre teorie sopra citate.

1. Teoria del Volume Libero

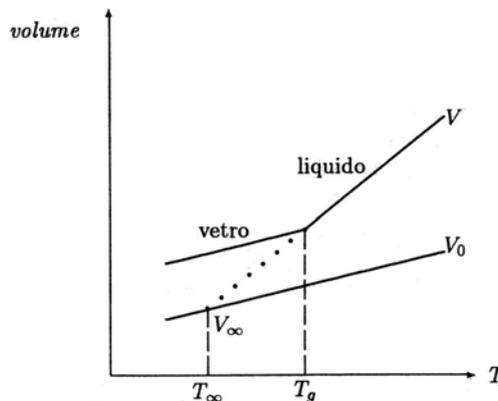
Il fluire delle molecole è sempre correlato alla presenza di vuoti o vacanze all'interno del sistema polimerico. Nel caso di materiali polimerici il flusso si avrà quando tutta la macromolecola è in grado di muoversi, ma il sistema diventa mobile già quando si spostano segmenti di 40- 50 atomi di carbonio.

L'ipotesi su cui si basa il modello consiste nel considerare che il volume totale  $V$  del polimero sia costituito da due contributi:

- Volume intrinseco comprensivo di moti vibrazionali  
(hard volume)  $\rightarrow V_0$
- Volume Libero (Free volume)  $\rightarrow V_f$

$$V = V_0 + V_f \quad (2.3)$$

Diagrammando il volume in un intervallo di temperatura che comprende la temperatura di transizione vetrosa si ha:



**Figura 2.18: Andamento, in funzione della temperatura, del volume totale e del volume occupato**

Il volume libero è pressoché uniformemente distribuito all'interno del sistema, i movimenti traslazionali di tratti di catena del polimero possono avvenire solo se:

- il tratto di catena interessato al movimento abbia energia sufficiente per poter effettuare il passaggio ad una posizione contigua a quella occupata;
- vicino ai tratti di catena interessati al movimento si siano creati vuoti di dimensioni sufficienti per consentire i movimenti stessi.

Se viene a mancare una di queste condizioni ogni evoluzione strutturale è impedita. Al diminuire della temperatura i movimenti traslatori si riducono a causa dei seguenti motivi:

- si riduce la probabilità che un tratto di catena abbia l'energia sufficiente a compiere un movimento traslatorio;

- si riduce la frazione di volume libero;
- riduce la probabilità che accanto ad un tratto di catena interessato al movimento coaguli un vuoto di dimensioni opportune.

È stato dimostrato che il valore critico della frazione di volume libero sia pari al 2,5% del volume totale, cioè che la transizione vetrosa è una transizione “*iso-free volume*”, cioè una transizione che avviene a volume libero costante per tutti i sistemi. È possibile valutare l’espressione della frazione di volume di un sistema polimerico derivando la formula 2.3:

$$\frac{dV^{(g)}}{dT} = \frac{dV_0^{(g)}}{dT} \quad \text{per } T < T_g$$

$$\frac{dV^{(l)}}{dT} = \frac{dV_0^{(l)}}{dT} + \frac{dV_f^{(l)}}{dT} \quad \text{per } T > T_g$$

dove con l’apice (g) ci si riferisce a materiale vetroso e con (l) al liquido.

La variazione di  $V_0$  è determinata dall’aumento dell’ampiezza delle oscillazioni degli elementi strutturali all’aumentare della temperatura, e può essere considerata la medesima nel vetro e nel liquido, per cui alla  $T_g$ :

$$\frac{dV^{(l)}}{dT} - \frac{dV^{(g)}}{dT} = \frac{dV_f^{(l)}}{dT}$$

Inoltre, in base agli andamenti lineari del volume totale in funzione della temperature si può scrivere che:

$$V^{(l)} = V_g [1 + \alpha_T^{(l)} (T - T_g)]$$

$$V^{(g)} = V_g [1 + \alpha_T^{(g)} (T - T_g)]$$

Da cui :

$$\frac{dV^{(l)}}{dT} = V_g \alpha_T^{(l)}$$

$$\frac{dV^{(g)}}{dT} = V_g \alpha_T^{(g)}$$

Dove:

$V_g$  = volume totale alla temperatura di transizione vetrosa

$\alpha_T^{(l)}$  e  $\alpha_T^{(g)}$  sono i coefficienti di dilatazione termica (le pendenze delle rette nella figura 2.18) rispettivamente per il liquido e il vetro.

Sostituendo tali equazioni si ha:

$$V_f = V_{fg} + V_g \Delta\alpha_f(T-T_g)$$

(equazione valida in un intervallo di almeno 100°C sopra la  $T_g$ )

Dove :

$V_{fg}$  è il volume libero valutato alla  $T_g$  e  $\Delta\alpha_f = \alpha_T^{(l)} - \alpha_T^{(g)}$  è il coefficiente di dilatazione termica del volume libero che può essere posto uguale a  $5 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$  per tutti i materiali polimerici. Dall'equazione sopra scritta si ricava che la frazione di volume libero valutata alla temperatura di transizione vetrosa è espressa da:

$$f = f_g + \Delta\alpha_f(T - T_g) \quad \text{per } T > T_g$$

dove  $f_g$  (frazione di volume libero valutata alla temperatura di transizione vetrosa) può essere considerata costante per tutti i materiali con valore pari a 0.025  $\rightarrow$  *il volume libero a  $T_g$  è pari ad un quarantesimo del volume totale.*

La teoria del volume libero che prevede una frazione di volume libero costante al di sotto di  $T_g$ , non riesce a giustificare l'invecchiamento isoterma dei vetri che è invece una realtà sperimentale. Esiste una versione modificata della teoria sopra citata in cui si presuppone che lo stato di equilibrio sia rappresentato dal liquido sottoraffreddato di volume  $V_0$  in cui il volume libero è totalmente assente; ne consegue che il volume del vetro al di sotto della  $T_g$  non risulta costante nel tempo ma tende al valore caratteristico del liquido sottoraffreddato, cioè tende a  $V_\infty$  alla temperatura di transizione vetrosa.

## 2. Teoria Termodinamica

Le transizioni termodinamiche vengono definite del primo ordine (fusione, evaporazione, etc) quando si ha una discontinuità della derivata prima dell'energia libera di Gibbs ( $G$ ) nel punto di transizione.

Le transizioni termodinamiche del secondo ordine sono invece legate a discontinuità della derivata seconda di  $G$ :

$$-\left(\frac{\delta^2 G}{\delta T^2}\right)_P = -\frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\delta^2 G}{\delta P^2}\right)_T = -\beta V$$

$$\left[\frac{\delta}{\delta T}\left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T\right]_P = \alpha V$$

Nel diagramma  $V$  vs  $T$ , (figura 2.18) si osserva una discontinuità del  $(\delta V / \delta T)$  cioè della pendenza della retta cioè di  $\alpha$  (coefficiente di espansione volumetrica), e quindi la transizione vetrosa viene interpretata come una transizione del secondo ordine e in corrispondenza della  $T_g$  si osserverà una variazione di  $\alpha$ ,  $C_p$  e  $\beta$ . Tutto ciò vale solo se è specificata la velocità di raffreddamento/riscaldamento perché la  $T_g$  è funzione della velocità. La temperatura di transizione vetrosa risulta avere una natura intrinsecamente cinetica per cui da un punto di vista termodinamico non è una transizione del secondo ordine *pura*.

### 3. Teoria Cinetica

Gibbs e Di Marzio hanno elaborato una teoria in base alla quale la transizione vetrosa sarebbe un fenomeno cinetico che impedisce il verificarsi di una vera e propria transizione di equilibrio. Come è possibile vedere infatti dalla figura 2.18, se lo stato di equilibrio del sistema è rappresentato dal liquido sottoraffreddato, alla temperatura critica  $T_\infty$ , molto inferiore alla  $T_g$ , i valori di alcune grandezze termodinamiche (vedi per esempio l'entropia del sistema) devono diventare uguali a quelle del cristallo. In tale caso il sistema deve cristallizzare, ma nel caso dei materiali atattici, che non possono cristallizzare, si deve ipotizzare l'esistenza di una transizione di equilibrio dal liquido sottoraffreddato al solido amorfo.

È noto che la valutazione della temperatura di transizione vetrosa per un materiale composito non risulta di facile valutazione.

Infatti, il passaggio dello stato gommoso a quello vetroso, risulta un passaggio di stato fisico di un materiale amorfo o parzialmente cristallino.

Nel lavoro in oggetto è stato possibile individuare la  $T_g$  mediante prove calorimetriche, perché si sono analizzate solo le matrici epossidiche del composito e non il manufatto nel suo stato finale.

Solitamente, infatti, per valutare la temperatura di transizione vetrosa, si opera mediante prove meccaniche, tipo DMA (analisi dinamico meccaniche) o TMA (analisi termico-meccaniche).

Nel lavoro in oggetto, si è operato mediante scansioni termiche sulle resine, e la temperatura di transizione vetrosa si è individuata durante la seconda scansione sul

campione, in corrispondenza del punto (regione) di flesso del termogramma, dovuta ad una modesta variazione nella capacità termica in funzione della temperatura .

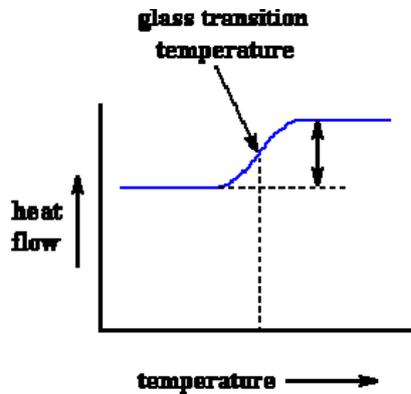


Figura 2.19: Individuazione della temperatura di transizione vetrosa

Tale trasformazione è di secondo ordine a cui corrisponde cioè una discontinuità nella derivata seconda dell'energia libera  $G$ , rispetto a pressione e temperatura.

Per alcuni sistemi così analizzati, in condizioni dinamiche, si è presentato un problema di non facile individuazione del flesso. In tal caso, si è proceduti mediante analisi di calorimetria modulata.

Questa tecnica calorimetrica permette di studiare simultaneamente l'evoluzione del flusso di calore e la capacità di calore, offrendo la possibilità di studiare la velocità di conversione e il comportamento vetroso del sistema termoidurente. È un metodo di studio che permette di ottenere più dettagli sull'effetto di microstrutture polimeriche e sui meccanismi di reazione.

Il campione viene sottoposto ad un programma di temperatura modulato ottenuto mediante un programma sinusoidale del tipo:

$$T = T_0 + \frac{\beta}{60}t + A_T \sin(\omega t) \quad (2.4)$$

Dove:

$T_0$  [K] è la temperatura iniziale

$\beta$ = velocità di riscaldamento lineare [Kmin<sup>-1</sup>]

$A_T$ = Ampiezza della modulazione di temperatura [K]

$\omega$ = frequenza angolare della modulazione di temperatura [s<sup>-1</sup>]

$t$ = tempo [s]

La risposta del segnale a tale input sarà del tipo:

$$\frac{dQ}{dt} = Cp \left( \frac{\beta}{60} + A_T \omega \cos(\omega t) \right) + f(t, T) + A_k \sin(\omega t) \quad (2.5)$$

Dove:

Q = quantità di calore trasferita al campione

f(t,T)= risposta del fenomeno cinetico al programma di temperatura modulato

A<sub>k</sub> = ampiezza della risposta cinetica al programma di temperatura modulato

## 2.4 Materiali e miscele analizzate

Durante il progetto di ricerca sono stati analizzati diversi sistemi epossidici-amminici; la componente epossidica scelta è l'etere-diglicidil del bisfenolo A (DGEBA) mentre gli agenti di cura, tutti appartenenti alla famiglia delle ammine sono riassunti nella seguente tabella.

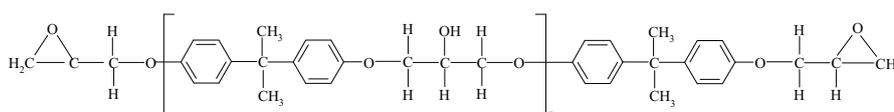
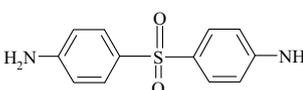
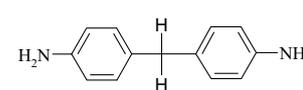
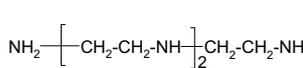
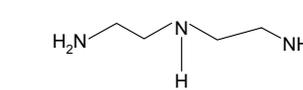
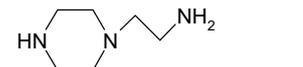
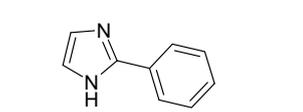
COMPONENTE	DGEBA EPON 828 SHELL	
EPOSSIDICO		
AGENTI DI CURA	<b>AMMINE AROMATICHE:</b> 1. 4,4-AMINOPHENYL SULFONE  2. DIAMINO-DIPHENYL-METANE  <b>AMMINE POLIFUNZIONALI ALIFATICHE:</b> 3. TEPA  4. DETA  5. 2-PIPERAZINE-ETHYLAMINE  <b>ACCELERANTI:</b> 6. BORON TRIFLUORIDE MONOETHYLAMINE COMPLEX  7. CLORO TRIFLUORIDE MONOETHYLAMINE COMPLEX  8. 2-PHENYL-IMIDAZOLE  <b>AMMINE ALIFATICHE FLESSIBILI:</b> 9. 1,4 DIAMINO BUTANE  10. HEXAMETHYLENE DIAMINE	          $C_2H_5NH_2 BF_3$  $C_2H_5NH_2 BCl_3$    $H_2N-[CH_2]_4NH_2$  $H_2N-[CH_2]_6NH_2$

Tabella 2.4: Componenti analizzati

Tutti i componenti sopra elencati sono stati caratterizzati mediante analisi termica (calorimetrica a scansione differenziale e termogravimetria).

In una prima fase sono state preparate miscele stechiometriche dell'epossido e dell'agente di cura amminico (nella tabella 2.5 evidenziate con l'asterisco).

Per alcuni promotori di cura è risultato molto interessante studiare anche miscele in difetto di agente reticolante, per esaminare la competitività tra la reazione di cura e quella di omopolimerizzazione.

Le miscele bi-componente preparate e caratterizzate sono di seguito elencate:

RESINA	CLASSE	AGGIUNTA		
EPON 828	AROMATICI	TIPO	w/w	
		DDS	5	
		DDS	10	
		DDS	23*	
	POLIFUNZIONALI ALIFATICI	DDS	40	
		TEPA	5	
		TEPA	15*	
		TEPA	30	
		DETA	5	
		DETA	10*	
		DETA	20	
		2-PIPERAZINE- ETHYLAMINE	18*	
		2-PIPERAZINE- ETHYLAMINE	30	
		ACCELERANTI	2-PHENYL IMIDAZOLO	2
			2-PHENYL IMIDAZOLO	2.5
			2-PHENYL IMIDAZOLO	29
	BF <sub>3</sub> -MEA		2.5	
	BF <sub>3</sub> -MEA		5	
	BF <sub>3</sub> -MEA		7.5	
	BF <sub>3</sub> -MEA		23*	
BCL <sub>3</sub> - MEA	7.5			
BCL <sub>3</sub> - MEA	23*			
ARADUR 5021 <sup>1</sup>	20			
ALIFATICHE FLESSIBILI	UREA URACC 13	2,5		
	1,4 DIAMINOBUTANE	10.3*		
	1,4 DIAMINOBUTANE	35		
	HEXAMETHYLENEDIAMINE	13*		
	HEXAMETHYLENEDIAMINE	23		

**Tabella 2.5: Miscele bi-componenti preparate e caratterizzate**

Le miscele tri-componente preparate e caratterizzate sono di seguito elencate:

RESINA	I AGGIUNTA	II AGGIUNTA		
EPON 828	CLASSE	CLASSE	w/w	
	AROMATICI	ACCELERANTI		
	DDS	BF <sub>3</sub> -MEA		23% - 1%
	DDS	BCL <sub>3</sub> - MEA		23% - 1%
	DDS	ARADUR 5021	20% - 3%	

**Tabella 2.6 : Miscele tri-componenti preparate e caratterizzate**

<sup>1</sup> L'ARADUR 5021 è un prodotto commerciale fornito dall'Avio a base di diciandiammide disciolta in resine epossidica di cui non abbiamo informazioni dettagliate in termini di composizione e simili.

### 2.4.1 Processo di preparazione

Le miscele sono state preparate in laboratorio mediante l'ausilio di un omogenizzatore e seguendo una procedura standard.

L'omogenizzatore è un *Ultra turrax T25 Basic IKA-WERKE* rappresentato in figura:



**Figura 2.20: Omogenizzatore Ultra Turrax T25**

L'apparecchio è dotato di un controllo di velocità correlato, quindi, ad una diversa potenza del motore; la temperatura, durante il processo, è stata controllata, invece, mediante un termometro immerso nel recipiente del preparato.

La procedura standard utilizzata è la seguente:

<i>Step</i>	<i>Tempo [min]</i>	<i>Frequenza [rpm]</i>
I	5	9.5
II	5	0
III	5	9.5

**Tabella 2.7: Procedura di preparazione delle formulazioni**

## 2.5 Metodi di caratterizzazione

### 2.5.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Attraverso strumenti quali il DSC (Calorimetria a Scansione Differenziale) è possibile effettuare un'analisi termica molto utile nello studio dei polimeri. Attraverso tale tecnica è possibile valutare la temperatura di transizione vetrosa, la temperatura di fusione, i calori specifici e la cinetica di reazione. Tale analisi si basa su misure in funzione del tempo o della temperatura dell'energia necessaria per mantenere nulla la differenza di temperatura tra la sostanza in esame e quella di riferimento alloggiata all'interno dello strumento, sottoposte ad uno stesso regime di temperatura in un ambiente riscaldato o raffreddato a velocità controllata.

Lo strumento è costituito da due blocchi, uno puramente strumentale in cui si effettua l'esperimento e un terminale che programma, controlla e elabora i dati di temperatura, calore e tempo.

Schematicamente le due camere di alloggiamento sono riportate nella figura sottostante:

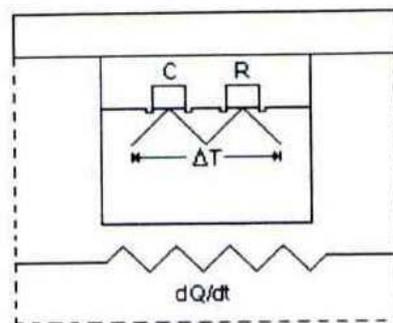


Figura 2.21: Camere di alloggiamento del DSC

La strumentazione DSC utilizzata per il monitoraggio della cinetica di cura è un DSC TA Instruments modello 2920, dotato di un sistema di raffreddamento RCS, con un campo di temperature compreso da  $-90^{\circ}\text{C}$  a  $400^{\circ}\text{C}$ .

Sono state effettuate scansioni a velocità di riscaldamento costante al fine di determinare il calore totale di reazione,  $\Delta H_T$ , che corrisponde a tutto il calore rilasciato dal sistema durante la cura completa.

Il grado di cura ad ogni temperatura  $T$  può essere ottenuto dividendo il calore sviluppato fino al raggiungimento di tale temperatura  $T$  rispetto all'entalpia totale di reazione  $\Delta H_{TOT}$ :

$$\alpha = \frac{H_T}{\Delta H_{TOT}} \quad (2.6)$$

Dove:

$$H_T = \int_{T_0}^T \frac{dH}{dT} \cdot dT \quad (2.7)$$

Le prove sono state eseguite in atmosfera controllata di azoto e le procedure seguite sono di seguito riportate:

- Doppia scansione da 30° a 350°C a 10°C/ min per evidenziare  $T_g$  e  $\Delta H$  di reticolazione della resina;
- Isotherme a diverse temperature per analizzare i tempi di cura delle resine e le cinetiche di reticolazione;
- Prove di controllo sulla resina curata per verificare l'efficienza della cura stessa;

Gli intervalli di temperatura di analisi sono stati definiti in funzione delle temperature di degradazione dei singoli componenti e dei valori di pot life riportati nei DATA SHEET dei materiali.

### 2.5.2 Termogravimetria

Mediante l'ausilio di strumenti quali la TGA 2950, è possibile valutare sia la quantità residua che la velocità di degradazione di un materiale in funzione del tempo se sottoposto ad una rampa di temperatura sia in condizioni isoterme che dinamiche, in atmosfera controllata.

L'analisi termogravimetrica può essere utile per caratterizzare un qualsiasi materiale che esibisca un cambiamento di peso durante un passaggio di fase. Tutto ciò risulta molto utile per individuare i range di temperatura in cui il materiale risulta essere stabile e l'eventuale residuo della degradazione.

La strumentazione è costituita essenzialmente da un forno ed una bilancia.

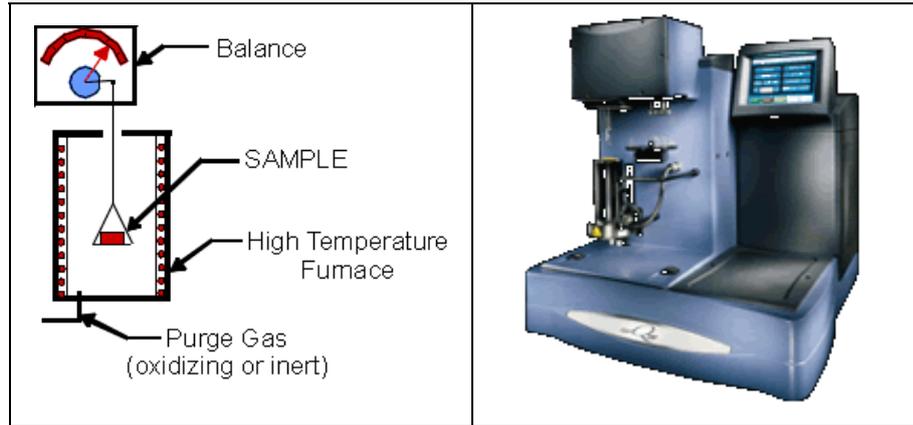


Figura: 2.22: Schematizzazione di una TGA

Il campione da analizzare viene posto su una bilancia molto sensibile all'interno di un forno e qui viene sottoposto ad un programma di riscaldamento predefinito. Il materiale riscaldato subisce delle variazioni fisiche (perdita di peso), i cambiamenti della massa in funzione del tempo e della temperatura sono registrati in modo continuo. Una termocoppia, posizionata vicino al campione, rileva la temperatura in modo tale che le variazioni di peso possano essere messe in relazione alla temperatura.

Le prove sono state eseguite in atmosfera controllata di azoto secondo la seguente procedura:

- ✦ Scansione da 30° a 1000°C a 10°C/ min in atmosfera controllata

Dall'analisi dei termogramma è stato possibile individuare, per i singoli componenti analizzati:

- ✦ Il residuo di fine prova;
- ✦ La temperatura di inizio e fine degradazione
- ✦ La temperatura massima di degradazione

### 2.5.3 Analisi reometrica

Per la caratterizzazione dei materiali in esame si sono eseguite anche prove di reometria. La reometria si occupa della misura delle proprietà e delle costanti reologiche di fluidi polimerici sottoposti a campi di forza (sforzi di taglio ed elongazionali).

Lo studio delle proprietà reologiche consente di ottenere informazioni circa:

- La struttura del polimero
- La processabilità dei materiali polimerici
- La stabilità termica

Per quanto riguarda lo studio di resine termoindurenti, vi sono due fenomeni fondamentali da analizzare che sono la gelificazione e la vetrificazione.

La gelificazione è definita come l'incipiente formazione di un network tridimensionale di peso molecolare infinito. Prima della gelificazione il sistema non curato è tutto solubile, mentre dopo il fenomeno della gelificazione vi saranno sia componenti solubili (frazione sol) che insolubili (frazione gel). [14].

Il fenomeno della vetrificazione è, invece, la trasformazione fisica del materiale dallo stato liquido o gommoso in stato vetroso. In tale stato la reazione di polimerizzazione la velocità di reazione è prossima allo zero. [15].

Per determinare il punto di gelificazione a diversi valori di temperatura sono state condotte prove mediante un reometro rotazionale.

Tale strumentazione permette di caratterizzare il campione sottoponendolo a sollecitazioni sia in regime dinamico, a velocità variabili con legge sinusoidale, che in regime stazionario. Il punto di gelo è stato individuato dall'intersezione tra le curve del modulo elastico ( $G'$ ) e del modulo dissipativo ( $G''$ ).

Definendo il  $\tan\delta$  come il rapporto tra il modulo dissipativo e quello elastico, è possibile individuare il punto di gelo nel punto in cui tale rapporto diventa costante e pari ad uno.

Secondo la teoria di Winter per individuare il punto di gelo bisognerebbe condurre prove in multifrequenza.

Nello studio in oggetto si è deciso di definire il tempo di gelo come l'intersezione tra  $G'$  e  $G''$ , e tale valore è stato confrontato con il valore del tempo in cui si verifica un incipiente aumento del modulo elastico. Il tempo di gelo così determinato, può essere per convenzione definito come il tempo di inizio strutturazione del network tridimensionale.

Sono state condotte prove mediante l'ausilio di un reometro Ares (Advanced Rheometric Expansion System) della Rheometric Scientific. Il sistema è composto da un azionatore, un trasduttore di forza normale e/o di forza tangenziale e di un sistema di controllo ambientale. L'ARES fa parte di una

categoria di reometri rotazionali (dinamici) e permette di valutare proprietà viscoelastiche quali la viscoelasticità in shear stazionario, forza normale, modulo di shear, viscosità complessa, modulo elastico, modulo dissipativo e può operare sia in modalità a controllo di sforzo che in modalità a controllo di deformazione.

Si possono condurre prove di shear stazionario, oscillatorio e transiente con differenti geometrie: piatto-piatto, piatto-cono, etc.

Il materiale da analizzare viene posto tra i due piatti, fissati ad una determinata distanza tra loro (gap). Il piatto superiore ruotando con una certa velocità angolare  $\omega$  permette di misurare, mediante l'ausilio dei trasduttori collegati al piatto inferiore, gli sforzi e quindi le proprietà reologiche del polimero.

Il sistema utilizzato è stato quello di piatti paralleli di 25 mm, con il piatto inferiore fisso e quello superiore oscillante ad una data frequenza. Sono state condotte prove di scansione di ampiezza di deformazione (Strain Sweep) a frequenza di oscillazione fissata, per determinare l'ampiezza in cui il sistema si trova nel campo di viscoelasticità lineare. Per determinare l'ampiezza nella zona di viscoelasticità lineare bisogna valutare la dipendenza del modulo di rilassamento  $G = \tau/\gamma$  dal tempo e dalla deformazione  $\gamma$  a taglio.

Nella zona di viscoelasticità lineare, il modulo di rilassamento risulta essere indipendente dalla deformazione e dipendente solo dal tempo.

Definito quindi questo intervallo di linearità si è proceduto a studiare il sistema mediante prove in oscillatorio. Durante un esperimento in dinamico, il campione viene sottoposto ad uno sforzo di taglio variabile con legge sinusoidale del tipo:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.8)$$

Le misure sperimentali sono state condotte in un range di temperatura di 100-150 °C, evitando di raggiungere le temperature del picco di reticolazione. Una volta raggiunta la temperatura impostata la resina è stata caricata sul piatto inferiore, dopodichè si è impostato un gap dei piatti di 0.1 mm lo strain impostato è stato del 10%.

#### 2.5.4 Spettroscopia Infrarossa

Un'ulteriore analisi condotta sui sistemi in esame è stata la spettroscopia infrarossa, che è una tecnica analitica basata sull'interazione tra radiazione elettromagnetica e la materia.

L'assorbimento scaturisce da un'interazione tra la radiazione infrarossa e la materia, ed esso è legato ai seguenti fenomeni:

- Rotazione delle molecole intorno ai loro assi
- Vibrazione degli atomi intorno alle loro posizioni di equilibrio
- Eccitazione degli elettroni

Più precisamente si può parlare di spettroscopia di vibrazione; infatti quando una molecola organica viene investita da una radiazione infrarossa la cui frequenza (in termini di numeri d'onda, inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda) sia compresa tra 10000 e 100  $\text{cm}^{-1}$ , l'energia ceduta dalla radiazione stessa viene convertita in energia vibrazionale, e due sono i modi in cui la molecola può vibrare:

- Vibrazione di stretching (stiramento): movimento ritmico lungo l'asse di legame con conseguente aumento e diminuzione della distanza interatomica.
- Vibrazione di bending (piegamento): movimento che determina o una variazione dell'angolo di legame con un atomo in comune oppure un movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola senza che gli atomi nel gruppo si muovano l'uno rispetto all'altro.

Esempi di vibrazioni bending sono:

- scissoring (piegamento simmetrico)
- rocking (piegamento asimmetrico)
- twisting (torsione simmetrica)
- wagging (torsione asimmetrica)

Quando la vibrazione determina una variazione del momento dipolare della molecola, allora si ha una vibrazione IR attiva. In tal caso, la molecola, vibrando produce un campo elettrico oscillante che rende possibile lo scambio di energia con le onde elettromagnetiche.

Come è noto dalla teoria quantistica, gli stati energetici di una molecola sono ben definiti, ed ogni cambiamento di stato energetico richiede una determinata energia, che corrisponde all'assorbimento di fotoni aventi un' energia pari a  $\Delta E = h\nu$ , dove  $h$  è la costante di Planck e  $\nu$  è la frequenza di oscillazione.

L'assorbimento è descritto dalla legge di *Lambert- Beer*:

$$A = \xi \cdot c \cdot l \quad (2.9)$$

dove:

A= assorbanza

$\xi$ = assorbività specifica

c= la concentrazione della soluzione [g/l]

l= cammino ottico

Tale legge regola l'assorbimento delle radiazioni in ogni campo dello spettro elettromagnetico, indipendentemente dal meccanismo con il quale l'assorbimento si verifica e dallo stato fisico della sostanza che assorbe.

Nel caso di spettri vibrazionali si usano le radiazioni infrarosse che si riferiscono alla regione dello spettro elettromagnetico compresa tra le regioni del visibile e delle microonde.

In particolare questa zona viene suddivisa in:

- IR vicino (NIR)  $\rightarrow$  13000-4000  $\text{cm}^{-1}$
- IR medio (MIR)  $\rightarrow$  4000-200  $\text{cm}^{-1}$
- IR lontano (FIR)  $\rightarrow$  200-10  $\text{cm}^{-1}$

La zona di maggiore interesse è quella compresa tra i 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Le bande osservabili al di sopra dei 4000  $\text{cm}^{-1}$  sono dette bande di overtones, perché risuonano al di fuori del campo specifico dell'infrarosso, e risultano essere dei multipli di bande caratteristiche.

La frequenza o la lunghezza d'onda dell'assorbimento dipendono da:

- le masse relative degli atomi

- le costanti di forza dei legami
- la geometria degli atomi

Le posizioni delle bande nello spettro IR vengono indicate come numeri d'onda la cui unità di misura è il reciproco del centimetro; tale unità è proporzionale all'energia vibrazionale.

L'intensità delle bande può essere espressa sia come trasmittanza (T) che come assorbanza (A).

La trasmittanza è il rapporto tra la potenza radiante trasmessa da un campione e la potenza radiante incidente sul campione. L'assorbanza è il logaritmo in base 10 del reciproco della trasmittanza cioè  $A = \log_{10}(1/T)$ .

Uno spettro IR è caratteristico dell'intera molecola e da un confronto delle bande ottenute con quelle tabellate si possono ottenere informazioni strutturali del composto analizzato.

Di seguito vengono riportati schematicamente i diversi moti vibrazionali sopra elencati:

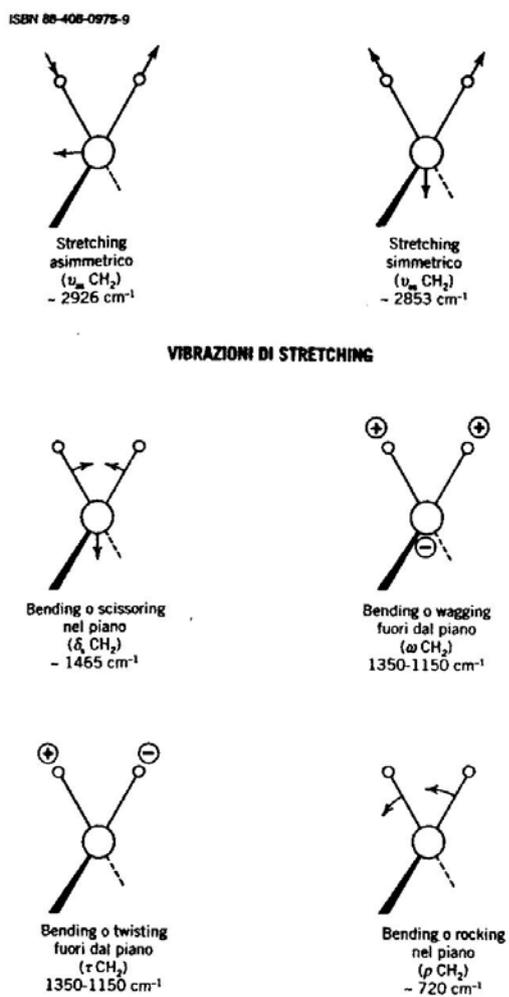


Figura 2.23: Moti vibrazionale di una molecola

Le prove sono state effettuate mediante l'ausilio di uno spettrometro Nexus Nicolet, sono state condotte in assorbimento con l'utilizzo di pastiglie di KBr, preparate per ogni prova effettuata.

# CAPITOLO 3

## RISULTATI SPERIMENTALI

### 3.1 Caratterizzazione componenti

È stato effettuato un ampio screening dei diversi componenti base per individuare i più idonei alla formulazione delle miscele, stechiometriche e non, successivamente preparate.

Tutti i componenti, epossidici ed amminici, sono stati sottoposti ad un'analisi calorimetrica; l'analisi termogravimetrica, per individuare la temperatura di inizio degradazione e quindi l'intervallo di temperatura tale da assicurare la stabilità del composto, e calorimetrica per evidenziare eventuali passaggi di fase subiti dal materiale (fusione, cristallizzazione, etc).

Di seguito si riportano alcuni termogrammi esemplificativi:

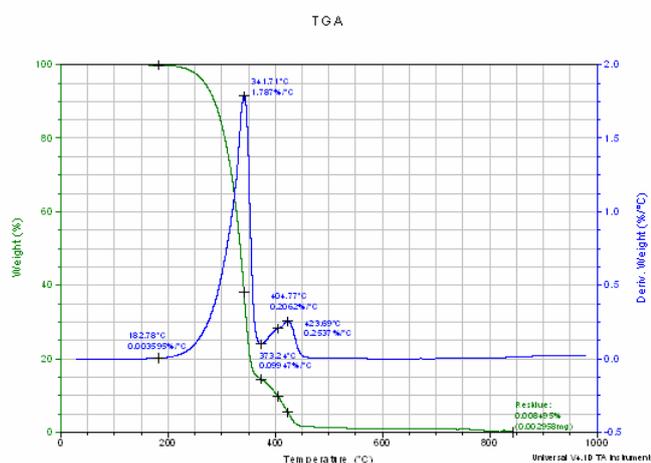
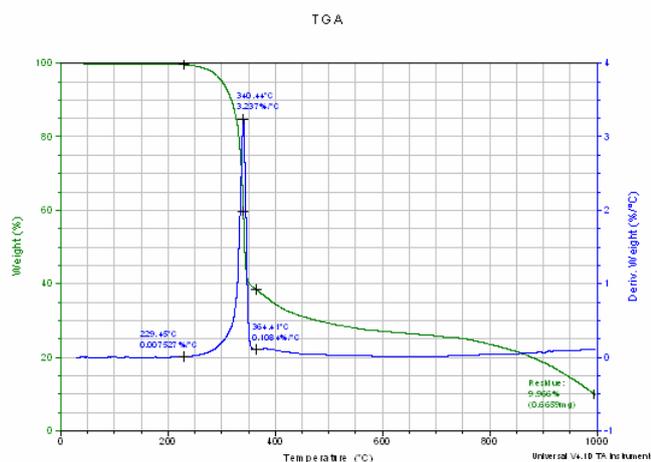


Figura 3.1: Termogramma del DGEBA EPON 828

Nei grafici vengono riportati gli andamenti sia della perdita percentuale del peso del campione contro la temperatura (curva verde) che della derivata di tale termogramma (curva blu), che rappresenta la cinetica di degradazione del materiale in esame.

Sono stati evidenziati i valori di temperatura e di perdita di peso in corrispondenza delle variazioni di pendenza della curva.



**Figura 3.2: Termogramma del DDS**

Dall'analisi dei termogramma è stato possibile individuare, per i singoli componenti analizzati:

- Il residuo di fine prova;
- La temperatura di inizio e fine degradazione
- La temperatura massima di degradazione

Componente	Temperatura di inizio/fine degradazione [°C]	Temperatura massima di degradazione [°C]
DGEBA (EPON 828)	182.78/423	342
4- Ethylaniline	39/153	139.5
Meta-Phenylenediamine	71.8/199.2	185
4-Aminophenyl sulfone	299.5/364.4	340.4
Boron Trifluoride Monoethylamine	102/289	260
1,4 Butanediol diglycidyl ether	71/438	183
1,6 Diaminohexane	35/142	123
1,2 Diaminocyclohexane	30/126	102
4,4 Methylendianiline	101/326	240
ARADUR 5021	140/450	363

**Tabella 3.1: Analisi termogravimetrica dei componenti**

Mediante l'analisi termogravimetrica si sono definiti, quindi, i range di applicabilità dei diversi componenti, e quindi è stato possibile definire gli intervalli di temperatura in cui il materiale risulta essere idoneo all'utilizzo.

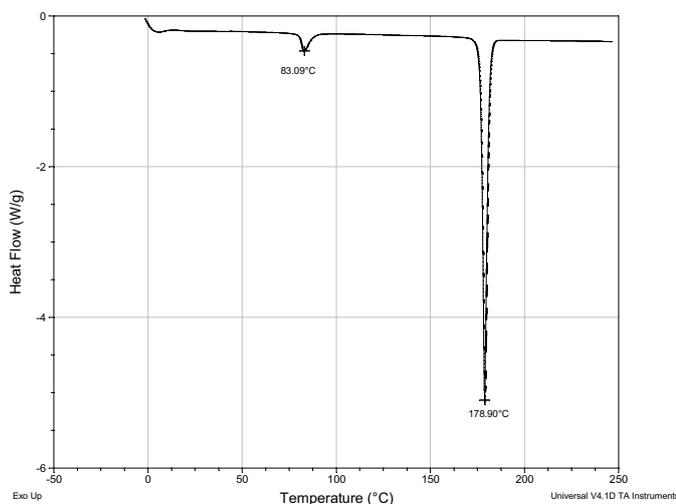
Mediante l'ausilio di un calorimetro a scansione differenziale DSC 2920 della TA Instrument si sono analizzati i diversi componenti base mediante: *Scansione da 0 a 200°C a 10°C/min sotto flusso di Azoto.*

I valori delle temperature di fusione dei singoli componenti vengono riportate nella seguente tabella:

Sostanza	Temperatura di fusione (T <sub>f</sub> ) [°C]
DGEBA ( Diglycidyl Ether of Bisphenol A)	--
Polyglycol Diepoxide DER 732	--
4- Ethylaniline	--
Meta-Phenylenediamine	64.07
4-Aminophenyl sulfone	179
Boron Trifluoride Monoethylamine	99.60
1.4 Butanediol diglycidyl ether	--
ARADUR 5021	--
4,4 Methylendianiline	94

**Tabella 3.2: Analisi calorimetrica dei singoli componenti**

Un esempio di grafico viene di seguito riportato:



**Figura 3.3: Scansione al DSC del DDS**

### 3.2 Caratterizzazione miscele

Lo scopo del lavoro di ricerca è quello di definire un set di formulazioni per il raggiungimento di particolari performance per produrre prepreg tow e tape con le seguenti caratteristiche tecniche:

- ✦ Tg 140 – 180°C
- ✦ Outlife a 20°C ≥ 6 mesi
- ✦  $\varepsilon$  ( %) valore di allungamento a carico massimo a trazione ≥ 4 (valore riferito alla resina pura)

In una prima fase sono state preparate miscele stechiometriche (riportate nella tabella 3.3 con l'asterisco) dell'epossido e dell'agente di cura amminico.

Per alcuni promotori di cura è risultato molto interessante studiare anche miscele in difetto di agente reticolante, per esaminare la competitività tra la reazione di cura e quella di omopolimerizzazione.

Le miscele preparate e caratterizzate sono riportate nella tabella :

RESINA	CLASSE	AGGIUNTA		T <sub>ONSET</sub> [°C]	T <sub>G</sub> [°C]	DELTAH [J/G]	
EPON 828	AROMATICI	TIPO	W/W				
		DDS	5	143	100	--	
		DDS	10	140	98	100	
		DDS	23*	142	180	250	
			DDS	40	140	165	270
	POLIFUNZIONALI ALIFATICI	TEPA	5	40	96	--	
		TEPA	15*	40	98	300	
		TEPA	30	40	100	350	
		DETA	5	39	70	230	
		DETA	10*	39	98	420	
		DETA	20	40	100	330	
		2-PIPERAZINE- ETHYLAMINE	18*	39	97	370	
	2-PIPERAZINE- ETHYLAMINE	30	38	98	210		
	ACCELERANTI	2-PHENYL IMIDAZOLO	2	78	110	210	
2-PHENYL IMIDAZOLO		2.5	72	130	360		
2-PHENYL IMIDAZOLO		29	51	127	364		
BF <sub>3</sub> -MEA		2.5	70	165	380		
BF <sub>3</sub> -MEA		5	85	177	427		
BF <sub>3</sub> -MEA		7.5	80	170	440		
BF <sub>3</sub> -MEA		23*	75	180	465		
BCl <sub>3</sub> -MEA		7.5	98	143	410		
BCl <sub>3</sub> -MEA		23*	101	100	450		
ARADUR 5021 <sup>1</sup>		20	107	125	275		

<sup>1</sup> L'ARADUR 5021 è un prodotto commerciale fornito dall'Avio a base di diciandiammide disciolta in resine epossidica di cui non abbiamo informazioni dettagliate in termini di composizione e simili.

	UREA URACC 13	2,5	130	75	178
ALIFATICHE FLESSIBILI	1,4 DIAMINOBUTANE	10.3*	50	79.5	298
	1,4 DIAMINOBUTANE	35	77	65	290
	HEXAMETHYLENEDIAMINE	13*	39	83	285
	HEXAMETHYLENEDIAMINE	23	38	77	370

**Tabella 3.3: Miscele bi-componenti**

I valori riportati in tabella sono stati ottenuti mediante analisi calorimetrica dei campioni (vedere paragrafo 2.5.1 per le specifiche di prova) per analizzare i seguenti parametri fondamentali:

- ✦ La temperatura di transizione vetrosa (da richieste del progetto deve rientrare nell'intervallo di 160-180°C)
- ✦ La temperatura di onset (inizio reticolazione) non deve essere inferiore ai 100°C

Un ulteriore set di miscele analizzate è stato quello costituito da tre componenti di base. Sono stati infatti preparati sistemi contenenti un componente epossidico (DGEBA), uno o due agenti di cura amminici (DDS) e/o un accelerante o catalizzatore (BF<sub>3</sub>-MEA, BCl<sub>3</sub>-MEA ARADUR 5021).

RESINA	I AGGIUNTA	II AGGIUNTA		T <sub>ONSET</sub> [°C]	T <sub>G</sub> [°C]	DELTAH [J/G]
EPON 828	CLASSE AROMATICI	CLASSE ACCELERANTI	w/w			
	DDS	BF <sub>3</sub> -MEA	23% - 1%	101	188	410
	DDS	BCl <sub>3</sub> -MEA	23% - 1%	118	172	384
	DDS	ARADUR 5021	20% - 3%	107	162	425

**Tabella 3.4: Miscele tri-componenti**

Questi sistemi tri-componenti risultano essere tra quelli più interessanti soprattutto in termini di temperatura di transizione vetrosa ottenuta (range 160-200°C), perfettamente in accordo con le richieste del progetto.

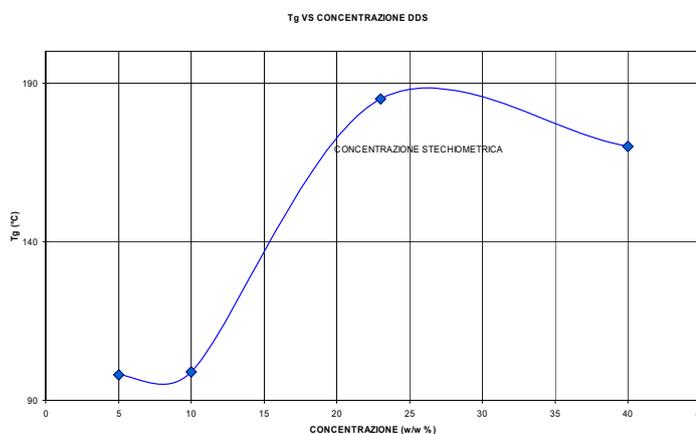
Nella seguente tabella si evince quali sistemi presentano, al tempo zero (al momento della preparazione), caratteristiche più promettenti in termini di T<sub>g</sub> e di reattività (T<sub>onset</sub> e ΔH).

System	T <sub>ONSET</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>OFFSET</sub> [°C]	DeltaH [J/g]
DGEBA + 5%BF <sub>3</sub> - MEA	84	184	241	437
DGEBA + 5%BCl <sub>3</sub> - MEA	92	120	246	360
DGEBA + 23%DDS	120.5	168	324	324
DGEBA + 17%ARADUR	116	70	200	287
DGEBA + 23%DDS+ 1%BF <sub>3</sub> -MEA	101	188	272	410
DGEBA +23%DDS+ 1%BCl <sub>3</sub> -MEA	118	172	312	384
DGEBA +20%DDS+ 3% ARADUR	170	162	326	425

**Tabella 3.5:** Tabella riassuntiva dei risultati al DSC dei diversi sistemi

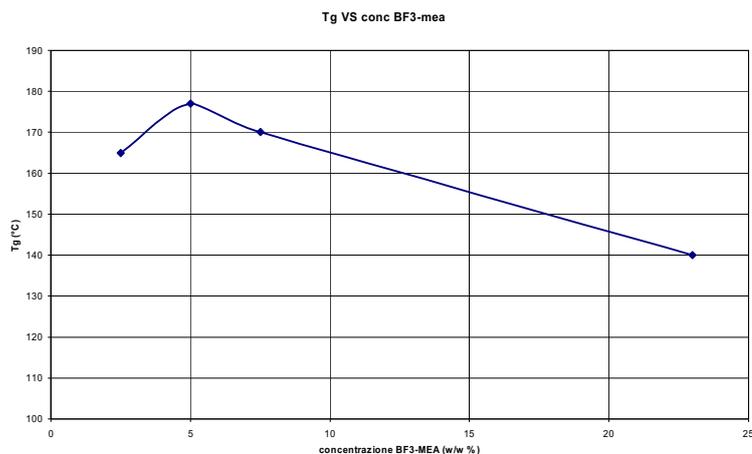
E' stata condotta un'analisi della T<sub>g</sub> in funzione della concentrazione dell'agente di cura utilizzato.

Quest'analisi ha evidenziato che, per agenti di cura del tipo Ammine Aromatiche (DDS, DDM, BAPP, ecc), la T<sub>g</sub> rilevata ha un massimo in coincidenza della concentrazione stechiometrica dell'agente di cura utilizzato (Figura 3.4), mentre la T di inizio reazione è indipendente dalla concentrazione utilizzata.



**Figura 3.4:** Andamento della T<sub>g</sub> al variare della concentrazione di DDS nel sistema

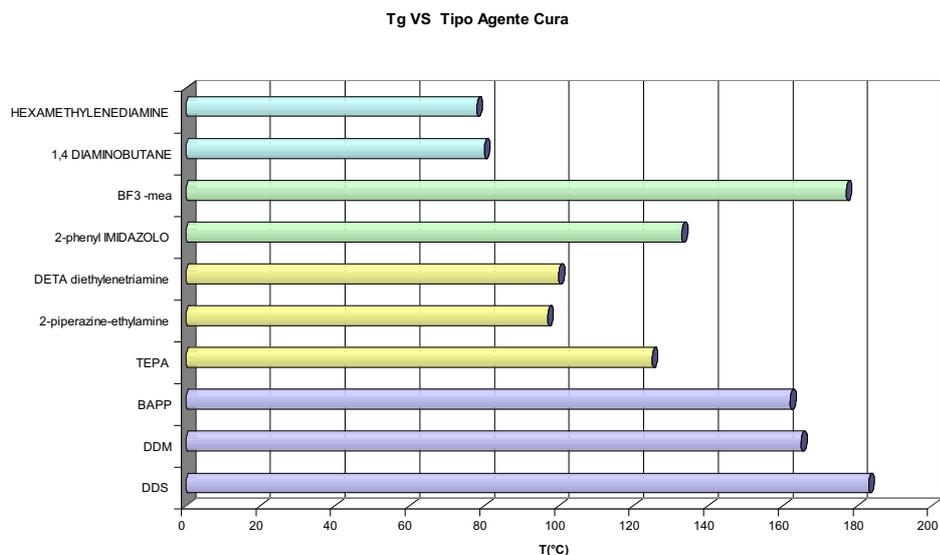
Per Agenti di cura del tipo Acceleranti (BF<sub>3</sub>-MEA, BCl<sub>3</sub>- MEA) , la T<sub>g</sub> massima è stata rilevata a concentrazioni molto inferiori a quella stechiometrica (Figura 3.5). La differenza di andamento è legata al differente meccanismo di reticolazione che prevale nella reazione.



**Figura 3.5: Andamento della Tg al variare della concentrazione di BF<sub>3</sub>-MEA**

Nella figura 3.6 è riportato un confronto della Tg massima rilevabile con le classi di agenti di cura utilizzati.

Si evince che valori di Tg superiori ai 180°C sono ottenibili solo con l'utilizzo di BF<sub>3</sub>-MEA e di DDS.



**Figura 3.6 : Temperatura di transizione vetrosa rilevata per diverse classi di agenti di cura**

Su i sistemi più promettenti, in termini di temperatura di transizione vetrosa, sono state condotte anche prove di invecchiamento in condizioni controllate per analizzare la shelf life degli stessi.

Le condizioni di invecchiamento sono state condotte a temperatura ambiente ed a diversa umidità relativa, ponendo i sistemi in oggetto su strato sottile.

In particolare, i campioni sono stati invecchiati secondo tre condizioni ambientali di seguito elencati:

- ✦ Strato sottile a temperatura ambiente (20-25°C) e ad umidità non controllata (~60%) sotto cappa chimica;
- ✦ Strato sottile a temperatura ambiente (20-25°C) e umidità controllata (~85%) in essiccatore con una soluzione satura di Cloruro di Potassio;
- ✦ In massa sotto cappa chimica

Le condizioni di temperatura e umidità sono state controllate mediante un termogrametro che ha valutato per più di un mese la variazione di temperatura ed umidità nell'ambiente sotto cappa chimica. Vengono riportati in *allegato B* i grafici ottenuti mediante quest'analisi di controllo.

Periodicamente, sono state condotte prove al DSC per verificare possibili cambiamenti in termini di temperatura di onset, entalpia di reticolazione e temperatura di transizione vetrosa. Le prove sono state condotte in un intervallo di tempo tale da raggiungere i nove mesi di invecchiamento e quindi analizzando il range di shelf life richiesto dal progetto stesso.

Di seguito vengono riportate le tabelle riassuntive per ogni sistema nel tempo con relativi grafici e valori numerici.

SISTEMA	TEMPO [gg]	T <sub>ONSET</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	ΔH [J/g]	TACK
<b>DGEBA+23%DDS</b>	0	119	168	334	5
	12	112	160	334	4.5
	24	117	155	338	4
	55	114	150	310	3.5
	125	110	164	307	3.5
	190	117	150	280	3

**Tabella 3.6: Stabilità del sistema DGEBA+23%DDS**

SISTEMA	TEMPO [gg]	T <sub>ONSET</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	ΔH [J/g]	TACK
<b>DGEBA+23%DDS+1%BF<sub>3</sub>- MEA</b>	0	98	195	420	5
	15	95	191	430	4
	18	86	194	370	3.5
	54	86	196	367	3
	68	90	192	363	2.5

	120	94	195	230	2.5
	190	97	194	237	2
<b>Tabella 3.7: Stabilità (shelf life) del sistema DGEBA+23%DDS+1%BF<sub>3</sub>-MEA</b>					
<b>SISTEMA</b>	<b>TEMPO [gg]</b>	<b>T<sub>ONSET</sub> [°C]</b>	<b>T<sub>g</sub> [°C]</b>	<b>ΔH [J/g]</b>	<b>TACK</b>
<b>DGEBA+17%ARADUR</b>	0	107	168	400	3
	10	105	166	350	1.5
	50	101	165	320	1
	60	101	165	300	1.5
	120	90	166	280	1.8
	190	98	166	220	2

**Tabella 3.8: Stabilità (shelf life) del sistema DGEBA+17%ARADUR**

Dall'analisi di invecchiamento condotta, si nota che l'umidità non gioca un ruolo fondamentale nell'invecchiamento dei sistemi in esame; infatti molte formulazioni non risultano presentare differenze nei valori di  $T_g$  o  $T_{onset}$  ad umidità diverse di 60 e 85%.

Dalle tabelle riassuntive, sopra riportare, si può riscontrare, che non tutti i sistemi sottoposti all'invecchiamento risultano soddisfare i requisiti del progetto. Infatti, per esempio i sistemi bi-componenti in presenza di  $BCl_3$ -MEA subiscono una notevole riduzione di reattività, in termini di entalpia, ma anche in termini di temperatura di transizione vetrosa.

Per definire il set di formulazioni più promettente, oltre allo studio calorimetrico, sono state messe a punto anche delle prove di appiccicosità delle resine.

Infatti, la tecnologia di preparazione del materiale composito da produrre in azienda è quella del filament winding. Tale processo, come già precedentemente esposto, necessita di fibre già bagnate di resina che presentino, quindi una determinata appiccicosità.

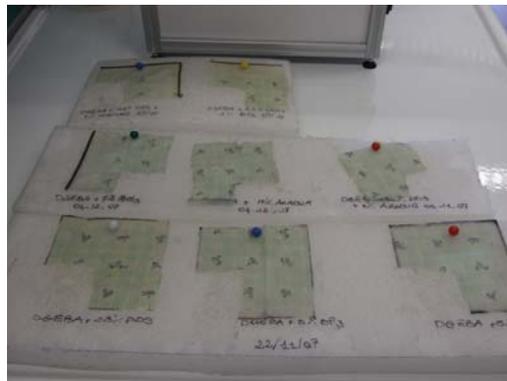
Quando la resina risulta troppo poco viscosa può fuoriuscire dalle fibre lasciandole secche e quindi non più adesive al supporto, altresì quando la resina risulta molto viscosa può far sì che le fibre siano troppo legate alla resina e quindi eccessivamente appiccicose.

Per tali motivi sono stati preparati dei campioni di tessuto (10 \*10 cm<sup>2</sup> cotone), sono stati spalmati con le diverse formulazioni studiate e posti sotto cappa chimica in invecchiamento a temperatura ambiente e umidità relativa di circa 60-65%.

La valutazione della tack è stata di natura sensoriale, “al tatto”, su i diversi campioni, mediata su almeno tre operatori, che hanno assegnato un valore numerico all'appiccicosità dei sistemi in una scala da 0 a 5 (0= appiccicosità non buona, 5=appiccicosità ottima).

Periodicamente, sono stati effettuati dei test di verifica della tack dei suddetti tessuti, in maniera da evidenziarne una stabilità o meno della performance in esame.

Nelle foto seguenti si possono osservare i diversi campioni in oggetto.



**Figura 3.7: Pannello su cui sono stati alloggiati i diversi campioni analizzati**



**Figura 3.8: Particolare del pannello su di un unico tessuto**

Nella seguente tabella, vengono riportati i valori numerici, qualitativi, di tack dei sistemi in oggetto. Come è possibile notare, i sistemi che conservano, nell'arco dei

sei mesi di verifica, un valore medio - alto di tack sono quelli a base di DDS e di ARADUR.

Questi risultati uniti a quelli di natura calorimetrica sono serviti per individuare il set di formulazioni maggiormente rispondenti ai requisiti del progetto.

Prove TACK <sup>2</sup>							
	to <sup>3</sup>	to+20gg	to+50gg	to+80gg	to+100gg	to+135gg	to+180gg
DGEBA+5%BF3-MEA	4	4	3	4	3	1,3	1,2
DGEBA+5%BCI3-MEA	4	2	2	2	2,5	1,6	1,2
DGEBA+23%DDS	5	4,5	4	3,5	3,5	3,2	3
DGEBA+23%DDS+1%BF3-MEA	5	4	3,5	3	2,5	2,5	2
DGEBA+23%DDS+1%BCI-MEA	4	3	2,5	3	2,5	1,6	0
DGEBA+20%DDS+3%ARADUR	5	3	2,5	2,5	3	2	0
DGEBA+7,2%BCI3-MEA	3	2	2	2	1	1	1
DGEBA+17%ARADUR	3	1,5	1	1,5	2	1,3	2

Tabella 3.9 : Valori di Tack per i sistemi in esame

### 3.3 Set di possibili formulazioni eposs-amminiche individuate e loro caratterizzazione

Sulla base dello studio condotto sono state individuate tre sistemi promettenti, su cui sono state condotte ulteriori caratterizzazioni.

I tre sistemi suddetti sono riportati nella tabella seguente:

RESINA	I AGGIUNTA	II AGGIUNTA	W/W
EPON 828	CLASSE AROMATICI	CLASSE ACCELERANTI	
	DDS	--	23 %
	DDS	BF <sub>3</sub> -MEA	23% - 1%
	--	ARADUR 5021	17%

Tabella 3.10: Set di formulazioni individuate per il raggiungimento del target richiesto

<sup>2</sup> I valori di tack relativi al tempo zero, t<sub>0</sub>, sono stati valutati subito dopo aver preparato la miscela eposs-amminica.

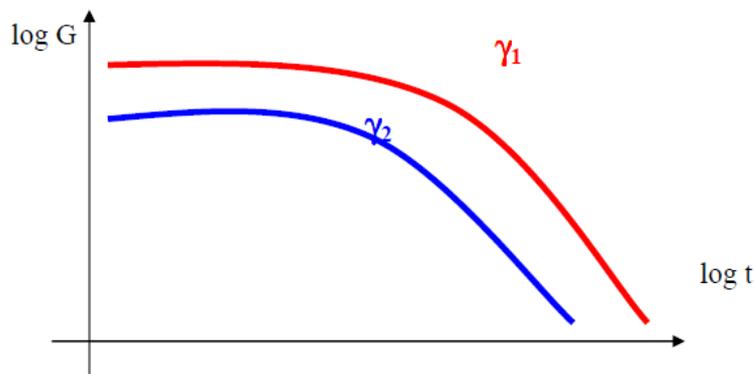
Su i sistemi sopra elencati, sono state condotte ulteriori prove di verifica sulla loro applicabilità all'oggetto in esame:

- Prove reologiche per verificare il raggiungimento del punto di gelo del sistema
- Prove spettroscopiche per studiare l'avanzamento della reazione tra i gruppi funzionali epossidici e amminici
- Analisi calorimetriche in condizioni isoterme per studiare le cinetiche di reazione dei diversi sistemi

Studi di viscosità, sono stati condotti sulle tre miscele scelte, mediante l'ausilio di un reometro rotazionale, già descritto nel paragrafo 2.5.3.

Le misure sono state effettuate in regime oscillatorio ad una frequenza fissa di 1Hz ed ad una deformazione variabile tra 0.5% e 1%.

Preventivamente sono state condotte prove di scansione di ampiezza di deformazione (Strain Sweep) a frequenza di oscillazione fissata per definire l'ampiezza in cui risulta valida la viscoelasticità lineare. Per definire l'ampiezza in cui è valida la viscoelasticità lineare è necessario valutare la dipendenza del modulo di rilassamento  $G = \tau / \gamma$ , dal tempo e dalla deformazione  $\gamma$  a taglio. Nella figura 3.9 viene riportato l'andamento di  $G$  in funzione del tempo per diversi valori di deformazione.



**Figura 3.9: Grafico logaritmico del modulo elastico vs il tempo**

Nella zona di validità della viscoelasticità lineare il modulo di rilassamento  $G$  perde la dipendenza dal tempo e dalla deformazione.

Dopo aver condotto queste prove preliminari, e quindi, definiti i valori di ampiezza tali da trovarci in zona di viscoelasticità lineare, sono state condotte prove di *shear*.

Durante la cura di una resina termoindurente, il passaggio dallo stato liquido ad una struttura reticolata, comporta una variazione continua della viscosità.

Nello specifico, sono state condotte prove in oscillatorio a frequenza e deformazione sufficientemente basse per caratterizzare al meglio le resine in oggetto,

La viscosità della resina è stata valutata fino al punto di gelo, inteso come il punto in cui la resina passa dallo stato liquido a quello gommoso.

Il punto di gelo può essere valutato mediante prove reometriche in regime oscillatorio, come il punto di intersezione tra il modulo elastico ed il modulo viscoso, quando cioè il modulo elastico, in virtù dell'imminente reticolazione inizia a crescere repentinamente nel tempo divenendo maggiore del modulo dissipativo. La regione di gelazione può essere individuata anche come la zona in cui la viscosità complessa inizia rapidamente a crescere.

Per avere valori reologici più attendibili si dovrebbero condurre delle prove in multifrequenza, ma in questo caso si è scelto per convenzione di considerare come punto di gelazione quello ottenuto dall'intersezione dei due moduli, elastico e dissipativo, che individua il punto di inizio strutturazione della matrice.

In figura 3.10 sono mostrati i risultati ottenuti mediante prove in oscillatorio (Strain Sweep) ad una temperatura di cura di 120°C.

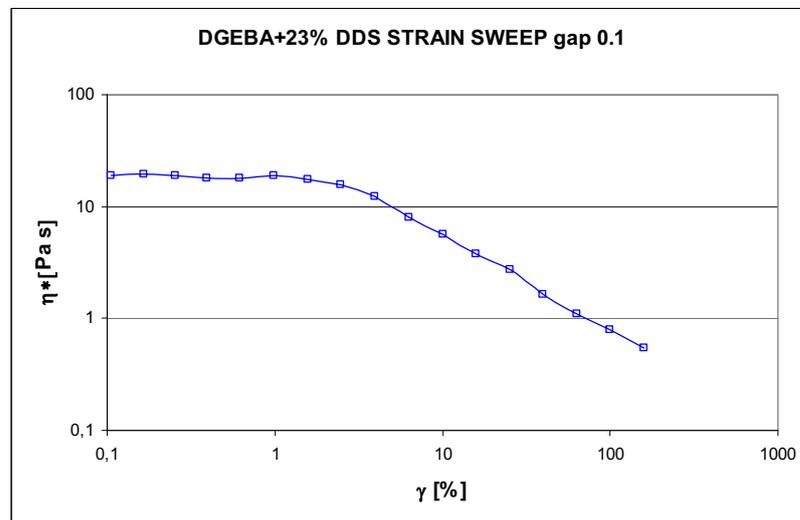
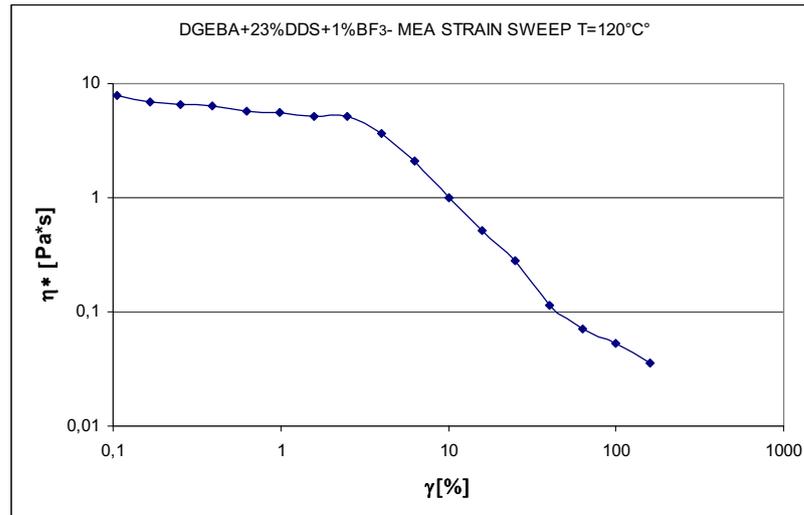
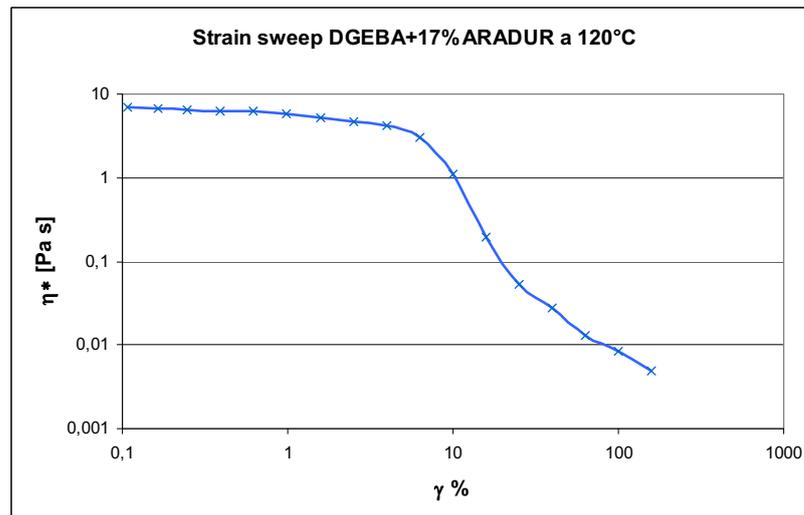


Figura 3.10: Andamento della viscosità complessa vs deformazione a T= 120°C per la mix DGEBA+23%DDS

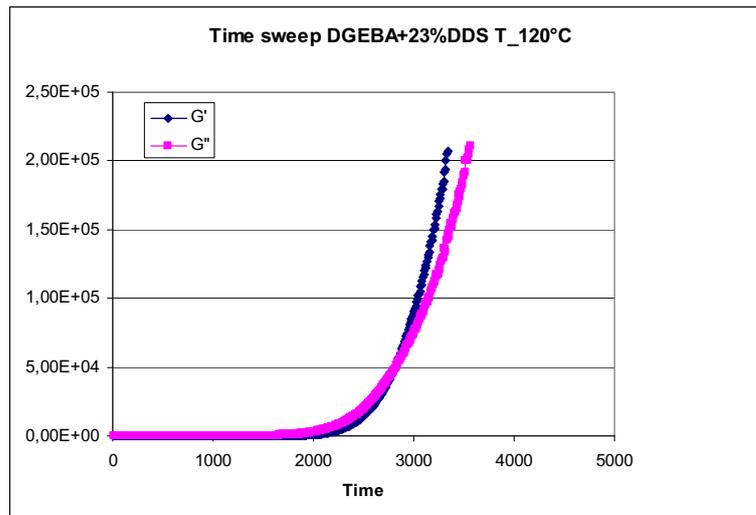


**Figura 3.11: Andamento della viscosità complessa vs deformazione a T= 120°C per ma mix DGEBA+23%DDS + 1%BF<sub>3</sub>-MEA**



**Figura 3.12: Andamento della viscosità complessa vs deformazione a T= 120°C per ma mix DGEBA+17%ARADUR**

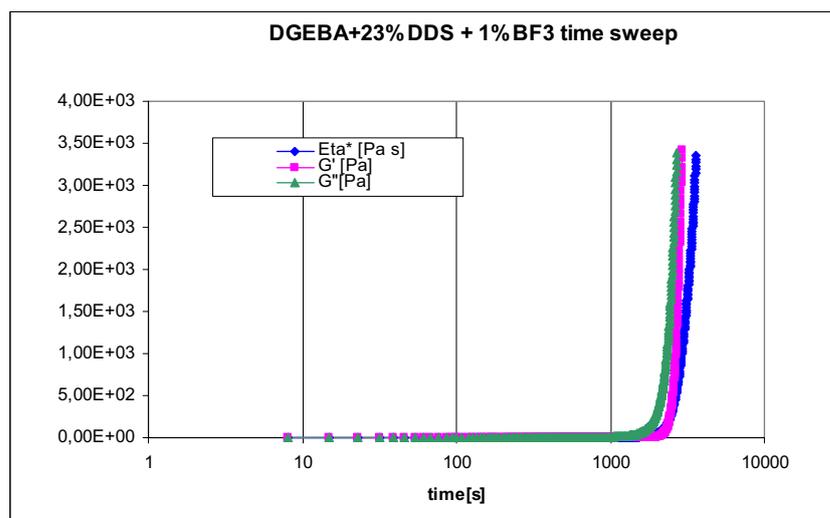
In seguito a tali prove preliminari, individuate le deformazioni tali da studiare i sistemi in zona di viscoelasticità lineare sono state condotte le prove Time Sweep.



**Figura 3.13: Intersezione tra  $G'$  e  $G''$  vs tempo per mix DGEBA+23%DDS curata a 120°C**

Si nota che, il punto di gelo, in tale figura risulta essere individuato coerentemente secondo la metodologia sopraesposta.

Stesse prove sono state condotte anche sugli altri due sistemi in esame.



**Figura 3.14: Profilo di viscosità complessa della mix DGEBA+23%DDS+1%BF<sub>3</sub>-MEA curata a 120°C**

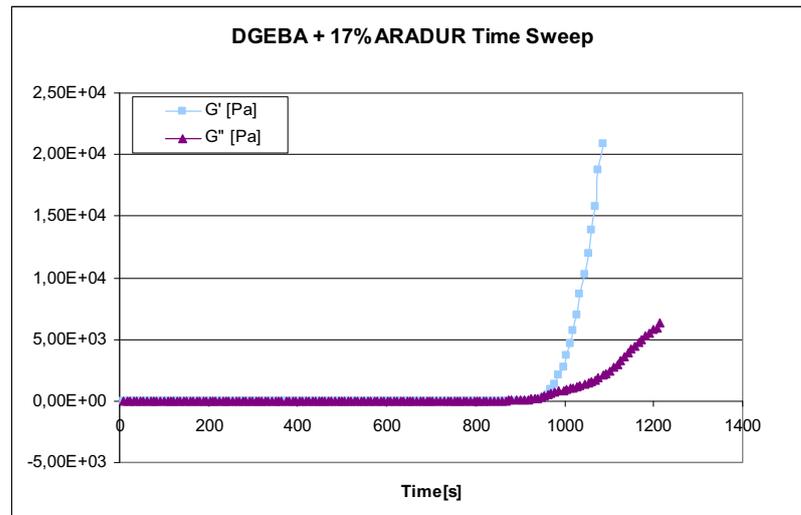


Figura 3.15: Intersezione tra  $G'$  e  $G''$  per mix DGEBA+17%ARADUR curata a  $120^{\circ}\text{C}$

Mettendo a confronto i tre sistemi, in termini di andamento della viscosità nel tempo alla temperatura di cura di  $120^{\circ}\text{C}$  si nota:

- La viscosità complessa della resina a base di diciandiammide (ARADUR) incrementa più velocemente rispetto ai sistemi a base di DDS, presentano quindi un tempo di gelo più basso
- I due sistemi a base di DDS, differenti solo per la presenza del catalizzatore latente a base di trifloruro di boro, presentano una lieve differenza in  $t_{\text{gelo}}$ .

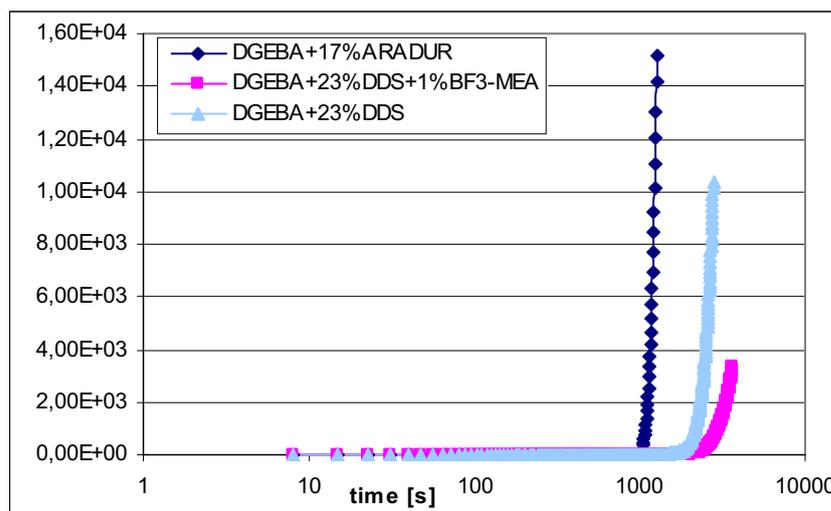


Figura 3.16: Profili di viscosità complessa delle tre formulazioni in esame

Nella seguente tabella, sono riportati a confronto i valori del tempo di incipiente incremento del modulo elastico  $G'$  e il valore del tempo di gelo individuato in corrispondenza dell'intersezione dei due moduli.

	<i>Tempo<sub>onset</sub> di <math>G'</math> [s]</i>	<i>Tempo di crossover di <math>G'</math> e <math>G''</math> [s]</i>
<b>DGEBA+17%ARADUR</b>	948	955
<b>DGEBA+23%DDS</b>	1656	2782
<b>DGEBA+23%DDS+1%BF3-MEA</b>	2326	3100

**Tabella 3.11: Confronto dei valori di  $t_{\text{gelo}}$  valutati**

Si nota che i valori di tempo valutati aumentano nel passare dal sistema a base di ARADUR a quelli a base di DDS, come si evince nelle due colonne aventi coerente andamento.

Parallelamente alle prove reometriche sono state condotte prove spettroscopiche per studiare l'avanzamento della reazione; si sono analizzati sia la scomparsa di alcuni gruppi funzionali che la comparsa di altri, relativi rispettivamente ai gruppi caratteristici dei reagenti e dei prodotti della reazione stessa.

I sistemi sono stati analizzati con l'ausilio di pastiglie di KBr ed analizzate mediante uno spettrometro Nexus Nicolet.

Mediante l'analisi spettroscopica è stato possibile analizzare alcuni picchi caratteristici dei gruppi funzionali epossidici ed amminici. In particolare si ha che il gruppo epossidico presenta due bande caratteristiche cioè a  $1270-840\text{ cm}^{-1}$  ed un'altra a  $950-810\text{ cm}^{-1}$ . Le ammine, invece, presentano una banda legata allo stretching simmetrico ed asimmetrico della molecola intorno ai  $3460-3200\text{ cm}^{-1}$ .

In particolare, è possibile valutare il passaggio dell'ammina secondaria in ammina primaria e vedere come lo spettro cambi in tale passaggio passando da un unico picco a due picchi.

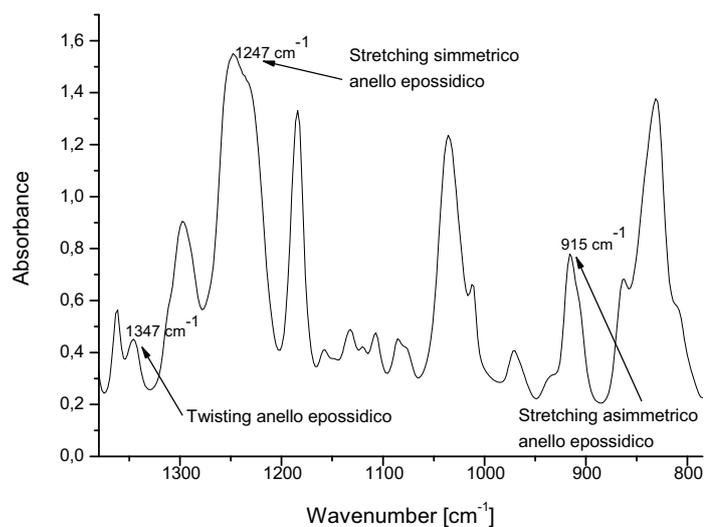
Sono state condotte prima, della prove su i diversi costituenti delle miscele [14-15], per valutare le bande caratteristiche di ognuno e in seguito sono stati valutati gli spettri delle differenti formulazioni al variare del tempo di cura, quindi all'aumentare della conversione della reazione.

I campioni sono stati curati in stufa a  $120^{\circ}\text{C}$  per 10, 30, 50, 70 e 100 minuti.

Lo spettro FTIR del DGEBA è riportato nella figura 3.17, nell'intervallo 1400-800  $\text{cm}^{-1}$  con i relativi picchi caratteristici. Per maggiore chiarezza nella seguente tabella vengono riportati tutte le bande di frequenza caratteristiche del DGEBA.

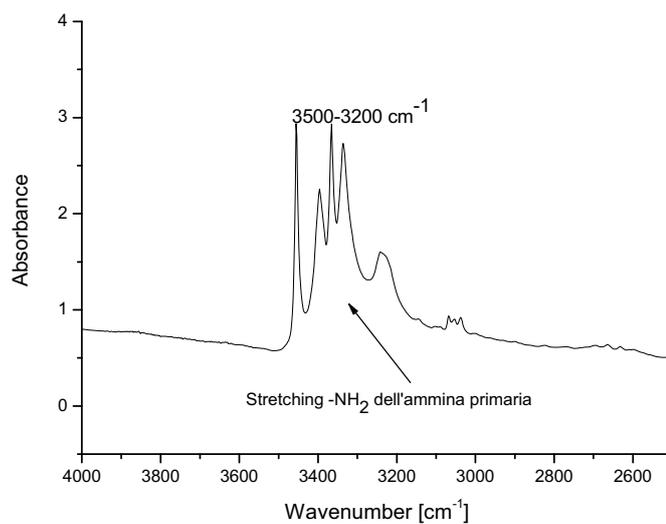
Lunghezza d'onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Movimento relativo della molecola
760-770	$\gamma\text{CH}_{2r}$ rocking + $\gamma\text{C-H}$ del benzene bi-sostituito, 1,4-benzene sostituito
831	$\gamma\text{C-H}$ del 1,4-benzene sostituito + $\gamma\text{CH}_{2r}$ del gruppo epossidico
915	Vibrazione caratteristica dell'anello epossidico corrispondente a $\nu_{\text{asim}}$
1036	$\delta\text{C-H}$ del 1,4-benzene sostituito + $\nu_{\text{sim}}$ C-O-C nel caso di etere aromatico
1085	$\delta\text{C-H}$ benzenico
1132	$\nu\text{C-O}$ dell'anello epossidico
1155 e 1184	$\delta\text{C-H}$ benzenico
1247	$\nu_{\text{sim}}$ dell'anello epossidico + $\nu_{\text{asim}}$ C-O-C nel caso dell'etere aromatico
1297	$\gamma\text{CH}_{2t}$ + $\gamma\text{CH}_{2w}$ (twisting ad wagging)
1347	$\delta\text{CH}_{2t}$ (twisting del gruppo epossidico)
1363 e 1386	$\delta_{\text{sim}}\text{CH}_3$ doppietto nel caso del gruppo dimetilico
1458	$\delta\text{CH}_2$ (scissoring) + $\delta_{\text{asim}}\text{CH}_3$ + $\nu\text{C=C}$ del 1,4-benzene sostituito
1508,1582,1608	$\nu\text{C=C}$ del 1,4-benzene sostituito
1650-2000	L'overtone e la combinazione di bande.
2873,2930,2969	$\nu\text{C-H}$ alifatico
3000	$\nu\text{C-H}$ del gruppo epossidico
3038,3058	$\nu\text{C-C}$ aromatico

Tabella 3.12: Bande di frequenza caratteristiche del DGEBA

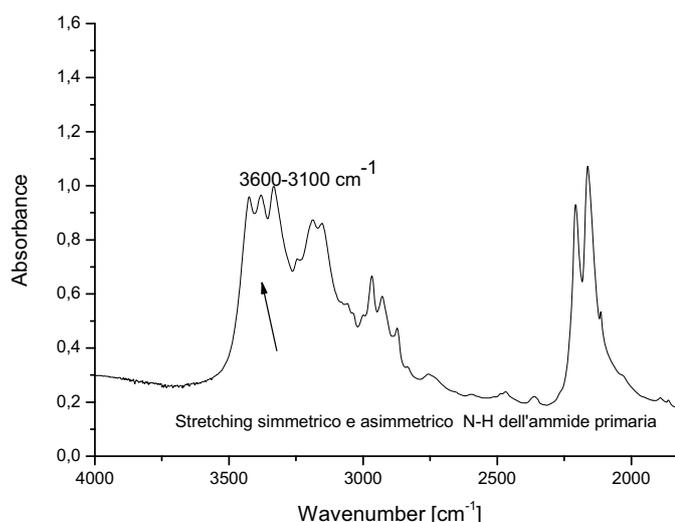


**Figura 3.17: Spettro FTIR del componente epossidico DGEBA [1400-800 cm<sup>-1</sup>]**

Di seguito vengono riportati anche gli spettri relativi agli altri componenti delle miscele, gli agenti di cura.



**Figura 3.18: Spettro FTIR dell'agente di cura DDS [4000-2500 cm<sup>-1</sup>]**

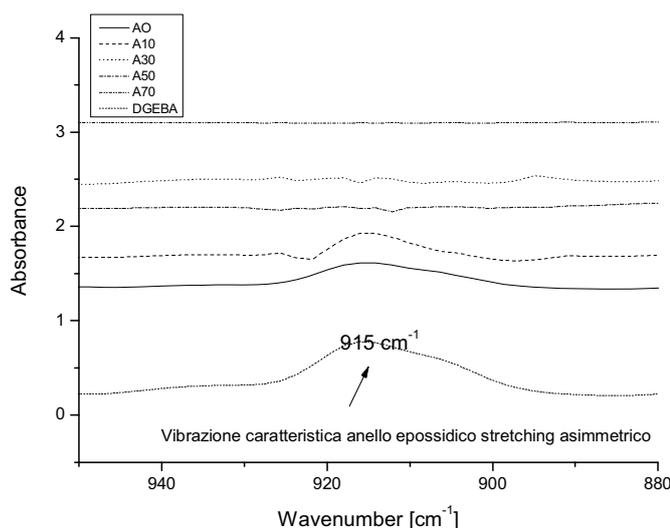


**Figura 3.19: Spettro FTIR dell'agente di cura ARADUR [4000-2500  $\text{cm}^{-1}$ ]**

I picchi sono stati normalizzati rispetto alla banda invariante relativa allo stretching del gruppo C=C a  $1506 \text{ cm}^{-1}$ .

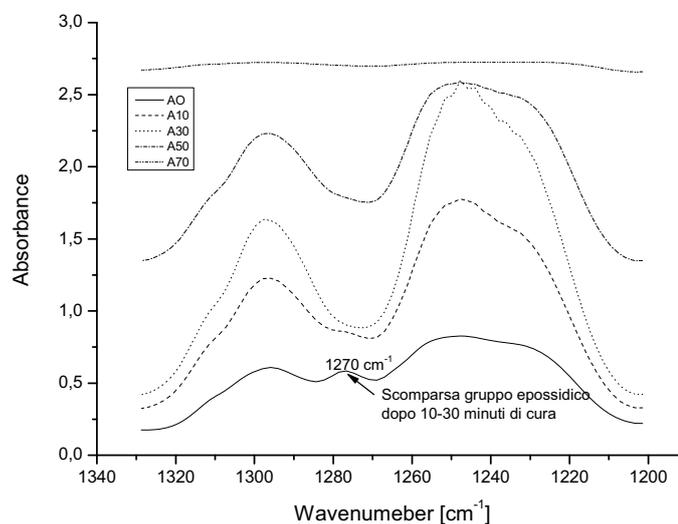
Il primo sistema analizzato è il DGEBA+23%DDS (sistema A) e di seguito viene riportata un'analisi relativa ai picchi caratteristici del gruppo epossidico e dell'ammina.

Nella figura 3.20 viene analizzata la scomparsa del picco epossidico a  $915 \text{ cm}^{-1}$ , relativo allo stretching asimmetrico.



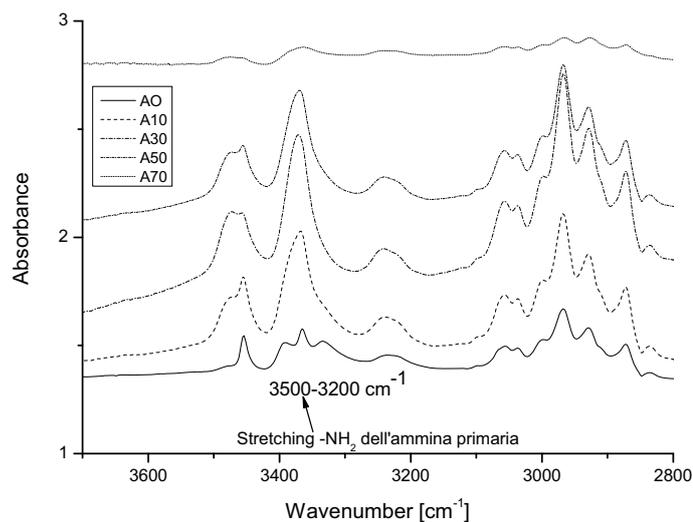
**Figura 3.20: Spettro FTIR del sistema A in cura confrontato con spettro DGEBA [980-850  $\text{cm}^{-1}$ ]**

Un ulteriore picco, relativo allo stretching simmetrico del gruppo epossidico, è quello a  $1277\text{ cm}^{-1}$ ; si nota che vi è totale scomparsa dopo soli 10 minuti di cura del sistema.



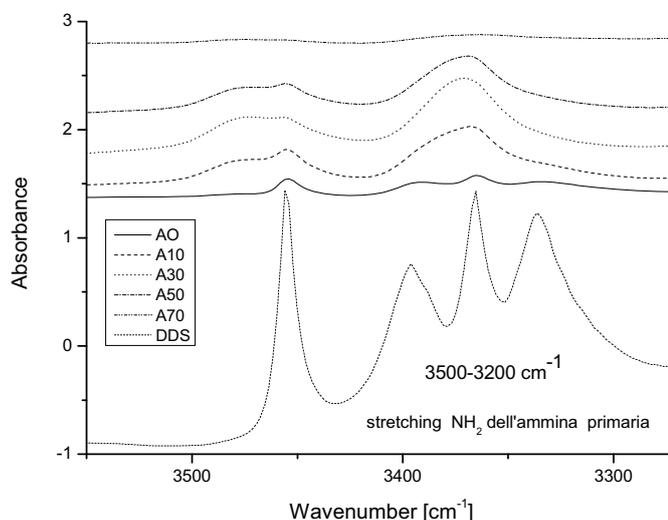
**Figura 3.21: Spettro FTIR del sistema A in cura in cura confrontato con spettro DGEBA [1300-1000  $\text{cm}^{-1}$ ]**

Nella seguente figura viene riportato un particolare dello spettro del sistema A, in cui è possibile analizzare lo stretching del legame  $\text{-NH}_2$  dell'ammina primaria aromatica nel range  $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ .

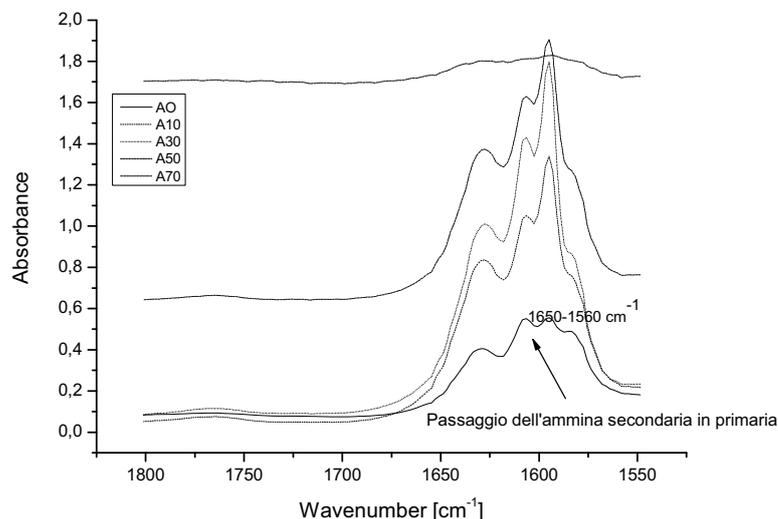


**Figura 3.22: Spettro FTIR del sistema A in cura [3600-2800  $\text{cm}^{-1}$ ]**

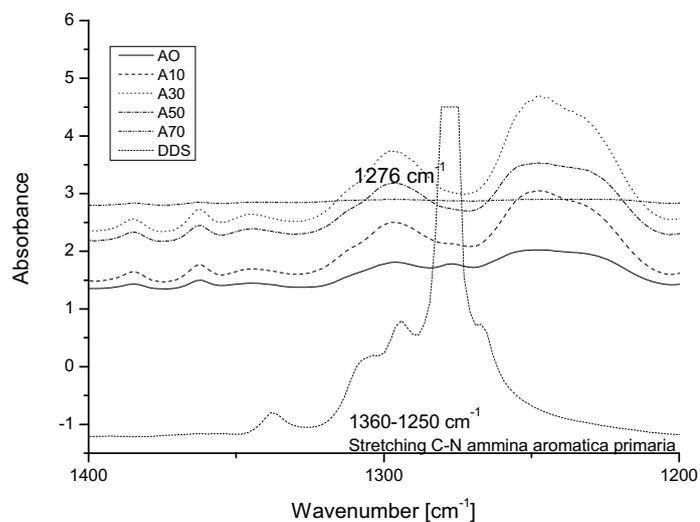
In figura 3.23 viene riportato lo stesso particolare della figura precedente, messo però a confronto con lo spettro del DDS puro.



**Figura 3.23: Spettro FTIR del sistema A in cura confrontato con spettro DDS [3600-3320  $\text{cm}^{-1}$ ]**  
 Nell'intervallo 1650-1550  $\text{cm}^{-1}$  si ha il bending di  $-\text{NH}_2$  e nella seguente figura ne viene riportato un particolare, relativo al passaggio dell'ammina secondaria in primaria.



**Figura 3.24: Spettro FTIR del sistema A in cura [1800-1500  $\text{cm}^{-1}$ ]**  
 Inoltre, nell'intervallo 1360-1250  $\text{cm}^{-1}$  si ha lo stretching di C-N dell'ammina aromatica primaria; di seguito si riporta, il range di interesse confrontato con lo spettro del componente amminico (DDS).

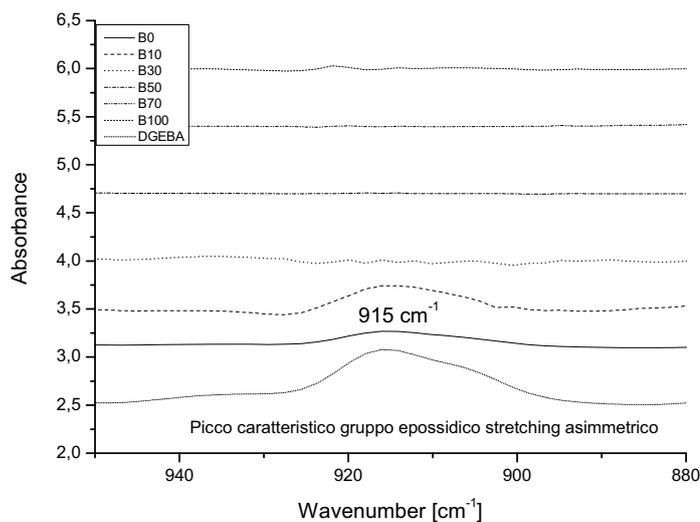


**Figura 3.25: Spettro FTIR del sistema A in cura confrontato con spettro DDS [1400-1200  $\text{cm}^{-1}$ ]**

Analisi analoghe sono state condotte sugli altri due sistemi e di seguito vengono riportati gli spettri più rappresentativi.

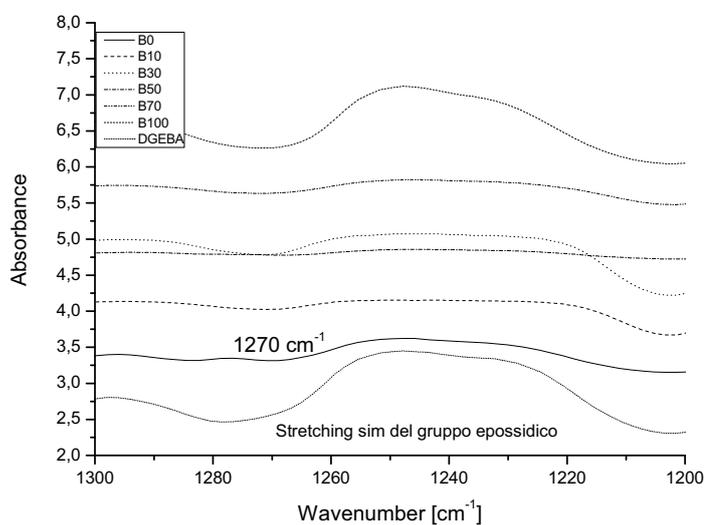
Per il sistema DGEBA+23%DDS+1% $\text{BF}_3$ -MEA (sistema B), vengono evidenziate le stesse bande caratteristiche rispettivamente, del gruppo epossidico (950-810 e 1270-840  $\text{cm}^{-1}$ ) e del gruppo amminico (3200-3500, 1650-1560 e 1250-1360  $\text{cm}^{-1}$ ).

In figura 3.26 si analizza la scomparsa del picco caratteristico del gruppo epossidico a 915  $\text{cm}^{-1}$ .



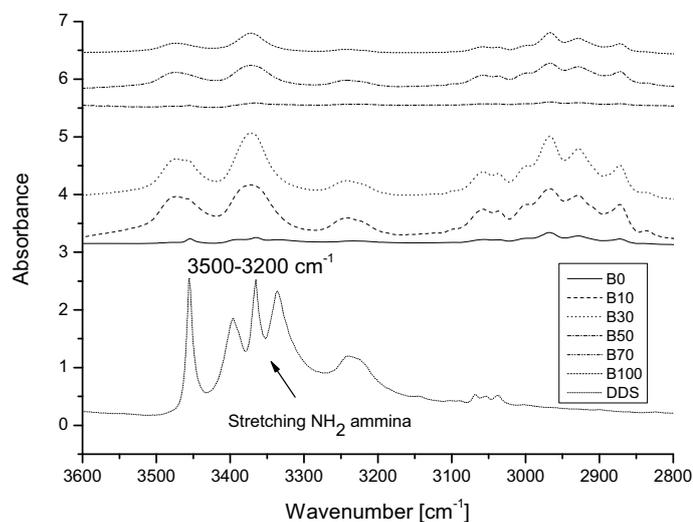
**Figura 3.26: Spettro FTIR del sistema B in cura confrontato con spettro DGEBA [1000-880  $\text{cm}^{-1}$ ]**

Di seguito, si evidenzia la scomparsa del picco epossidico a  $1277 \text{ cm}^{-1}$ , picco, relativo allo stretching simmetrico del gruppo epossidico, dopo soli 10 minuti dall'inizio della reazione di cura.

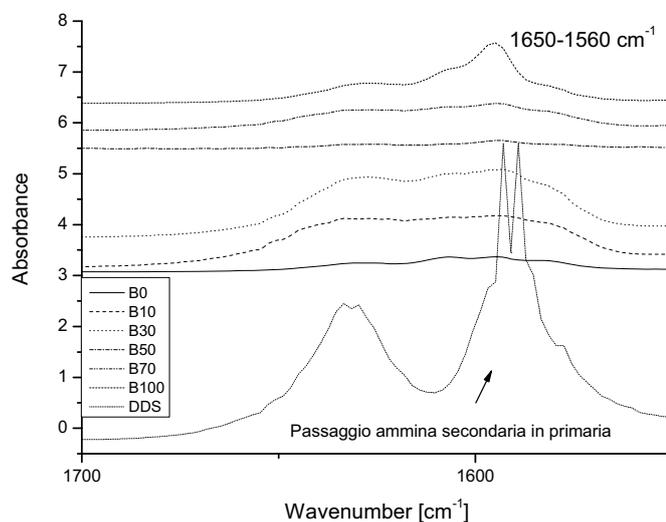


**Figura 3.27: Spettro FTIR del sistema B in cura confrontato con spettro DGEBA [1300-1200  $\text{cm}^{-1}$ ]**

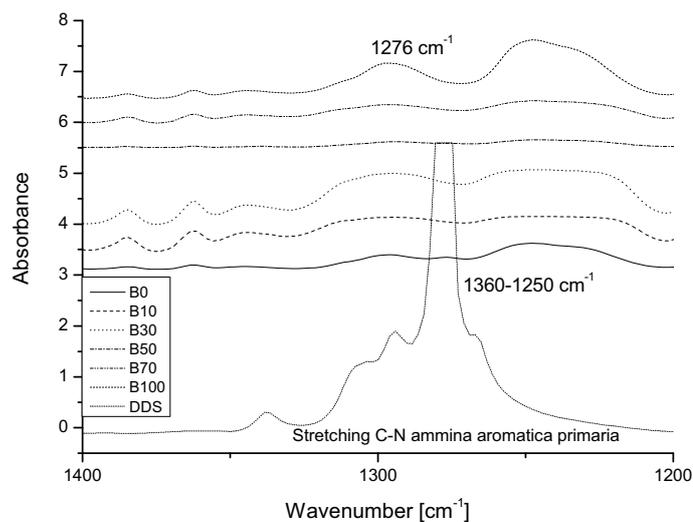
Gli spettri sottostanti vanno ad analizzare le zone di interesse per il gruppo amminico. Il primo è relativo allo stretching dell'ammina, nell'intervallo  $3500\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$  (figura 3.28).



**Figura 3.28: Spettro FTIR del sistema B in cura confrontato con spettro DDS [3600-2800  $\text{cm}^{-1}$ ]**  
 Nella seguente figura, viene riportato un particolare relativo all'intervallo 1650-1560  $\text{cm}^{-1}$  relativo al passaggio dall'ammina secondaria in primaria.



**Figura 3.29: Spettro FTIR del sistema B in cura confrontato con spettro DDS [1700-1400  $\text{cm}^{-1}$ ]**  
 Ed infine nella figura 3.30 viene evidenziato il range 1360-1250  $\text{cm}^{-1}$  caratteristico dello stretching C-N dell'ammina aromatica primaria.

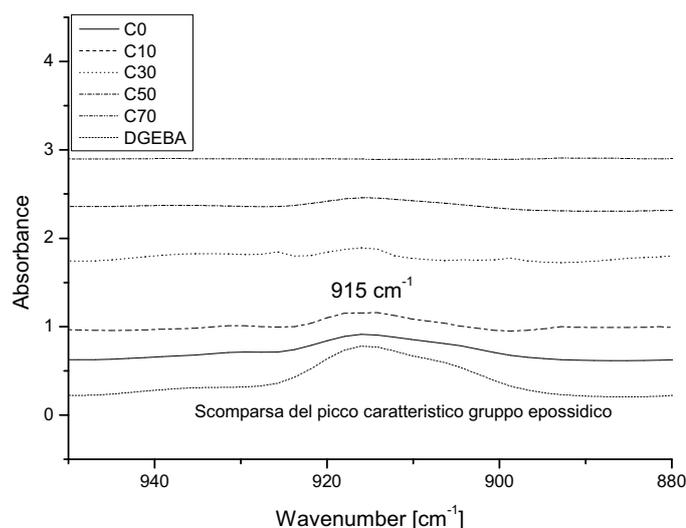


**Figura 3.30: Spettro FTIR del sistema B in cura confrontato con spettro DDS [1400-1200 cm<sup>-1</sup>]**

Per l'ultimo sistema analizzato, DGEBA + 17% ARADUR (sistema C), vengono di seguito riportati i diversi spettri.

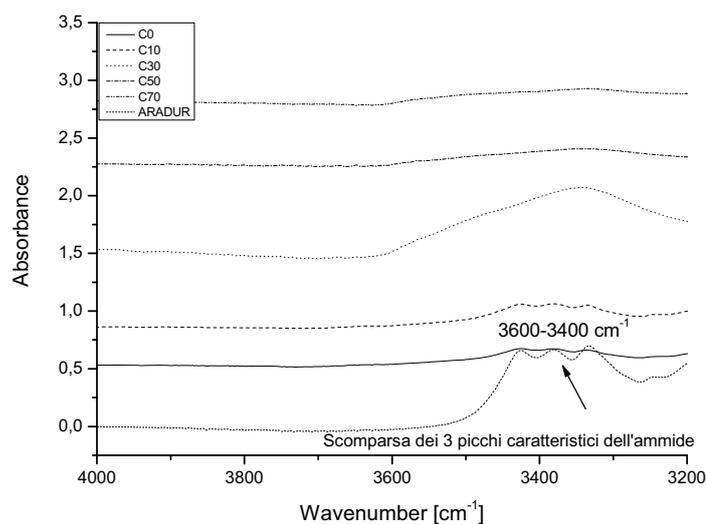
Per quanto riguarda l'analisi del componente epossidico si sono andati ad analizzare, gli stessi range (950-810 e 1270-840 cm<sup>-1</sup>) degli altri sistemi in esame.

Nella figura 3.31 viene riportata l'analisi del picco a 915 cm<sup>-1</sup>, caratteristico dello stretching asimmetrico del gruppo epossidico.

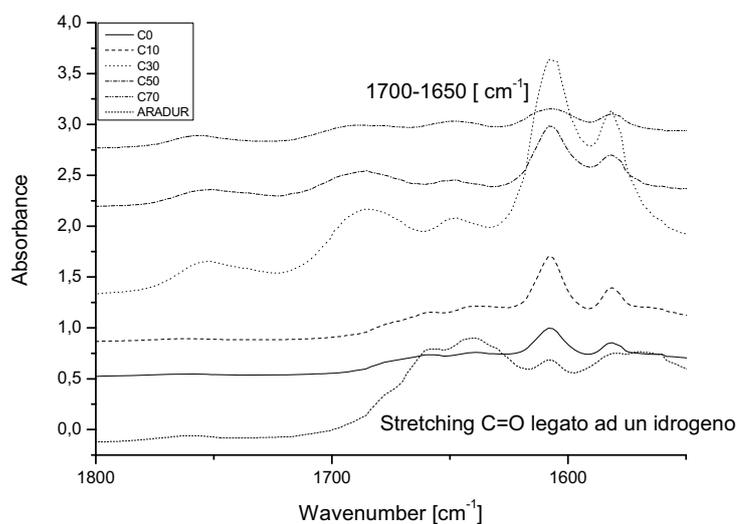


**Figura 3.31: Spettro FTIR del sistema C confrontato con spettro DGEBA [950-880 cm<sup>-1</sup>]**

Per quanto concerne l'avanzamento di consumo della parte ammidica, si riportano i grafici delle zone caratteristiche ( $3600-3400$  e  $1700-1650$   $\text{cm}^{-1}$ ). In figura 3.32, viene riportato lo spettro nell'intervallo  $4000-3200$   $\text{cm}^{-1}$ , in cui si evidenzia la scomparsa dei tre picchi caratteristici dell'ammide e la formazione di un unico picco che va via via scomparendo con l'avanzare della reazione di cura.



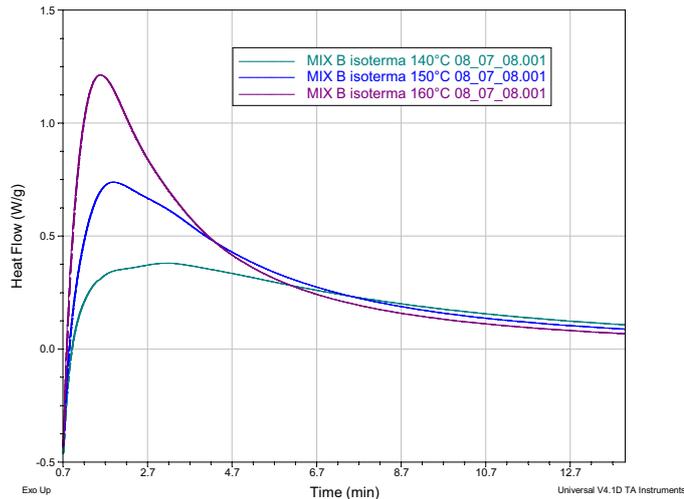
**Figura 3.32: Spettro FTIR del sistema del sistema C confrontato con spettro ARADUR [4000-3200  $\text{cm}^{-1}$ ]**



**Figura 3.33: Spettro FTIR del sistema del sistema C confrontato con spettro ARADUR [1800-1500  $\text{cm}^{-1}$ ]**

In seguito alle prove reometriche e spettroscopiche condotte su tutti e tre i sistemi selezionati, si è deciso di investigare in termini cinetici solo la miscela di DGEBA+23%DDS+1%BF<sub>3</sub>-MEA (definita mix B).

Su di essa sono state condotte, mediante DSC 2920, prove preliminari in condizioni isoterme, in particolare alle temperature di 140, 150 e 160°C, come si nota dai termogrammi riportati in figura.



**Figura 3.34: Diagramma delle isoterme del sistema DGEBA+23%DDS+1%BF<sub>3</sub>-MEA**

Un modello convenzionale utilizzato per lo studio della cinetica di resine epossidiche è quello autocatalitico.

In questo modello si assume che tutto il processo reattivo possa essere descritto da un'unica reazione, con una singola energia di attivazione che si mantiene costante durante il processo di cura.

$$d\alpha/dt = k \cdot \alpha^m \cdot (1-\alpha)^n \quad (3.1)$$

Dove:

$\alpha$  è il grado di conversione

$k$  è la costante di reazione

$m$  e  $n$  sono esponenti cinetici della reazione

La costante cinetica può essere espressa mediante l'equazione di Arrhenius come:

$$k=k_0\exp(-E/RT) \quad (3.2)$$

Attraverso una cura isoterma del sistema si ottiene l'andamento completo di  $\alpha$  vs  $d\alpha/dt$ , che viene poi corretto mediante l'applicazione del modello in esame.

L'ordine della reazione e le costanti cinetiche vengono così ottenute per tutte le temperature analizzate.

Un grafico della conversione contro il tempo di cura per il sistema DGEBA+23%DDS+1%BF<sub>3</sub>-MEA a diverse temperature di cura viene di seguito riportato. Si vede che, ad un dato tempo, all'aumentare della temperatura il grado di conversione aumenta.

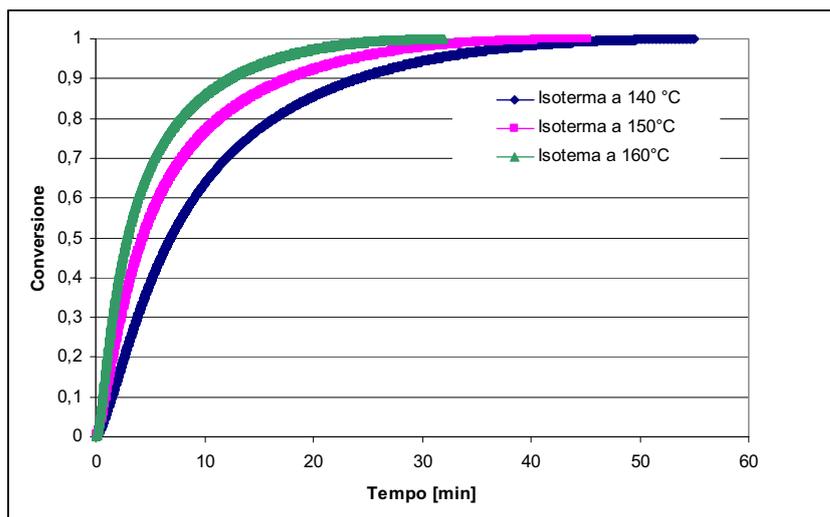


Figura 3.35: Diagramma della conversione  $\alpha$  vs il tempo di cura a differenti temperature

Nel grafico 3.36 si riporta la velocità di reazione contro il tempo per le tre diverse isoterme.

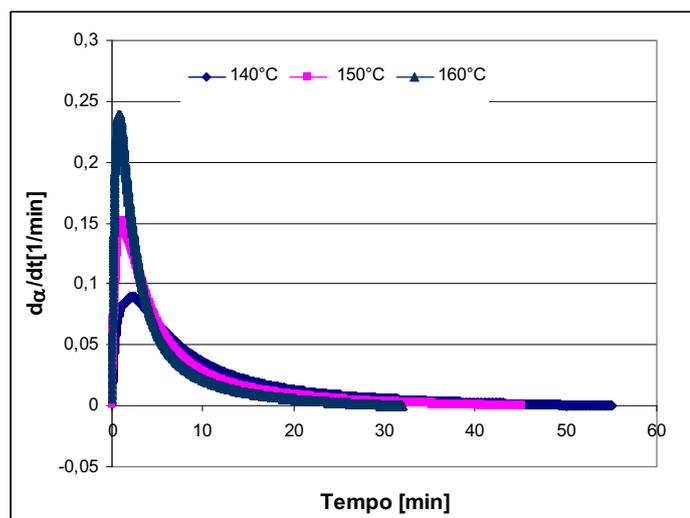


Figura 3.36: Diagramma  $d\alpha/dt$  vs il tempo a diverse temperature

Dal grafico si evince che la velocità di reazione dipende sia dalla temperatura a cui è condotta la cura isoterma ma anche dal tempo di reazione. Ad una data

temperatura, la velocità di reazione incrementa, inizialmente, con la conversione, passa attraverso un massimo e poi gradualmente si riduce fino a tendere a zero. Inoltre, ad un dato tempo, a temperature di cura più elevata procede ad una velocità di reazione più alta. Tuttavia, la temperatura di cura più alta comporta un tempo di reazione più breve. Inoltre, il raggiungimento di un massimo della velocità per tempi maggiori di zero, risulta essere caratteristico di una reazione autocatalitica, quale è stata appropriatamente considerata la reazione in esame.

Nella figure seguenti vengono riportati i grafici, per ognuna temperatura di cura, di  $\alpha'$  contro  $\alpha$ , mettendo a confronto i dati sperimentali (linea continua) con quelli fittati dal modello autocatalitico (punti).

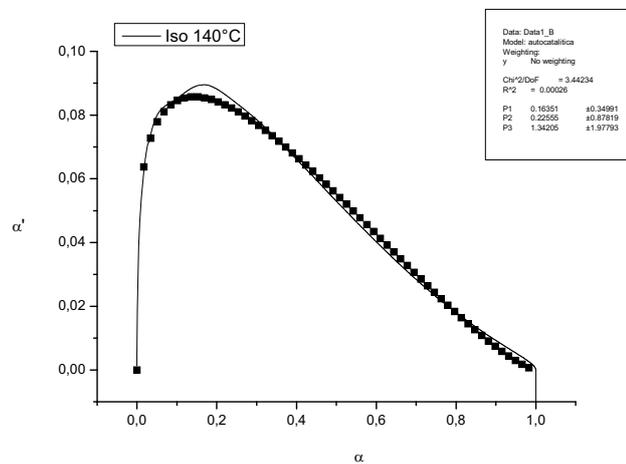


Figura 3.37: Diagramma  $d\alpha/dt$  vs  $\alpha$  alla temperatura di cura di 140°C

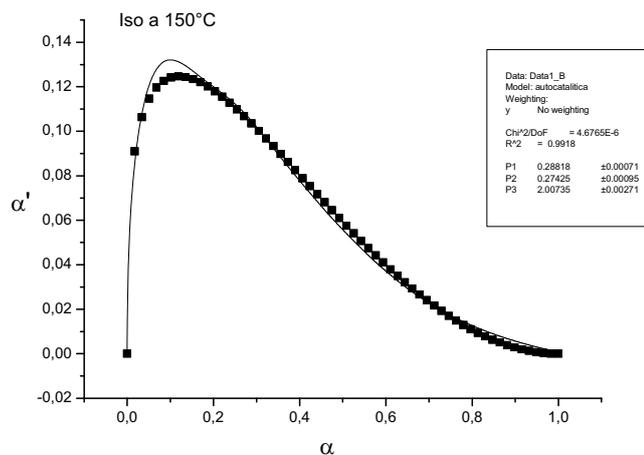
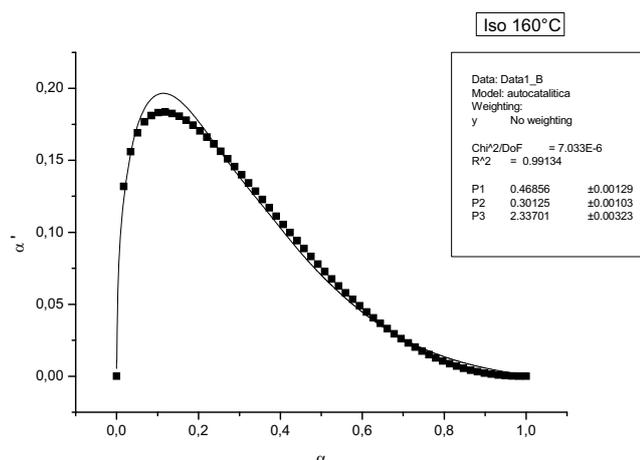


Figura 3.38: Diagramma  $d\alpha/dt$  vs  $\alpha$  alla temperatura di cura di 150°C



**Figura 3.39: Diagramma  $d\alpha/dt$  vs  $\alpha$  alla temperatura di cura di 160°C**

Dai diagrammi si nota che il modello autocatalitico fitta bene i dati sperimentali nella prima zona della curva; mentre si notano delle deviazioni verso la fine della reazione legate probabilmente a fenomeni diffusivi.

I valori di  $m$  ed  $n$  ottenuti per ogni temperatura di reazione di cura sono mostrati nella tabella seguente:

Temperatura [°C]	$m$	$n$	$m+n$
140	0.23	1.34	1.57
150	0.27	1.63	1.9
160	0.29	1.74	2.03

**Tabella 3.13: Valori di  $m$  e  $n$  valutati a diverse temperature**

Il metodo utilizzato per valutare il grado di conversione e la velocità di reazione influenza in modo irrisorio i parametri cinetici. In ogni caso, a temperatura di cura maggiore corrisponde un valore di costante di reazione maggiore. Gli ordini di reazione  $n$ ,  $m$  ed  $n + m$ , non risultano strettamente costanti ma presentano piccole variazioni al variare del metodo utilizzato per determinarli. Ad ogni modo, di solito si è soliti assegnare valore ad  $m + n = 2$  per modelli empirici, ma comunque per sistemi studiati i valori sono compresi tra 1.5 e 2.

Per valutare l'energia di attivazione della reazione e il fattore di frequenza, viene utilizzata l'equazione di Arrhenius in forma logaritmica. Una rappresentazione lineare del logaritmo naturale di  $k$  contro l'inverso della temperatura (grafico di Arrhenius) viene riportata nella figura seguente; l'energia di attivazione della

reazione viene calcolata dalla pendenza della retta (E/R) e il fattore di frequenza  $k_0$  dal valore dell'intercetta sull'asse delle ordinate.

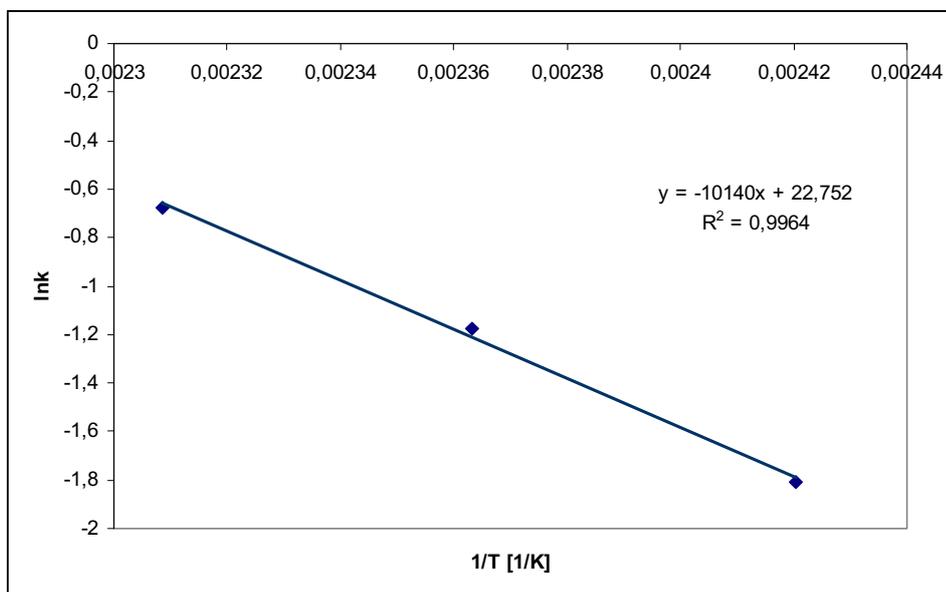


Figura 3.40: Grafico di Arrhenius lnk vs 1/T

Da tale relazione lineare è stato possibile calcolare il valore dell'energia di attivazione pari a 84.3 KJ/mole e il fattore di frequenza pari a  $7.6 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

### 3.3 Studio di sistemi commerciali di riferimento

In parallelo allo studio dei sistemi eposs-amminici sono stati studiati e caratterizzati alcuni materiali commerciali (sia in termini di resina che di preimpregnati) prodotti dall'azienda Huntsman<sup>4</sup>.

I suddetti materiali sono riportati nella seguente tabella:

<b>PREPREG HUNTSMAN</b>	✓ Batch RIFERIMENTO
distinti in materiali "as arrived" e	✓ Batch B
materiali invecchiati (30 gg a	✓ Batch C
50°C):	
<b>RESINE HUNTSMAN</b>	✓ Batch RIFERIMENTO
distinti in materiali "as arrived" e	✓ Batch B
invecchiati (60 gg a 50°C):	✓ Batch C

Tabella 3.14: Prodotti commerciali Huntsman

<sup>4</sup> Non vengono fornite informazioni dettagliate sui materiali Huntsman testati per problemi di riservatezza da parte del fornitore

I campioni Huntsman studiati, sono costituiti da un sistema monocomponente “sperimentale”, che contiene come indurente il 4,4-diammino difenilsulfone e permette di impregnare le fibre ad alta temperatura (120-130°C) senza avviare in modo significativo l’innescò della reticolazione se i tempi di esposizione vengono mantenuti bassi.

Dalle informazioni delle schede tecniche si evincono le seguenti proprietà:

- Outlife > 3 mesi
- Tg dicirca 180°C (valore ottenuto mediante analisi dinamico meccanico (DMA) sulla resina pura)
- $\epsilon$  (%) valore di allungamento a carico massimo pari a 7 (prova condotta a flessione)

La caratterizzazione dei campioni è stata volta a verificare le reali performances dei materiali:

- una temperatura di transizione vetrosa (Tg) di circa 160-180°C
- una shelf life di 6-12 mesi a temperatura ambiente
- una buona TACK (APPICCIOSITÀ) dei preimpregnati
- una temperatura iniziale di reazione intorno ai 90-100 °C.

I valori ottenuti sui materiali commerciali possono esser una buona base di confronto per i sistemi analizzati, in quanto fungono da riferimento aziendale.

La caratterizzazione dei materiali riportati nella tabella 3.14 è stata effettuata mediante diverse tecniche sperimentali quali:

- a. Calorimetria a scansione differenziale (DSC e MDSC)
  - b. Analisi Termogravimetrica (TGA)
  - c. Analisi reologica (ARES e Kinemat)
  - d. Analisi dinamico-meccanica (DMA)
- a. L’analisi calorimetrica a scansione differenziale è stata utilizzata per valutare la temperatura di transizione vetrosa e l’entalpia di reazione.

Sono stati utilizzati tre strumenti differenti per effettuare questa analisi: TA DSC 2920, TA MDSC Q1000, PE DSC (AVIO). Essendo tutti i risultati coerenti tra loro, si è scelto di riportare solo quelli ottenuti mediante l’ausilio del DSC 2920 della TA Instrument.

- b. Lo studio termogravimetrico è stato effettuato per definire la stabilità termica dei materiali e quindi il range di applicabilità degli stessi mediante la valutazione della temperatura di inizio degradazione.
- c. L'analisi reologica è stata effettuata per studiare e determinare le condizioni di processo del materiale (viscosità complessa, moduli  $G'$  e  $G''$ ). Sono stati misurati i valori di viscosità dei materiali al tempo zero e dopo un anno per determinare le variazioni (HAAKE viscosimetro).
- d. Un'analisi dinamico meccanica è stata condotta per completare lo studio dei prepreg (Rheometric Scientific ARES and KINEMAT).

I prepreg Huntsman sono stati analizzati usando specifici cicli termici di cura, per determinare il comportamento termico e la Tg.

I profili ottenuti alla DMA sono stati confrontare con l'andamento di prepreg americani presi come riferimento.

Alcuni dei risultati ottenuti su tali materiali commerciali vengono di seguito riportati. Dall'analisi calorimetrica (TGA e DSC) si sono ottenuti i seguenti termogrammi per le diverse campionature:

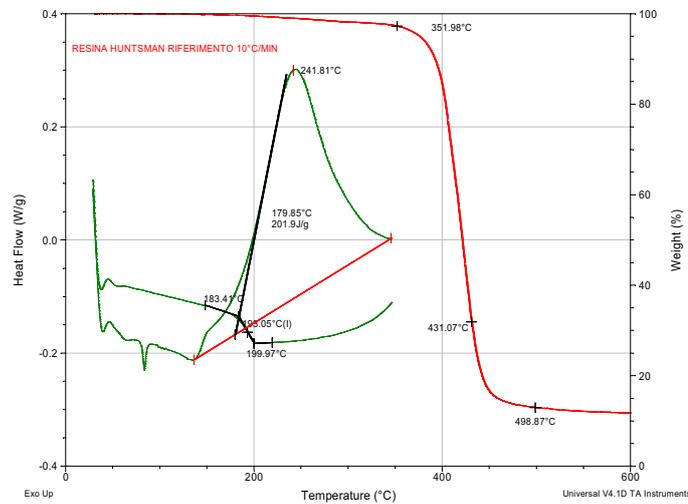
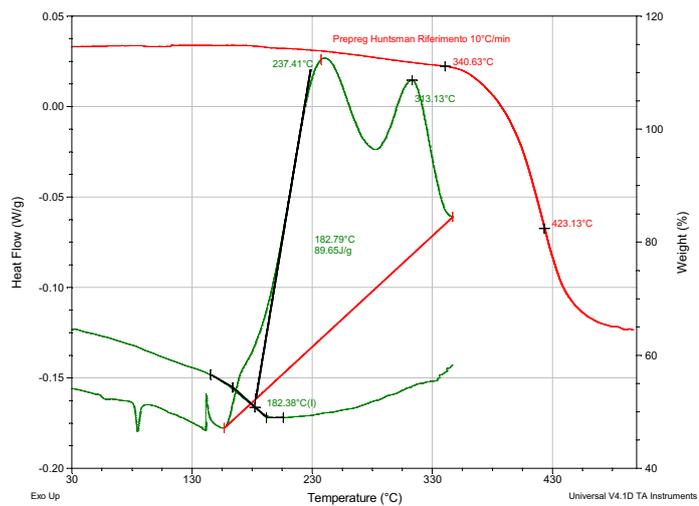
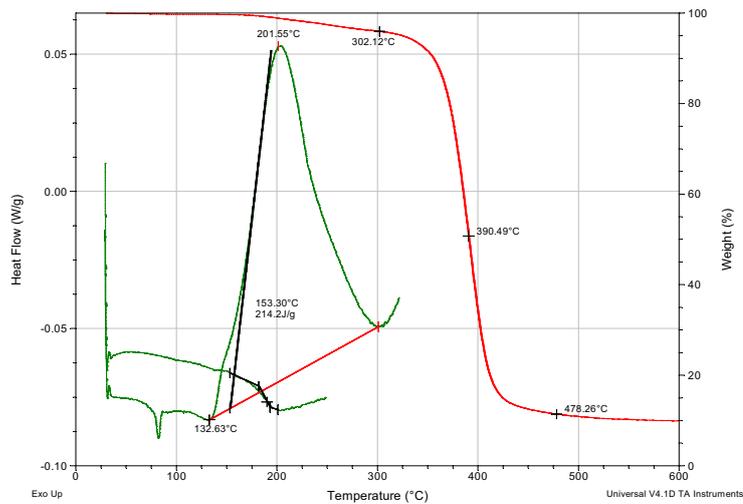


Figura 3.41: TGA e DSC della resina Huntsman riferimento “as arrived” analizzata a 10°C/min



**Figura 3.42: TGA e DSC del prepreg riferimento “as arrived” analizzata a 10°C/min**

La stessa analisi termica è stata condotta sia su prepreg che resine appartenenti ai diversi lotti (batch B e batch C).



**Figura 3.43: TGA e DSC della resina batch B “as arrived” analizzata a 10°C/min**

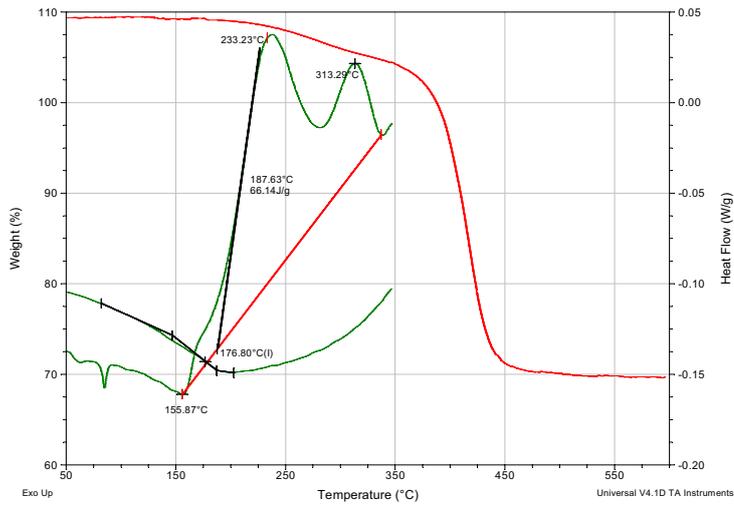


Figura 3.44: TGA e DSC del prepreg batch B “as arrived” analizzata a 10°C/min

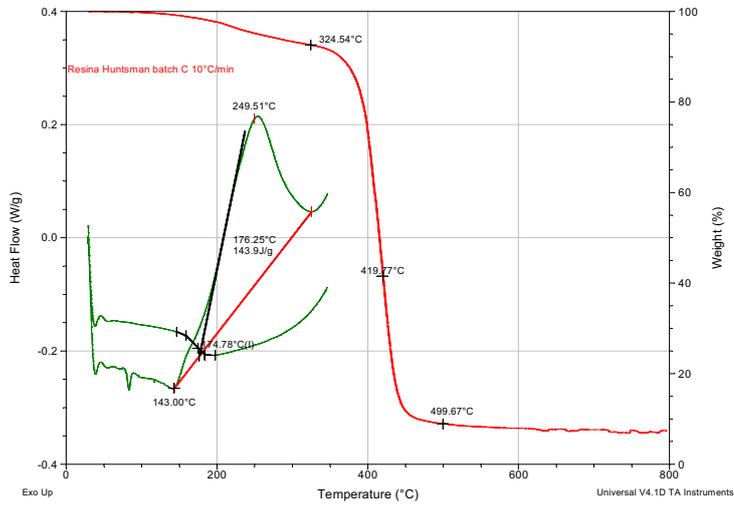


Figura 3.45: TGA e DSC della resina batch C “as arrived” analizzata a 10°C/min

Le prove calorimetriche sono state condotte a diverse velocità di scansione e nella seguente tabella si sono evidenziate le differenze nei valori di T di onset e di temperature di transizione vetrosa:

				10°C/min			
Resins	T I peak	Onset	Tg	Prepreg	T I peak	Onset	Tg
Huntsman Ref.	242	136	193	Huntsman Ref.	237	157	182
Huntsman B	239	141	173	Huntsman B	233	156	176
Huntsman C	249,5	143	175	Huntsman C	237	160	155
				2.5°C/min			
Resins	T I peak	Onset	Tg	Prepreg	T I peak	Onset	Tg
Huntsman Ref.	203	128	183	Huntsman Ref.	200	140	175
Huntsman B	202	133	180	Huntsman B	199	132	164
Huntsman C	204	135	163	Huntsman C	206	137	149

Tabella 3.15: Valori di Tonset e Tg dei sistemi studiati alle due diverse velocità di scansione

Si può notare che:

- Si ha una forte riduzione di Tg con l'aumento della tack (il batch C presenta tack maggiore, a seguire il B e infine il riferimento);
- La temperatura di transizione vetrosa rilevata sul prepreg risulta essere inferiore a quella relativa al resina corrispondente;
- Il termogramma relativo alle resine presenta un unico picco di reticolazione al contrario i prepreg presentano un doppio picco, potrebbe essere forse dovuto alla presenza di un solvente, di un plasticizzante o simile.

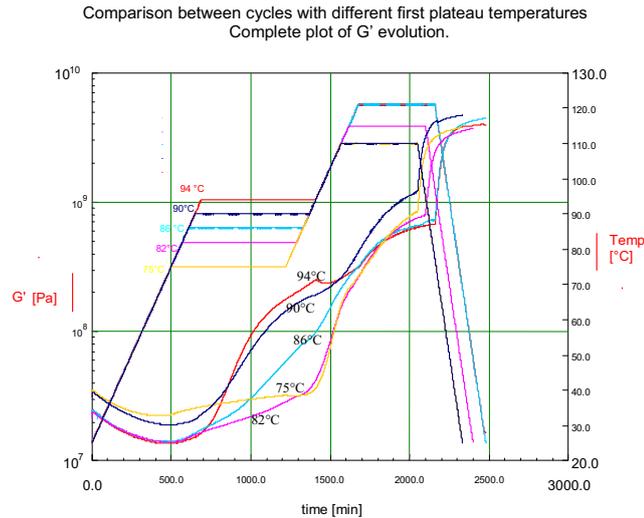
L'analisi termogravimetrica condotta sia sui prepreg che sulle resine con velocità di scansione pari a 10°C/min e a 2.5°C/min non evidenzia relative differenze nelle temperature Tonset, T massime di degradazione (tutte intorno ai 320°C) e T di offset, come si nota nella tabella 3.16.

<b>Resine</b>	T onset (°C)	Tmax (°C)	Toffset (°C)
Huntsman Rif.	332	422	486
Huntsman B	329	423	490
Huntsman C	321	418	475
<b>Prepreg</b>			
Huntsman Rif.	336	422	495
Huntsman B	328	416,5	480
Huntsman C	348	425	467
<b>Resine</b>	T onset (°C)	Tmax (°C)	Toffset (°C)
Huntsman Rif.	302	395	457
Huntsman B	300	392	460
Huntsman C	305	391	462,5
<b>Prepreg</b>			
Huntsman Rif.	304	389	443
Huntsman B	302	390	451
Huntsman C	303	393	455

**Tabella 3.16: Valori ottenuti mediante analisi termogravimetrica alle diverse velocità di scansione**

Sono state inoltre condotte analisi reologiche per evidenziare la diversa reattività dei sistemi in esame rispetto a sistemi di riferimento (USA prepreg) sia mediante l'ausilio di un reometro che di un Kinemat.

Di seguito viene riportato un grafico esemplificativo:



**Figura 3.46 : Confronto di diverse curve G' al variare della temperatura di primo plateau**

Dall'analisi dinamico meccanica si sono ottenuti dei valori di Tg maggiori rispetto a quelli rilevati mediante analisi calorimetrica (DSC), ed inoltre i valori di Tg confermano che all'aumentare della tack del materiale si ha una riduzione dei valori di Tg:

	Tg [°C] DMA	Tg [°C] DSC
<i>Prepreg Riferimento</i>	207	183
<i>Prepreg Batch C</i>	170	163

**Tabella 3.17: Confronto valori Tg ottenuti mediante DMA e DSC**

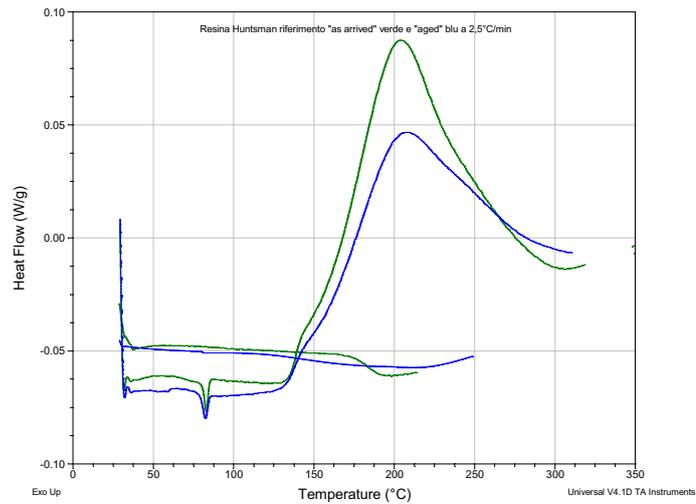
Tutti i prepreg analizzati non mostrano il tipico andamento dei prepreg americani presi come riferimento. Infatti i prepreg Huntsman richiedono cicli termici con una temperatura iniziale di plateau maggiore di quella dei campioni americani.

A seguito della precedente analisi sono state condotte prove di stabilità sia in termini di Tg, di shelf life che di tack sui materiali, al variare del tempo.

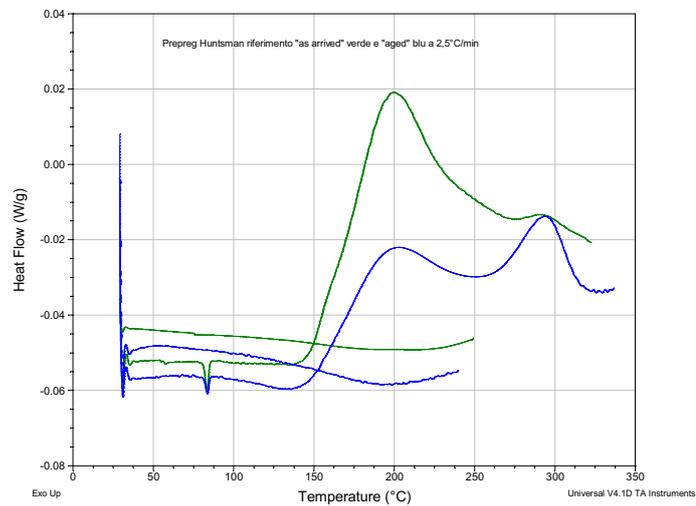
I campioni sono stati sottoposti ad un ciclo di invecchiamento accelerato a temperatura costante (circa 50°C) ed in seguito confrontati con i materiali "freschi".

Dai termogrammi ottenuti mediante DSC si evidenzia una diminuzione sia dell'entalpia di reticolazione che della temperatura di transizione vetrosa.

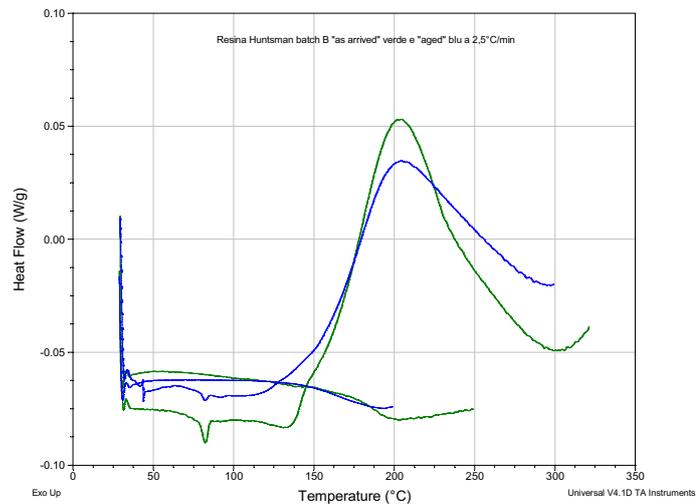
Di seguito si riportano i termogrammi dei diversi campioni confrontati con i rispettivi materiali "as arrived":



**Figura 3.47: Termogramma resina di riferimento “as arrived” e “aged” a 2.5°C/min**



**Figura 3.48 : Termogramma prepreg di riferimento “as arrived” e “aged” a 2.5°C/min**



**Figura 3.49 : Termogramma resina batch B “as arrived” e “aged” a 2.5°C/min**

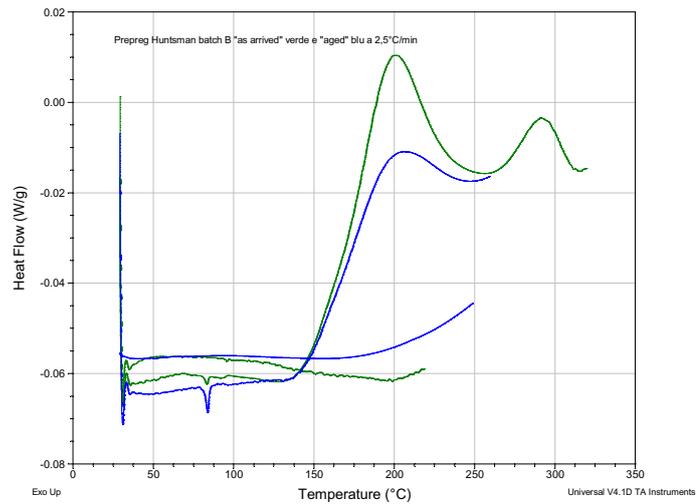


Figura 3.50: Termogramma prepreg batch B “as arrived” e “aged” a 2.5°C/min

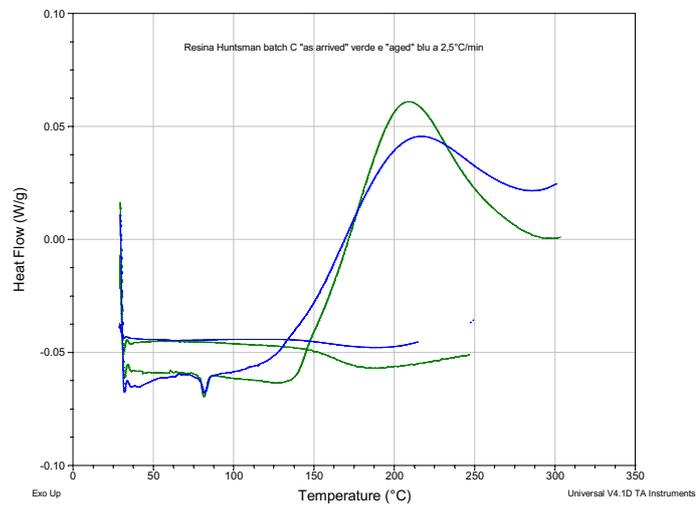


Figura 3.51 : Termogramma resina batch C “as arrived” e “aged” a 2.5°C/min

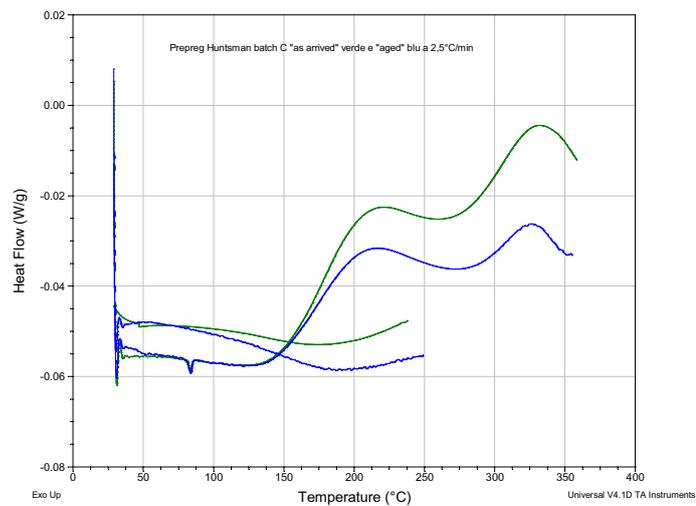
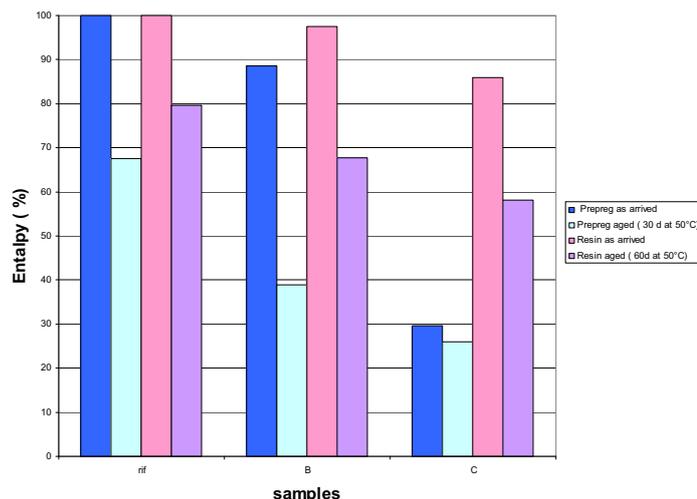


Figura 3.52 : Termogramma prepreg batch C “as arrived” e “aged” a 2.5°C/min

Da quest'analisi di stabilità termica si evince una riduzione nei valori non solo dell'entalpia di reazione ma anche del valore di Tg misurato.

Nel seguente diagramma si è quantificata la riduzione dell'entalpia di reazione; nelle prime due barre vengono confrontati i valori dei prepreg "freschi" con quelli invecchiati, mentre nelle ultime due si riporta la riduzione di entalpia nel passare dalle resine "as arrived" a quelle "aged"



**Figura 3.53: Riduzione dell'entalpia nel passare dai sistemi "as arrived" a quelli "aged"**

Tutti i campioni Huntsman (resine e prepreg) mostrano una sensibile riduzione dell'entalpia di reazione in seguito all'invecchiamento accelerato a cui sono stati sottoposti. Inoltre si nota una riduzione di circa 10°C nei valori di Tg (tranne per la resina Batch C). Si può ipotizzare che tale fenomeno sia legato ad una possibile degradazione della resina.

		"as arrived"(°C)	Aged (°C)
Riferimento	Resina	183	171
Riferimento	Prepreg	175	164
Batch. B	Resina	180	166
Batch. B	Prepreg	165	153
Batch. C	Resina	163	175
Batch. C	Prepreg	149	128

**Tabella 3.18: Valori di Tg per sistemi "as arrived" ed invecchiati**

Dall'ulteriore analisi di tack dei materiali in esame, si è verificato che i sistemi invecchiati presentano la totale assenza di appiccicosità.

Successivamente a questa analisi su questi sistemi commerciali, si è analizzata un'ulteriore possibilità per ottimizzare le formulazioni.

Un altro possibile candidato analizzato è stato il sistema della Huntsman XB3515-Aradur 5120 che ha presentato dei risultati calorimetrici preliminari abbastanza soddisfacenti ( $T_g \sim 120-140^\circ\text{C}$ ) ma valori di tack al limite del range di interesse.

Sono state condotte delle prove preliminari sulla possibilità di miscelare tale sistema con l'EPON 828, in diverse percentuali, per poter ottenere un miglioramento sia in termini di shelf life che di tack.

Campione	$\Delta H_{\text{reaction}}[\text{J/g}]$	$T_g [^\circ\text{C}]$
XB3515/Epon828 25%-BF3(1%)-DDS (25.8%)	297.7	157.27
XB3515/Epon828 75%-Aradur 5021 (22%)	265	130
XB3515/Epon828 75%-Aradur 5021 (22%)	286	120
XB3515/Epon828 75%-BF3(1%)-DDS (30.2%)	203	144
XB3515/Epon828 50%-Aradur 5021 (22%)	351	118
XB3515/Epon828 50%-Aradur 5021 (26%)	302	127
XB3515/Epon828 50%-BF3(1%)-DDS (27.8%)	286	
Rif. XB3515+ARADUR 5021	300	115-130

**Tabella 3.19: Valori di  $T_g$  ed entalpia per sistemi a base di XB3515**

Da una prima analisi si sono ottenuti dei valori preliminari interessanti; per il sistema XB3515, miscelato a diverse percentuali con la DGEBA e curati con DDS e BF<sub>3</sub>-MEA si è evidenziato un interessante incremento di temperatura di transizione vetrosa.

Inoltre i valori di tack delle formulazioni sono aumentati notevolmente con la sola aggiunta del 25% di Epon 828.

## Conclusioni e sviluppi futuri

Il presente lavoro di dottorato ha avuto come obiettivo la preparazione e lo studio di un set di formulazioni di resine epossidiche, adatte, alla produzione di preimpregnati, unidirezionali carbon-epossidici innovativi, da impiegare nel settore aerospaziale.

Le proprietà finali del preimpregnato saranno fortemente influenzate dalla struttura chimica, dalla purezza, dalla funzionalità e dalla composizione dei costituenti delle diverse formulazioni di matrice.

Le richieste specifiche aziendali hanno indirizzato la ricerca e la scelta ottimale dei componenti di base. Inizialmente, infatti, lo studio si è basato sull'analisi di sistemi modello, semplificati, in cui la componente epossidica è la DGEBA, curata con diversi hardener di natura amminica.

Il metodo scelto per la preparazione dei campioni è stato quello di miscelare i diversi componenti (componente epossidica, agenti di cura e/o catalizzatori) con l'ausilio di un omogenizzatore che assicurasse una buona dispersione dei diversi componenti in miscela.

La scelta di utilizzare tale tecnica è stata motivata anche dal notevole vantaggio che essa offre quale l'assenza di solventi, che risulterebbe essere maggiormente complicato da gestire in ambito di sicurezza ambientale.

Il primo ampio screening condotto ha riguardato l'analisi dei componenti base per la preparazione delle miscele, mediante una veloce analisi calorimetrica, per individuare i range di temperatura di applicabilità ed eventuali passaggi di fase da tener presenti nella fase poi di processo.

Successivamente, individuati i componenti più idonei si è proceduto alla preparazione di miscele modello, cioè in condizioni stechiometriche dell'epossido e dell'ammina, ma l'effetto della composizione è stato indagato preparando campioni a diverse percentuali, cioè in condizioni di sbilanciamento stechiometrico. Si è notato che alcuni sistemi presentavano delle proprietà termiche più promettenti in condizioni di difetto stechiometrico e quindi sono stati investigati.

Tutti i campioni ottenuti sono stati caratterizzati mediante analisi calorimetrica, caratterizzazione reologica e spettroscopica. Particolare rilievo è stato dato allo studio termico dei sistemi in condizioni di invecchiamento nel tempo. Infatti, tra le

richieste aziendali del progetto, risulta avere un ruolo determinante quello della shelf life dei prodotti; per tale motivo, sono state condotte delle verifiche di stabilità dei sistemi in termini di reattività, di tack (appiccosità), e di valore di temperatura di transizione vetrosa.

L'influenza sulle proprietà dei prodotti finali è stata analizzata verificando la variazione dei proprietà fondamentali nel corso del lavoro di ricerca.

L'influenza delle proprietà finali delle miscele è stata studiata impiegando, quali agenti di cura, diverse ammine appartenenti a svariate famiglie (aromatiche, alifatiche, polifunzionali, etc); da qui si è potuto analizzare la relazione tra la struttura chimica dei costituenti e le proprietà finali dei sistemi.

Ovviamente miscele contenenti ammine aromatiche, con struttura chimica più rigida e con maggiore ingombro sterico, hanno permesso di ottenere valori di temperatura di transizione vetrosa maggiore, ma in alcuni casi data l'elevata reattività dei sistemi una bassa durabilità nel tempo.

Le formulazioni più promettenti sono state testate anche in termini reologici, per individuare i valori di punto di gelo, e quindi di vetrificazione dei sistemi, ed in termini spettroscopici per studiar al meglio l'avanzamento della reazione chimica.

Tra le miscele più promettenti si sono individuate alcune a base di ammine aromatiche, quali il diamminodifenilsulfone (DDS), studiato in sistemi bicomponente e tricomponente.

Si è notato che nel sistema tricomponente, in presenza quindi di un catalizzatore, quale il complesso del trifloruro di Boro-monoetilammina, si sono ottenuti dei valori di reattività (entalpia di reazione e temperatura di onset della reticolazione) molto prossimi a quelli richiesti dal progetto.

Un altro sistema individuato, sempre a base di DGEBA, è stato quello in presenza di diciandiammide; anche in questo caso i valori di  $T_g$  e di entalpia di reazione sono risultati idonei alle applicazioni richieste. Lo studio di laboratorio, ha portato, quindi all'individuazione, di almeno tre sistemi interessanti, che come già è stato detto precedentemente sono stati caratterizzati ulteriormente reologicamente e spettroscopicamente, per ottenere il maggior numero di informazioni a riguardo.

Dopo aver caratterizzato e quindi individuato i sistemi più promettenti si è dovuto individuare il metodo più sicuro per trasferire il know how acquisito sull'impianto aziendale.

Infatti, nel contempo, in azienda è stato allestito non solo un laboratorio di analisi ma anche un impianto pilota per la produzione dei preimpregnati, oggetto del progetto di ricerca.

La resina di base, analizzata durante il progetto di ricerca, presenta una bassa viscosità, è infatti liquida, e non risulta essere idonea per la messa in funzione dell'impianto.

Infatti, la resina da utilizzare deve presentare un' alta viscosità ed essere sottoponibile ad una fase di preriscaldamento.

Per tale motivo, il passo successivo è stato e sarà quello di trasferire la formulazione da laboratorio su sistemi di resina più complessi.

Sono state prese in esame alcune resine commerciali dell'Huntsman, ad alta viscosità, e si è iniziato a studiare l'effetto degli indurenti scelti durante il lavoro di dottorato.

Come primo approccio, per mantener alto il valore di temperatura di transizione vetrosa raggiunto, ma ottenere una buona appiccicosità del sistema, si è provato a miscelare alla resine ad alta viscosità la resina base, la DGEBA, a diverse percentuali.

I primi risultati ottenuti hanno mostrato, in alcuni casi, il raggiungimento dei target richiesti dal progetto. In particolare, il sistema di resina più complesso curato con un sistema indurente DDS/BF<sub>3</sub>-MEA ha portato a valori di T<sub>g</sub> ottimali e ad un buon livello di appiccicosità.

Questi primi sistemi sono stati caratterizzati reologicamente e calorimetricamente per evidenziare l'eventuale variazione delle proprietà della formulazione.

Un possibile sviluppo di tale progetto sarà proprio quello di individuare il sistema di resina/indurente più idoneo all'impianto di preimpregnazione che la società AVIO, sede di Somigliano, ha collaudato.

Sono stati, infatti, preparati dei primi provini di preimpregnati con formulazioni analoghe a quelle individuate durante questo lavoro, ma bisogna ancora migliorare il sistema di resina per ottimizzare i risultati su i manufatti ultimi da ottenere.

Bisognerà, ottimizzarlo, non solo in termini di viscosità e di reattività, ma anche in termini di stabilità dei manufatti finali, che da progetto dovranno conservarsi a temperatura ambiente per almeno sei mesi.

## APPENDICE A

### Situazione brevettuale

Una ricerca di base sullo stato dell'arte brevettuale è stata condotta nell'ambito del progetto per valutare quanto esistente prima di procedere alla ricerca della formulazione che potesse raggiungere i target desiderati.

Le aree indagate sono state essenzialmente quelle relative alle formulazioni stabili a temperatura ambiente, agli indurenti incapsulati al fine di aumentare la stabilità del formulato epossidico ed ai processi.

### Formulazioni stabili

- 1. Epoxy resin/imidazole/polyphenol adduct as epoxy curing agent : 5077355 del 12/31/1991:** Questo brevetto è stato concepito per risolvere problemi relativi a coating in polvere che induriscono velocemente sia a bassa temperatura che con una discreta shelf life. Le formulazioni comprendono una resina epossidica solida a temperatura ambiente, un agente di cura ottenuto da una reazione di resina epossidica polifunzionale con un composto imidazolico avente un gruppo amminico secondario in anello ed un fenolo polidrico. La shelf life dichiarata a temperatura ambiente è di 14 giorni, non compatibile con le esigenze del progetto di ricerca
- 2. Epoxy resin compositions having a long shelf life-patent: No. 936710 filed on 2001-09-14 del Maggio 2003:**

Questo brevetto copre formulazioni di resine epossidiche con un agente di cura compreso in un poliolo, come accelerante, un sale amminico in gel o un sale imidazolico in microgel. Tali formulazioni hanno caratteristiche meccaniche di sicuro interesse per le tecniche di injection moulding. La T<sub>g</sub> rilevata varia dai 130°C ai 200°C, a seconda della resina utilizzata.

La shelf life dichiarata per queste miscele è di 30 giorni, non compatibile con le esigenze del progetto di ricerca

**3. Epoxy resin composition and prepreg made with the epoxy resin composition-US 6,838,176:**

Il brevetto in esame riguarda formulazioni epossidiche utilizzabili in materiali compositi rinforzati la cui shelf life rilevata è di 3 settimane a temperatura ambiente, non compatibile con le esigenze del progetto di ricerca

**4. Epoxy resin mixtures, in particular for the production of prepregs with a long shelf life CA 2065181 del Dec. 3 , 2002:**

Questo brevetto analizza formulazioni con resine epossidiche adatte alla produzione di prepreg. Le miscele comprendono una:

- (a) resina epossidica
- (b) un sale sulfonato con formula (I), (II), (III) or (IV) comprendenti un ciclo alcano, un fenolo sostituito o non sostituito, e altro
- (c) uno stabilizzante selezionato tra un'ammina aromatica avente da 1 a 4 gruppi NH<sub>2</sub> con alcuni sostituenti in posizione orto per ogni gruppo amminico.

La shelf life dichiarata è di 30 g a temperatura ambiente e non risulta compatibile con le richieste del progetto di ricerca.

**5. Chemorheologically tailored matrix resin formulations and their use in making pre-impregnated fibers and in fabricating composite parts n°5011721 del 04/30/1991.**

Questo brevetto è uno dei più interessanti tra quelli analizzati. Gli esempi di formulazioni riportate nel brevetto e nella tabella 6 utilizzano catalizzatori latenti tipo i complessi amminici del BF<sub>3</sub>. Seppure sul brevetto viene menzionata una shelf life a temperatura ambiente di 40 giorni, il produttore garantisce da tre mesi ad un anno di shelf life a temperature inferiori a 25°C in funzione del tipo di resina.

Componenti	Tipologia [Pa s]	Miscela A %w/w	Miscela B %w/w	Miscela C %w/w	Miscela D %w/w	Miscela E %w/w	Miscela F %w/w
Diglycidyl ether	Resina	72.76	71.39	0	60.16	60.08	83.01

APPENDICE A: SITUAZIONE BREVETTUALE

of bisphenol A Dow DER 383						
1,4-Butanediol diglycidyl ether Celanese Epi- Rez 5022	21.59	17.85	0	0	0	0
Polyglycol diepoxide Dow Chemical Co. DER 732	0	0	22.76	30.08	30.04	8.3
Diglycidyl ether of bisphenol A Shell Epon 828	0	0	68.27	0	0	0
Meta-phenylene diamine	3.72	0	0	0	0	0
4-Ethylaniline	0	7.82	6.52	7.38	0	5.79
P-Anisidine Mono amine	0	0	0	0	7.49	0

Tabella

**6. Chemorheologically tailored matrix resin formulations containing anhydride curing agents n°5593770 del 01/14/1997**

Questo brevetto è una evoluzione del brevetto precedente. Le resine utilizzate sono le medesime ma vengono polimerizzate con indurenti a base di anidridi cicloalifatiche o aromatiche. Anche in questo caso la shelf life dichiarata nel brevetto è di circa 30 giorni a temperatura ambiente seppure il produttore garantisce da tre mesi ad un anno di shelf life a temperature inferiori a 25°C in funzione del tipo di resina

I prodotti commerciali basati su queste formulazioni (TCR) non mostrano però Tg interessanti (T= 130°C) quando associati a lunga shelf life (un anno a T< 25°C).

**7. Method for making a prepreg of an epoxy resin impregnated fiberglass substrate: No. 933739 filed on 1992-08-24:**

Questo brevetto copre formulazioni con shelf life rilevata sui prepreg analizzati che varia da 3 a 6 mesi con Tg che variano dai 180°C ai 130°C. Gli agenti di cura utilizzati sono la DICY e un DDM alogenato. La resina utilizzata è polifunzionale. In commercio non sono presenti sistemi con DDM alogenati. Nel brevetto si cita l'utilizzo di solvente per la

dissoluzione del catalizzatore nelle formulazioni cosa non compatibile con l'impianto hot- melt previsto per il progetto Price.

**8. Resin composition and process for producing the composition US 5,371,152.**

Questo brevetto riguarda una formulazione di resina con una lunga shelf-life e dotata di una buona resistenza termica e all'impatto. La shelf life rilevata su questo sistema è di due mesi a temperatura ambiente, non compatibile con le esigenze del progetto di ricerca.

I valori di Tg e di shelf life dei sistemi formulati a base di matrice epossidica (più o meno funzionale) con DICY e DDS, presi in esame dai precedenti brevetti, non hanno un riscontro in sistemi commerciali ad oggi. Infatti, i sistemi epossidici basati formulati con diciandiammide possono fornire shelf life lunghe ma valori di Tg insufficienti.

Sono stati presi in esame alcuni sistemi commerciali Huntsman basati sull'impiego di DICY pre-dispersa in resina epossidica (ARADUR 5021).

Il sistema costituito, per esempio, da ARADUR 5021 e Araldite LZ 5021 presenta una shelf life, a temperatura ambiente, di 9-12 mesi, ma una temperatura di transizione vetrosa compresa nell'intervallo di 120-125°C (valori da scheda tecnica).

Al contrario della DICY l'impiego del DDS permette di ottenere valori elevati di Tg ma shelf life limitate infatti, dalla scheda tecnica di uno dei sistemi Huntsman più impiegato a base di DDS (Aradur 976) si evince che la shelf life si aggira intorno 3-4 mesi conservando il manufatto a temperature intorno a 0°C.

Un altro sistema commerciale analizzato è quello della Exion contenente DDS come indurente ed un accelerante BAKELITE EPR M1-0436-JS. Anche in questo caso le caratteristiche chimico-fisiche non sono quelle richieste, in quanto la Tg è circa 200°C ma la shelf life è di 7 giorni a temperatura ambiente.

**9. Thermosettable resin compositions with improved storage stability and oxidative stability US 5,955,566.**

Questo brevetto copre, come quello precedente composizioni di resine

utilizzabili ad alte temperature per applicazioni in adesivi; sono costituite da una o più resine bismaleimide, una olefina liquida contenente un anello aromatico ed un inibitore.

La shelf life rilevata su questi sistemi vanno da 3 a 9 settimane a temperatura ambiente, troppo bassa per le esigenze del progetto in oggetto.

**10. Epoxy resin composition and prepreg made with the epoxy resin composition: 6838176:**

Il presente brevetto mostra le caratteristiche di una resina epossidica trifunzionale con una buona curabilità intorno ai 100°C per la presenza di diversi agenti di cura, una buona stabilità a temperatura ambiente.

La composizione mostra un'alta Tg (180°C) e una shelf- life dichiarata di 4 settimane a T ambiente non compatibile con le richieste del progetto di ricerca

**11. Room temperature stable epoxy preregs-US 6,787,237.**

Questo brevetto copre formulazioni epossidiche per materiali compositi, con ottima shelf life a temperatura ambiente. La shelf life rilevata è 3-6 mesi a temperatura ambiente. Sia la resina che il catalizzatore utilizzati sono cristallini. Il processo di formazione del prepreg prevede il passaggio a temperature basse per le fasi di cristallizzazione. L'agente di cura utilizzato è la diciandiamide. Questo tipo di impregnazione non è compatibile con il nostro progetto di ricerca in quanto prevede una fase di ricristallizzazione a temperatura vicina allo zero. La Tg non è specificata nel brevetto.

**12. Room temperature storage-stable, heat-curable, low CTE, one component epoxy resin tooling material-US 5,859,096.**

Questo brevetto copre formulazione con un solo catalizzatore La shelf life di questi sistemi è circa 4 mesi a temperature inferiore ai 40°C ma presentano modesti valori di Tg.

La formulazione comprende una resina epossidica, un catalizzatore latente (tricloruro di boro) ed altro.

La Tg rilevata è di 130°C, non compatibile con le esigenze del progetto di ricerca

**13. Heat-resistant epoxy resin composition having excellent stability at normal temperature and curing agent for epoxy resin -US 5,610,209.**

Il brevetto in esame analizza formulazione di resine con una eccellente stabilità a temperature ambiente. Più specificamente le resine coperte da questo brevetto hanno una lunga pot life e, dopo il curing, hanno un'alta resistenza alla deformazione al calore ed un'alta Tg.

In accordo con questo brevetto, l'agente di cura utilizzato la diidrazide naftalenedicarbossilica, ha una pot life che è maggiore di 25 giorni a 40°C. La Tg rilevata non è più bassa dei 200°C.

La formulazione epossidica di questo brevetto prevede un monomero epossidico con due o tre gruppi epossido e l'agente di cura sopra citato che non risulta disponibile in formulazioni industriali, per cui le sue peculiarità non sono note. La mancata presenza sul mercato di un sistema simile, fa sì che la conoscenza delle peculiarità del sistema non siano ancora note e soprattutto non si conoscono possibili applicazioni dello stesso.

**14. Prepreg with improved room temperature storage stability US 5,244,719.**

Questo brevetto interessa prepreg con eccellenti capacità di conservazione che curano rapidamente intorno ai 260°C, utilizzabili per applicazioni strutturali.

I prepreg di questo brevetto hanno un' eccellente appiccicosità (TACK) che non cambia nel tempo, fino a che non si effettua il curing finale. Le resine utilizzate come matrice sono epossidiche, con indurenti aromatici diamminici che sono insolubili a temperatura ambiente in modo tale da non completare il curing. La temperatura di cura utilizzata è intorno ai 260°C. Gli indurenti di amminici (3,3'-diaminodiphenyl sulfone, 4,4'-bis(4-aminophenoxy) diphenyl sulfone ) sono insolubie nella resina epossidica a temperatura ambiente. La resina epossidica utilizzata consiste in un etere poliglicilico con ponti idrossiaromatici..

Le temperature di cura non sono compatibili con le esigenze industriali del progetto.

**15. One component room temperature stable epoxy resin compositions for VARTM/RTM systems-US 5,942,182**

Questo brevetto copre formulazione per processi di transfer molding, che comprendono un sistema epossidico con monocatalizzatore. La resina epossidica è una miscela selezionata di resine epossidiche fenolonovalacche, resine epossidiche cicloalifatiche, un catalizzatore latente ed altro. L'agente di cura latente è attivato intorno ai 120°C. Esempi di catalizzatori latenti sono: il tricloruro di boro (complesso amminico) ed è inserito nel sistema di resina in percentuale compresa tra l'1 e il 10%. La temperatura di transizione rilevata è di 150°C e non risulta idonea alle esigenze del progetto di ricerca.

**16. Epoxy resin curing agent based on blends containing disecundary aromatic diamines-US 5,091,474.**

Questo brevetto copre una formulazione comprendente un agente di cura per resine epossidiche, capace di dare alla formulazione ottime qualità di tenacità, durezza e un buon modulo elastico. La formulazione in oggetto prevede l'utilizzo di due catalizzatori: il primo può comprendere una ammina alifatica, aromatica come: DDS, DDM, DICY, etc; il secondo catalizzatore può essere un' ammina alifatica sostituita, un' anidride o altro. Il rapporto tra i catalizzatori non è costante. Tuttavia gli stessi autori trovano una rigidità ed un modulo elastico che non è soddisfacente, per tale motivo questa formulazione non è utilizzabile per gli scopi industriali in oggetto.

**Indurenti Incapsulati**

**17. Fiber/resin composites and method of preparation del No. 108437:**

Questo brevetto copre resine con possibilità di un processo dual curing, per possibili applicazione nel filament winding. La composizione include: un componente epossidico, con almeno un poliepossido curabile con il calore, un monomero olefinico insaturo curabile per irradiazione, un componente con un gruppo(--OCN), un perossido organico, un fotoiniziatore ed un agente di cura attivabile con la temperatura. La viscosità iniziale di questi sistemi è 2000 cps ed è stata mantenuta a temperatura ambiente, tra 20- 30°C, anche per 6 mesi.

L'utilizzo di questo sistema di resina è subordinato all'utilizzo di radiazioni UV per il dual curing, che non si sposa con le esigenze industriali di Avio.

**18. Dual cure epoxy prepreg containing unsaturated polyester US 5,196,457.**

Questo brevetto copre formulazioni di resine che possono essere utilizzate per la produzione di preimpregnati. Le formulazioni comprendono una resina epossidica liquida, un monomero reattivo con la resina epossidica ed un indurente per la resina epossidica, un poliestere insaturo e un monomero reattivo per il poliestere ed un catalizzatore per il poliestere insaturo.

In questo modo è possibile curare il poliestere insaturo per primo, mediante esposizione a temperatura ambiente a raggi UV. La cura avviene in 2-30 minuti. Il poliestere forma un network con la resina epossidica, dando proprietà viscoelastiche alla miscela. In questo modo il prepreg ottenuto per deposizione di questo film, può essere conservato per diverse settimane a temperatura ambiente. L'utilizzo di questo sistema di resina è subordinato all'utilizzo di radiazioni UV per il dual curing, che non si sposa con le esigenze industriali.

**19. Microcapsule-type curing agent, method for producing the same, thermosetting resin composition, prepreg and fiber reinforced composite material US 5,589,523.**

Questo brevetto riguarda le modalità di incapsulamento di un agente di cura in resine epossidiche, al fine di preparare prepreg in materiale composito. Questo brevetto descrive molto bene l'agente di cura microincapsulato che fornisce al prepreg una eccellente shelf life a temperatura ambiente ed una buona resistenza termica. Per migliorare la vita dei prepreg nel sistema di resina esaminato, l'agente di cura microincapsulato deve prevenire reazioni di polimerizzazione con la resina non curata.

**20. Microcapsule-type curing agent, method for producing the same, thermosetting resin composition, prepreg and fiber reinforced composite material -US 5,726,222.**

Questo brevetto copre le modalità di incapsulamento di un agente di cura in resine epossidiche, al fine di preparare prepreg in materiale composito.

Anche in questo brevetto viene descritto dettagliatamente l'agente di cura microincapsulato che dà una lunga shelf life a temperatura ambiente. Anche in questo caso per migliorare la dei prepreg l'agente di cura microincapsulato deve prevenire reazioni di polimerizzazione con la resina non curato. Le particelle dell'agente di cura microincapsulato utilizzato hanno una dimensione comprese tra 0.1 a 20  $\mu\text{m}$ .

Per quanto riguarda l'utilizzo di catalizzatori incapsulati si prenda in riferimento l'articolo del SAMPE 1990 [13]. In cui si evidenzia la possibilità di conservare dei prepreg per 6 mesi a temperatura ambiente, però, con una conseguente perdita di alcune caratteristiche quali gel time e proprietà meccaniche, dovute ad una dispersione non uniforme del catalizzatore incapsulato all'interno del sistema di resina.

### **Processi**

#### **21. Production of thermoset composites containing thermoplastic fillers US 4,954,195**

Campo di questo brevetto è l'introduzione controllata di una resina termoplastica, come una polimide, all'interno di una matrice termoindurente, come una resina bismaleimidica, al fine di migliorare sia la Tg che le sue caratteristiche di processibilità. Il processo prevede l'introduzione del termoplastico privo di solvente al fine di ottenere particelle di termoplastico di determinate dimensioni. Questo si ottiene arrivando a determinate temperature (350°F) alle quali il termoplastico diventa solubile nella matrice termoindurente. Le Tg rilevate su questi sistemi in determinate condizioni di curing sono intorno ai 400°C.

#### **22. Process for producing prepreg and laminated sheet US 4,954,304.**

Questo brevetto copre processi per la produzione di prepreg con eccellenti qualità di peel quando aderiscono ad un metallo o a fibre.

Questi prepreg possono essere utilizzati nei circuiti stampati.

**23. Method for the fabrication of devices including polymeric materials  
US 4,203,792.**

Il presente brevetto riguarda metodi per la preparazione di forme in materiale polimerico. La tecnica descritta permette un curing termico di una quantità di materiale polimerico su una superficie convessa, mantenendo la forma della superficie. Il materiale polimerico comprende una piccola parte di resina curabile per irradiazione.

**24. Process for the preparation of prepregs, and the reinforced composite  
a materials which can be obtained therewith -US 4,666,954.**

L'oggetto di questo brevetto è un processo che permette di preparare prepreg con reazioni di cura molto brevi a temperatura bassa. In accordo con questa invenzione si possono ottenere prepreg mediante impregnazione del materiale di rinforzo con un liquido, privo di solvente, contenente la resina epossidica, un componente fotopolimerizzabile, un agente di cura termoattivabile per la resina epossidica ed un catalizzatore per la fotopolimerizzazione.

**25. Method of preparing reinforced composites -US 4,252,593**

Questo brevetto analizza un metodo di preparazione per materiali compositi rinforzati, costituiti da una resina fotopolimerizzabile e termicamente curabile e da fibre di rinforzo. Questa procedura è particolarmente utile per compositi in cui le fibre possono essere disposte random.

**26. Method for making reinforced composites -US 4,092,443**

Questo brevetto relaziona circa un metodo per la preparazione di compositi rinforzati, composti da una resina fotopolimerizzabile e termicamente curabile e da fibre di rinforzo.

I limiti di questo metodo sono da ritrovare nella mancata possibilità di eliminare il solvente, nel caso questo venga utilizzato, prima della cura finale.

Le resine utilizzabili sono composte da una resina liquida contenete una resina epossidica, un composto fotopolimerizzabile ed un catalizzatore termoattivabile per la resina epossidica.

In assenza di sostanze che danno luogo alla fotopolimerizzazione, con seguente consumo di gruppi epossidici, esponendo il materiale impregnato a radiazioni per indurirlo, la resina epossidica rimane in uno stato non curato, attivabile mediante temperatura.

**27. Hot-melt prepreg tow process -US 4,804,509**

Questo brevetto copre metodi di impregnazione, senza solvente, per la produzione di prepreg.

**28. Cloth prepreg, process for producing the same and reinforcing fabric - US 5,616,405**

Questo brevetto copre metodologie per la produzione di tessuti di prepreg. In particolare, i materiali di rinforzo utilizzati sono fibre plastiche rinforzate (FRP) ad alta tenacità ed alto modulo elastico, buona resistenza termica e all'assorbimento di acqua, che formano dei pori chiamati honeycombs nel processo di co-curing della resina.

**29. Photocurable prepreg composition and production method thereof -US 6,207,726**

Oggetto di questo brevetto è una formulazione per prepreg fotocurabili, per cui ci sia un facile controllo dello stato di B-stage. Le resine termoattivabili utilizzate sono poliestere o vinil- estere; questo assicura un'ottima stabilità nel tempo delle formulazioni in oggetto. Un altro aspetto coperto da questo brevetto è il metodo di preparazione dei prepreg stessi.

**30. Non-tacky strand prepreg comprising a resin composition containing a combination of (1) a thermosetting resin and (2) a high molecular weight epoxy resin and a process for forming an article from the same -US 4,309,473.**

Oggetto di questo brevetto è un prepreg con ottime proprietà di flessibilità, handling e formabilità.

**31. Encapsulated active materials US 6,224,793.**

Questo brevetto analizza le attività di incapsulamento per materiali attivi, quali catalizzatori, acceleranti e agenti di cura.

**32. Curable compositions-US 6,242,083.**

Questo brevetto riguarda materiali compositi curabili. La formulazione di questo brevetto consiste in una resina epossidica curabile, in cui almeno lo 0.05% in peso, di specie epossidiche oligomeriche, un agente di cura per la resina epossidica ed un prodotto di reazione formato in situ con una gomma solida, che ha almeno l'1% di gruppi reattivi che possono rigonfiarsi. La resina epossidica ha una funzionalità maggiore di tre ed un monomero epossidico con funzionalità inferiore a tre, ma superiore a uno.

**Considerazione sui brevetti: Conclusioni**

Nonostante l'elevato numero di brevetti esistenti, nessuno di quelli elencati risulta idoneo a soddisfare quanto richiesto dal progetto di ricerca in oggetto.

Per quanto riguarda i sistemi "dual cured" questi prevedono l'utilizzo di sistemi di resina misti (epossidiche -poliesteri) incompatibili con i requisiti di progetto.

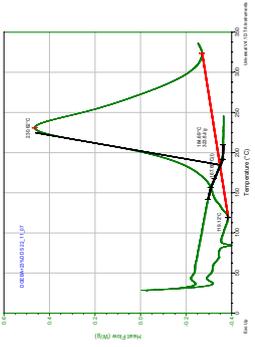
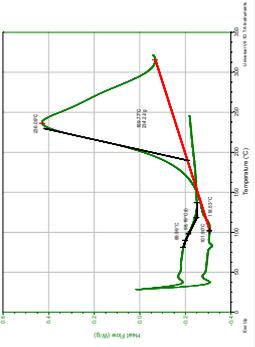
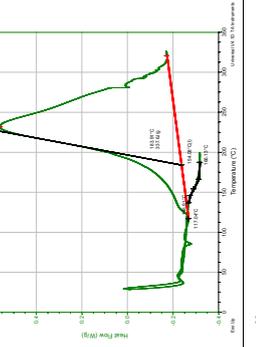
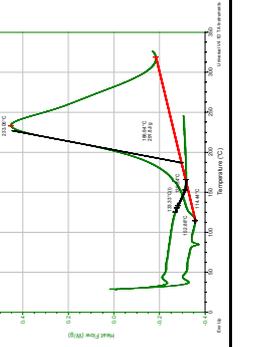
L'impiego di indurenti incapsulati, così come riportato nel caso del DDS menzionato nell'articolo SAMPE del 1990 [13], non garantisce la stabilità nel tempo.

APPENDICE B

Resina	I Aggiunta	Quantità miscela preparata	Data di preparazione	Procedura di preparazione	Condizioni di prova al DSC	T <sub>onset</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	ΔH [J/g]	Grafico
Epon 828	BF <sub>3</sub> -MEA	w/w							
		5		Omogenizzatore Ultra TURRAX T25	DSC2920				
		100 g			Equilibrate a 30°C				
					Rampa a 10°C/min da 30-350	90	184	480	
			22_11_07	Velocità: 2 t=10min Velocità: 0 t=10 min Velocità: 2 t=10 min	Equilibrate a 30°C Rampa a 10°C da 30-250°C				
			05_12_07	verifica mix dopo 12 gg		85	188	483	
			18_12_07	verifica mix dopo 24 gg		82	183	473	



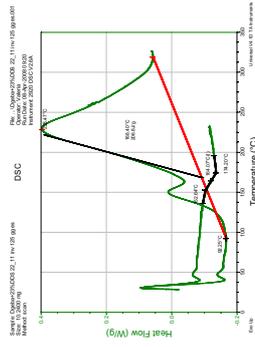
APPENDICE B: TABELLE RIASSUNTIVE STABILITA' SISTEMI ANALIZZATI

Resina	I Aggiunta	Quantità miscela preparata	Data di preparazione	Procedura di preparazione	Condizioni di prova al DSC	T <sub>onset</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	ΔH [J/g]	Grafico
Epon 828	DDS	w/w 23 100 g		Omogenizzatore Ultra TURRAX T25	DSC2920				
			22_11_07	Velocità: 2 t=10min Velocità: 0 t=10 min Velocità: 2 t=10 min	Equilibrato a 30°C Rampa a 10°C/min da 30-350 Equilibrato a 30°C Rampa a 10°C da 30-250°C	119	168	334	
			05_12_07 verifica mix dopo 12 gg			112	160	334	
			18_12_07 verifica mix dopo 24 gg			117	155	338	
			16_01_08 verifica mix dopo 55 gg			114	150	310	

APPENDICE B: TABELLE RIASSUNTIVE STABILITA' SISTEMI ANALIZZATI

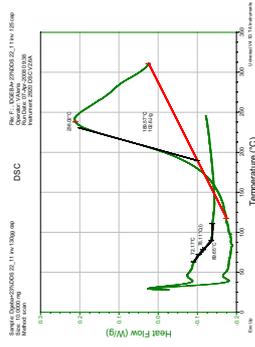
08\_04\_08  
 verifica mix  
 dopo 125 gg  
 essiccatore

110 164 307



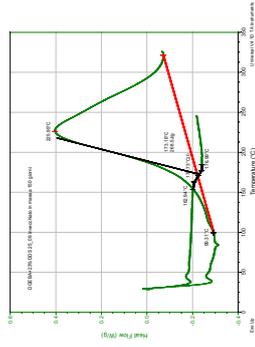
08\_04\_08  
 verifica mix  
 dopo 125gg  
 cappa

117 150 280



08\_07\_2008  
 verifica mix  
 dopo 190gg

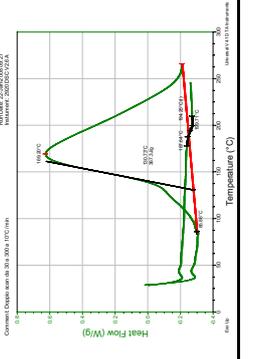
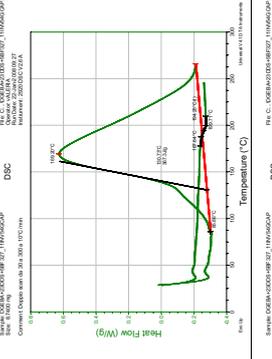
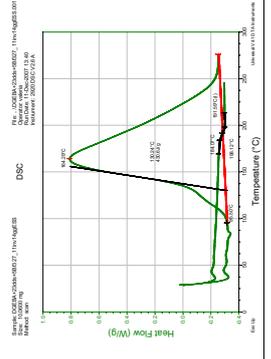
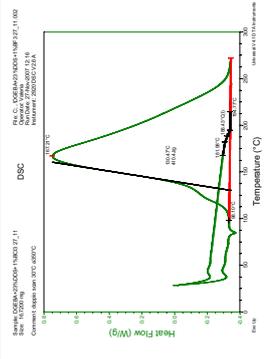
106 150 200



Valutazione della stabilità (shelf life) del sistema GEBA+23%DDS

# APPENDICE B: TABELLE RIASSUNTIVE STABILITA' SISTEMI ANALIZZATI

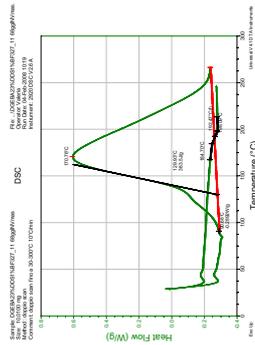
Aggiunta		w/w				Grafico		
Epon 828	DDS	23	Data di preparazione	Procedura di preparazione	Condizioni di prova al DSC	T <sub>onset</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	ΔH [J/g]
BF <sub>3</sub> -MEA	1	100 g		Omogenizzatore Ultra TURRAX T25	DSC2920			
			27_11_07	Velocità: 2 t=10min Velocità: 0 t=10 min Velocità: 2 t=10 min	Equilibrare a 30°C Rampa a 10°C/min da 30-350 Equilibrare a 30°C Rampa a 10°C da 30-250°C	98	195	420
			10_12_07 verifica mix dopo 15 gg			95	191	430
			18_12_08 verifica mix dopo 18 gg			86	194	370
			21_01_08 verifica mix dopo 54 gg			86	196	367



APPENDICE B: TABELLE RIASSUNTIVE STABILITA' SISTEMI ANALIZZATI

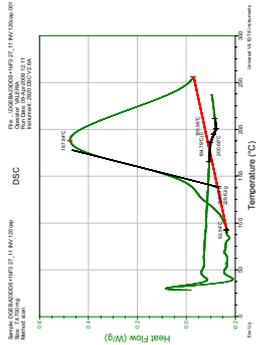
04\_02\_08  
 verifica mix  
 dopo 68 gg

90 192 363



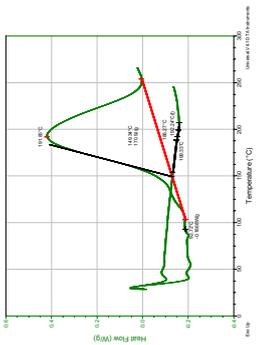
09\_04\_08  
 verifica mix  
 dopo 120  
 cappa

94 195 230



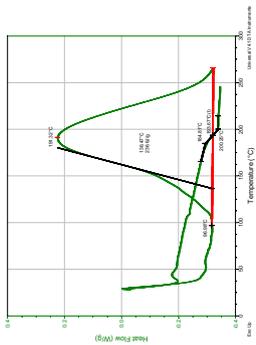
09\_04\_08  
 verifica mix  
 dopo 120  
 essiccatore

93 192 210



25\_06\_08  
 verifica mix  
 dopo 190  
 cappa

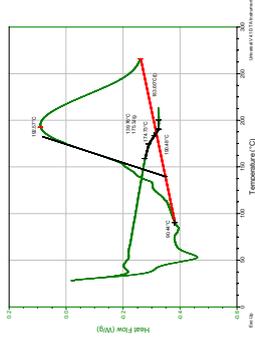
97 194 237



APPENDICE B: TABELLE RIASSUNTIVE STABILITA' SISTEMI ANALIZZATI

25\_06\_08  
 verifica mix  
 dopo 190  
 essiccatore

90 185 170



Valutazione della stabilità (shelf life) del sistema DGEBA+23%DDS+1%BF<sub>3</sub>-MEA

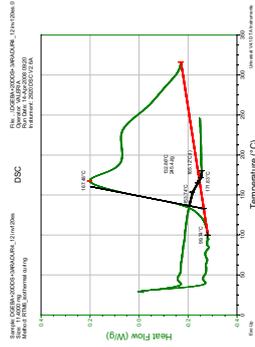
APPENDICE B: TABELLE RIASSUNTIVE STABILITA' SISTEMI ANALIZZATI

Resina	Aggiunta	w/w	Quantità miscela preparata	Data di preparazione	Procedura di preparazione	Condizioni di prova al DSC	T <sub>onset</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	ΔH [J/g]	Grafico
Epon 828	DDS	20	100 g		Omogenizzatore Ultra TURRAX T25	DSC2920				
ARADUR		3	100 g	04_12_07	Velocità: 2 t=10min Velocità: 0 t=10 min Velocità: 2 t=10 min	Equilibrato a 30°C Rampa a 10°C/min da 30-350 Equilibrato a 30°C Rampa a 10°C da 30-250°C	107	168	455	
				12_12_07 verifica mix dopo 8 gg			105	166	441	
				06_02_08 verifica mix dopo 60 gg cappa			102	165	450	

APPENDICE B: TABELLE RIASSUNTIVE STABILITA' SISTEMI ANALIZZATI

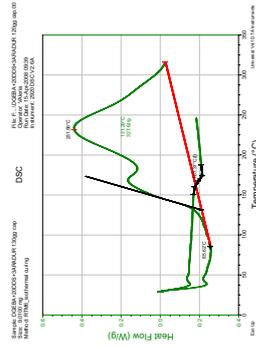
06\_02\_08  
verifica mix  
dopo 60 gg  
essiccatore

100 165 380



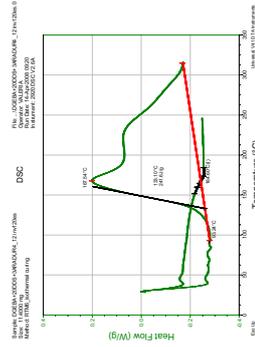
14\_04\_08  
verifica mix  
dopo 120 gg  
cappa

86 167 310



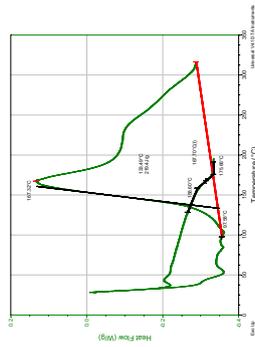
14\_04\_08  
verifica mix  
dopo 120 gg  
essiccatore

93 165 245



25\_06\_2008  
verifica mix  
dopo 190gg  
cappa

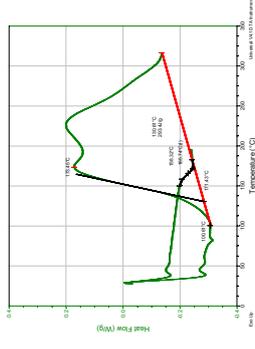
97 166 220



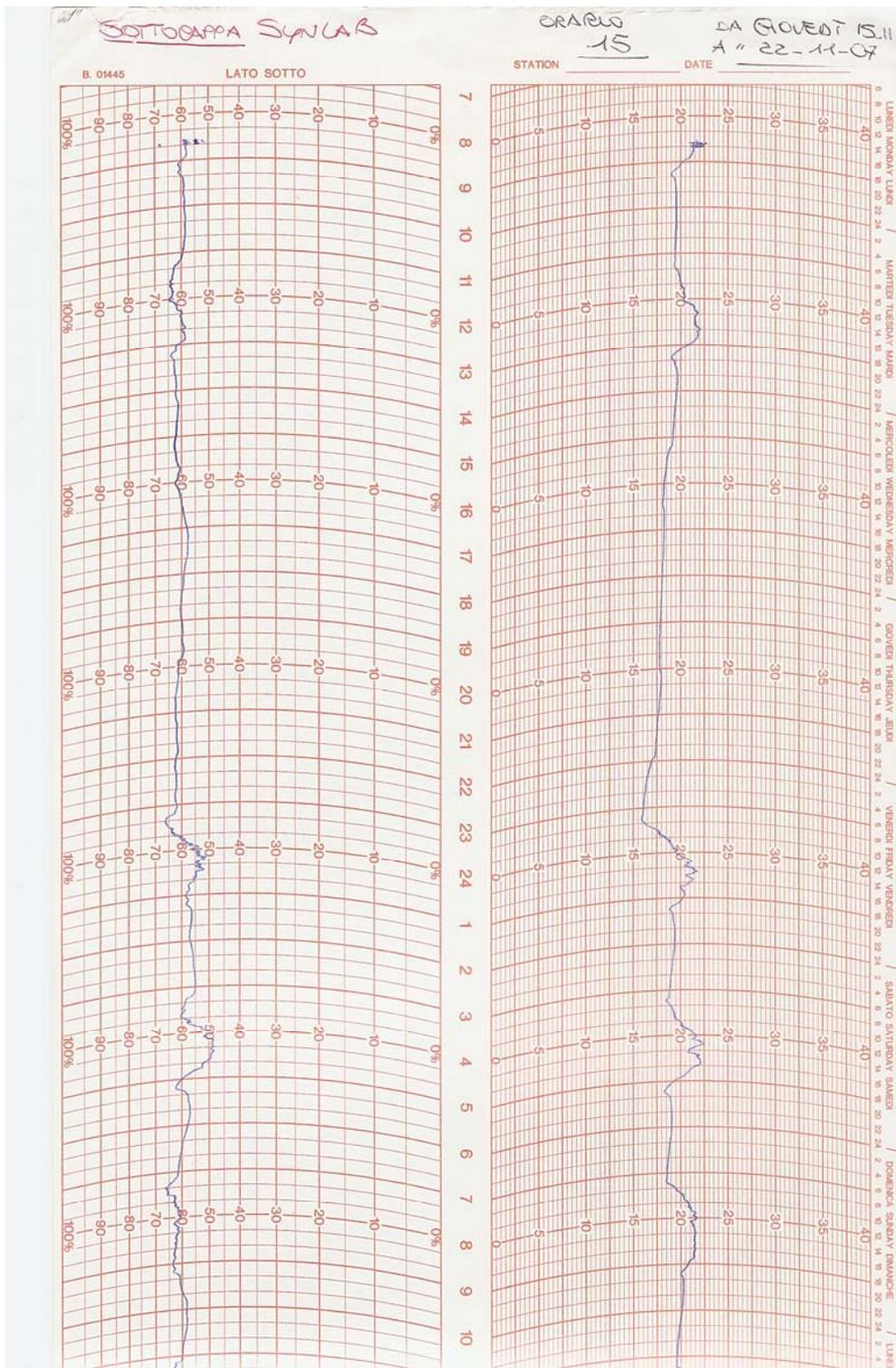
APPENDICE B: TABELLE RIASSUNTIVE STABILITA' SISTEMI ANALIZZATI

25\_06\_2008  
verifica mix  
dopo 190gg  
essiccatore

100 168 223

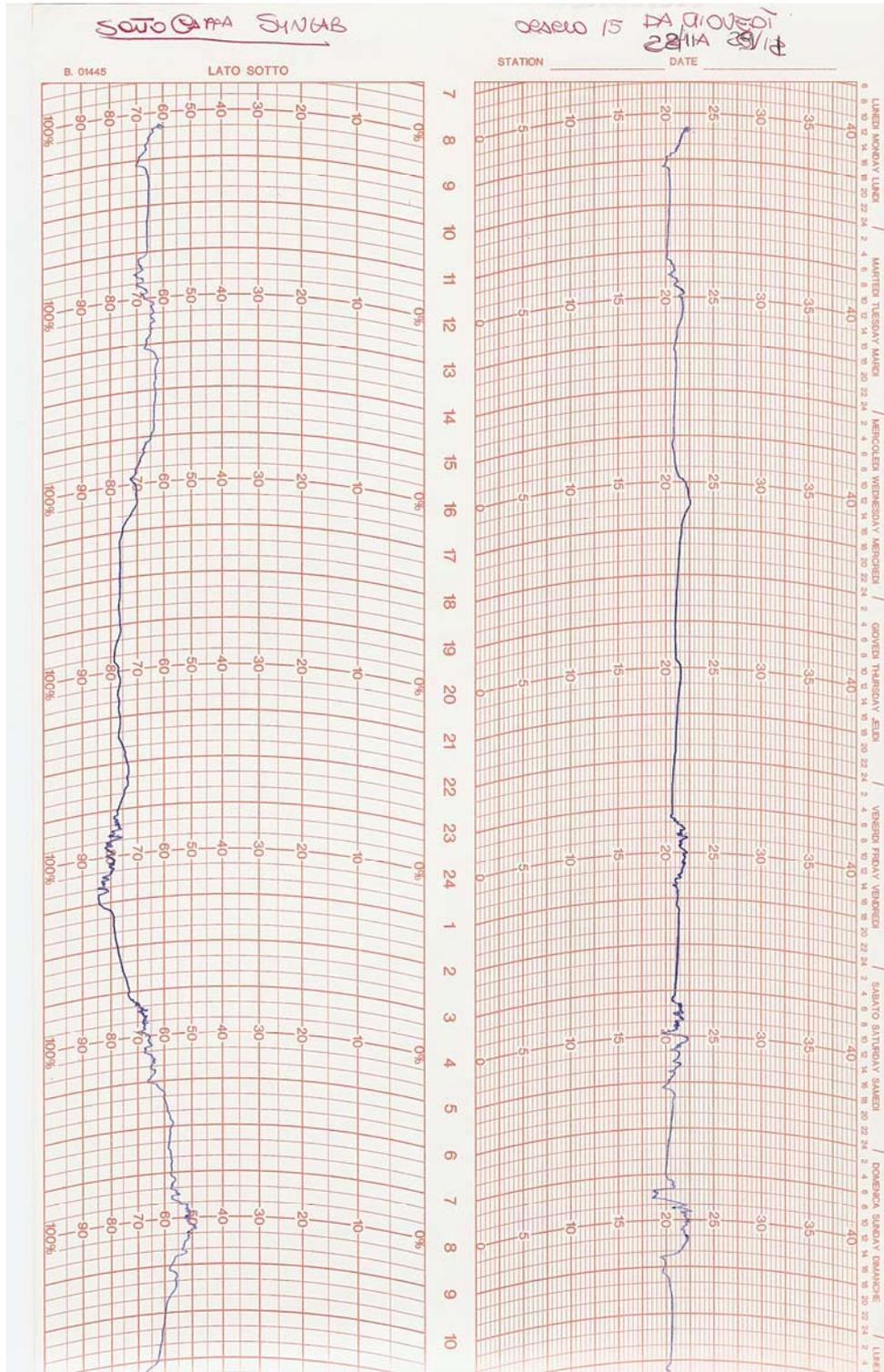


Valutazione della stabilità (shelf life) del sistema DGEBA+20%DDS+3%ARADUR



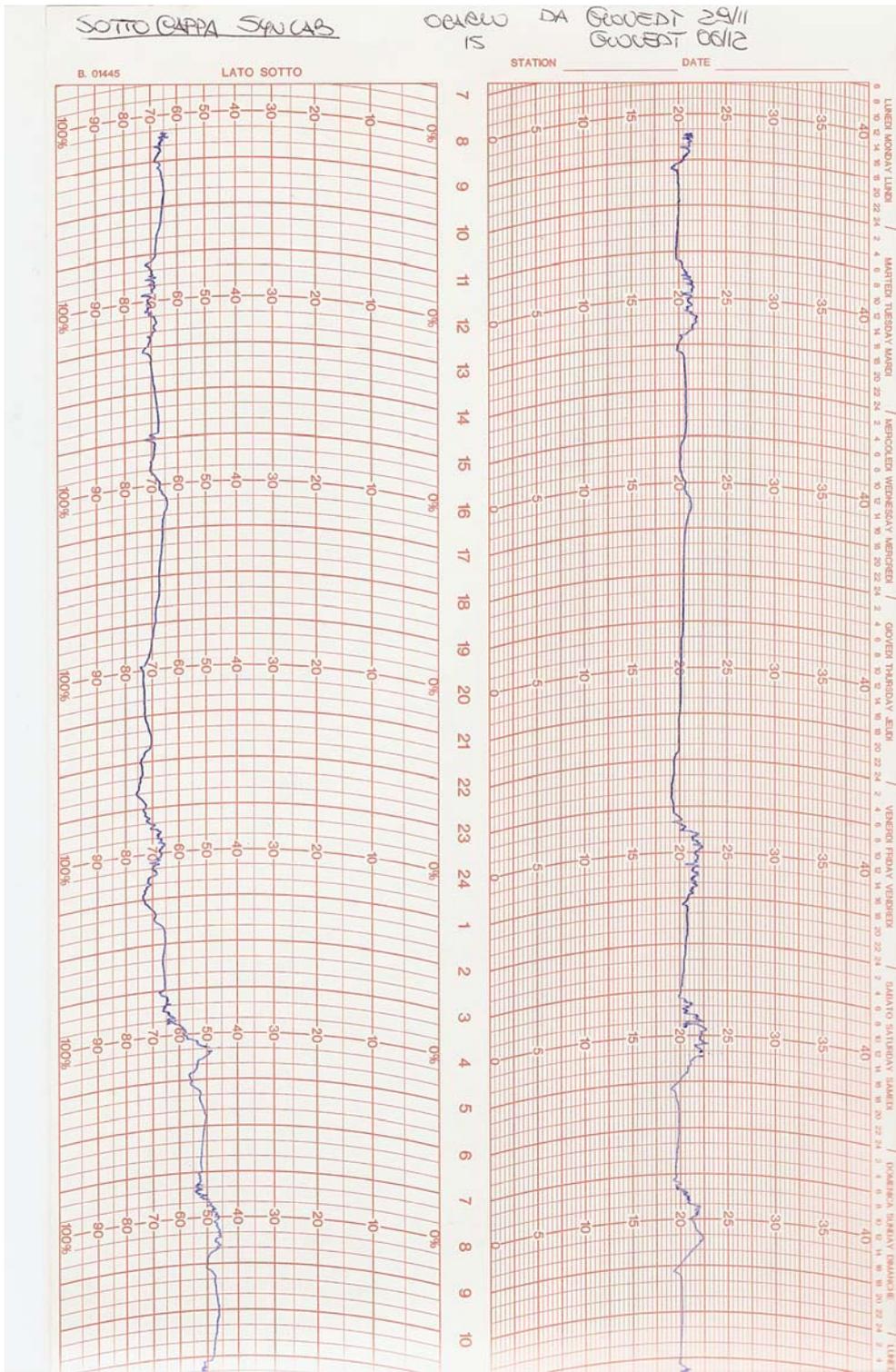
Termo-igrometro settimana 15-22 Novembre 2007

APPENDICE C: SCANSIONI DIAGRAMMI CONTROLLO TEMPERATURA-UMIDITA'



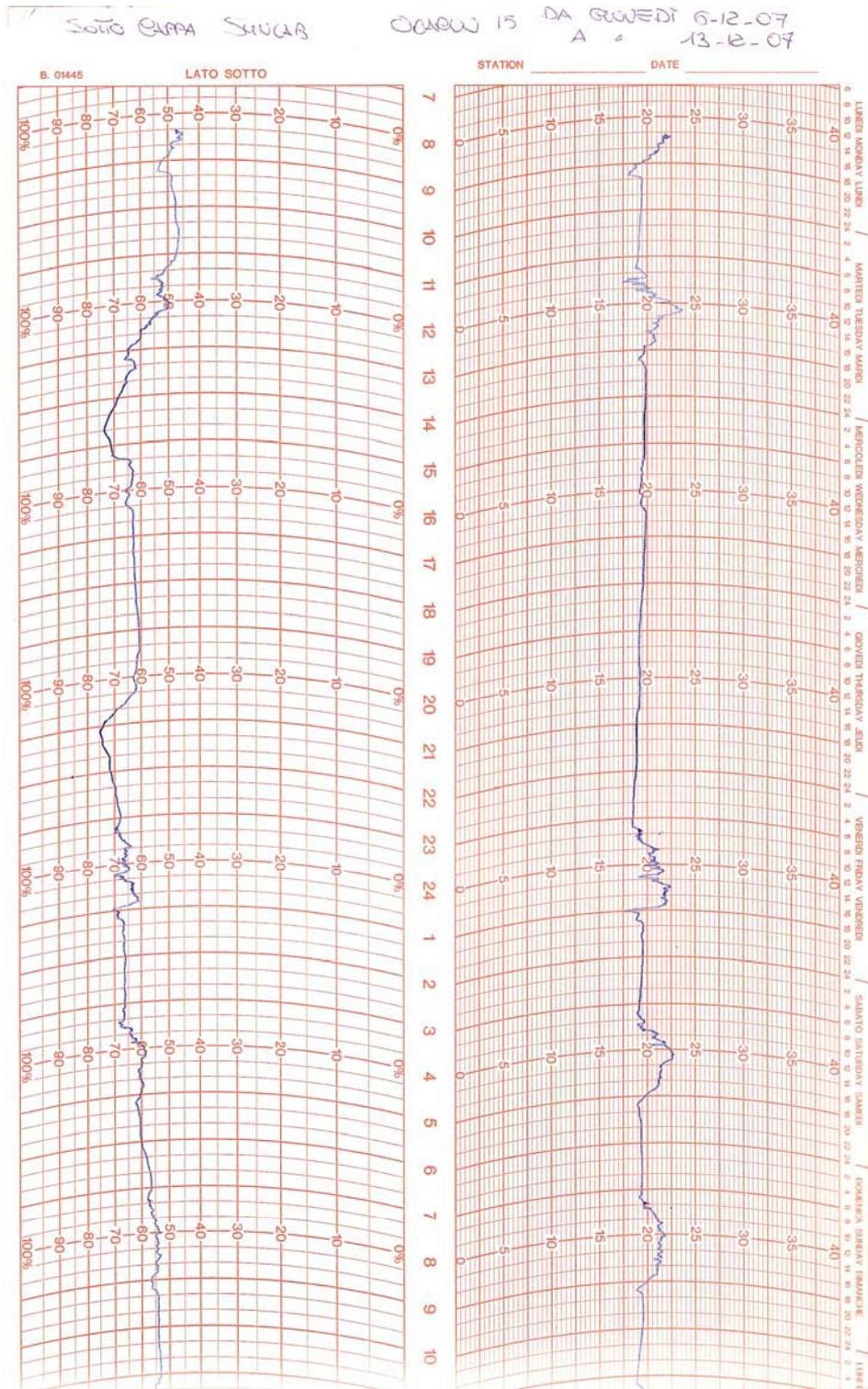
Termo-igrometro settimana 22-29 Novembre 2007

APPENDICE C: SCANSIONI DIAGRAMMI CONTROLLO TEMPERATURA-UMIDITA'



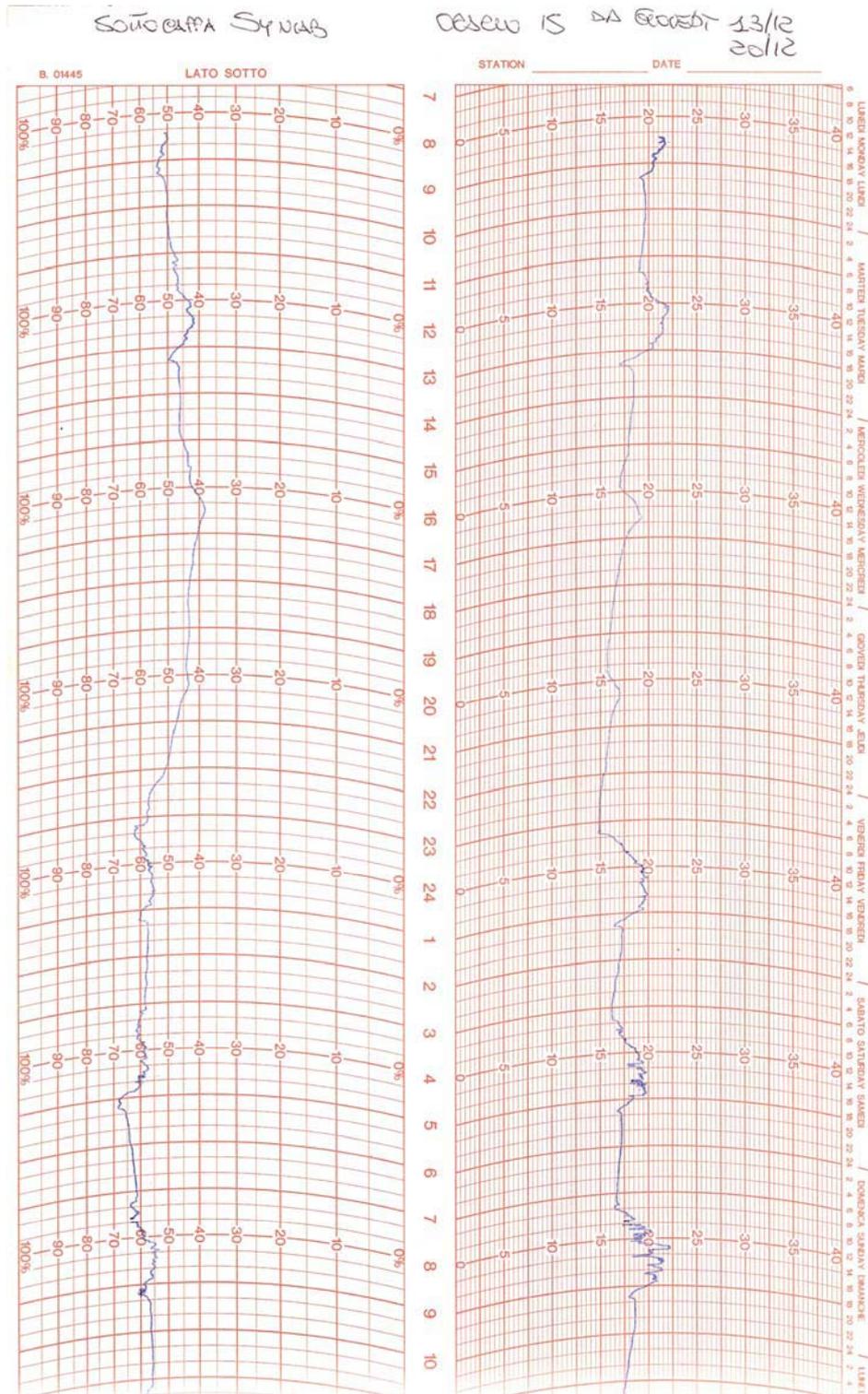
Termo-igrometro settimana 29 Novembre-06 Dicembre 2007

APPENDICE C: SCANSIONI DIAGRAMMI CONTROLLO TEMPERATURA-UMIDITA'



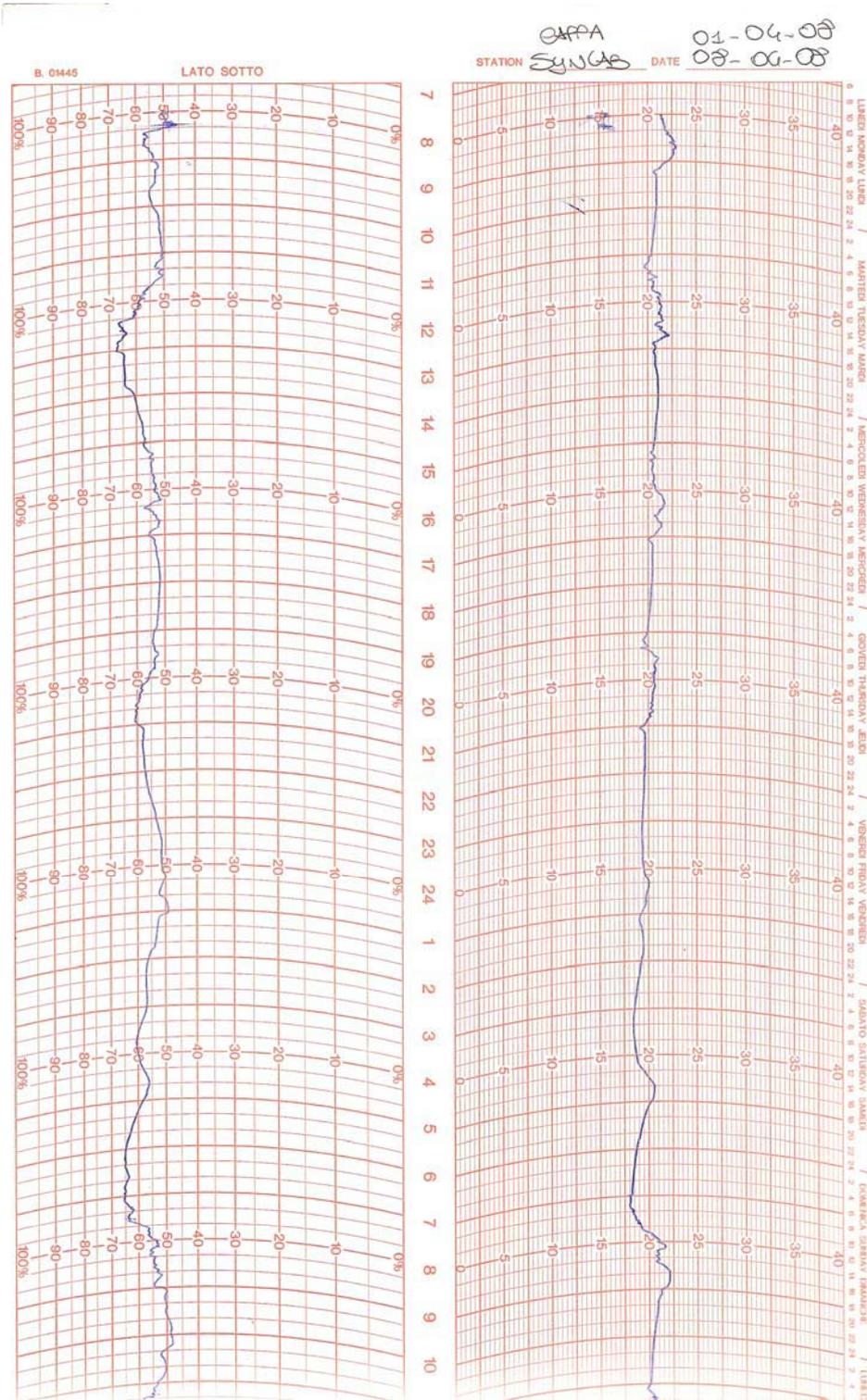
Termo-igrometro settimana 06-13 Dicembre 2007

APPENDICE C: SCANSIONI DIAGRAMMI CONTROLLO TEMPERATURA-UMIDITA'

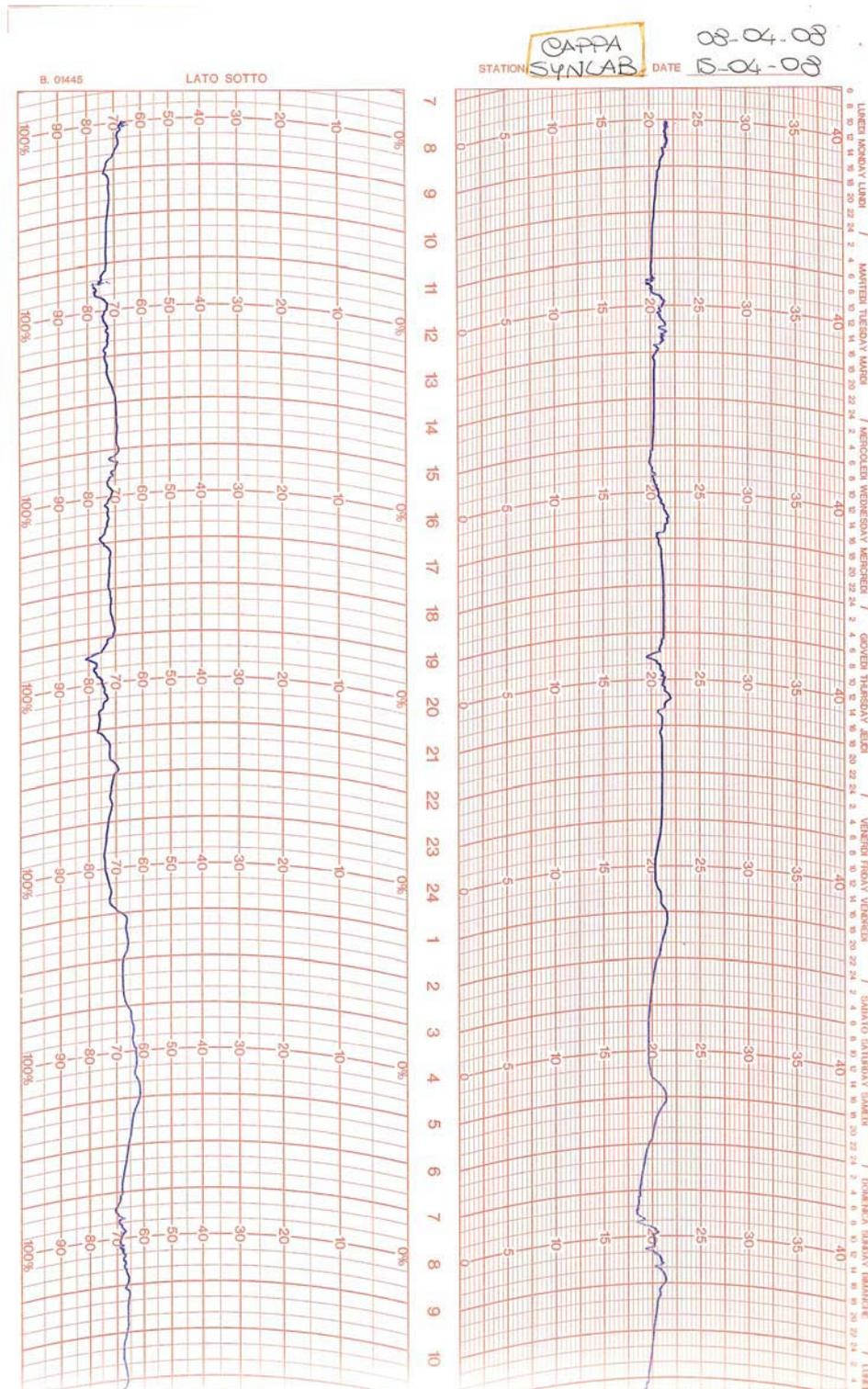


Termo-igrometro settimana 13-20 Dicembre 2007

APPENDICE C: SCANSIONI DIAGRAMMI CONTROLLO TEMPERATURA-UMIDITA'

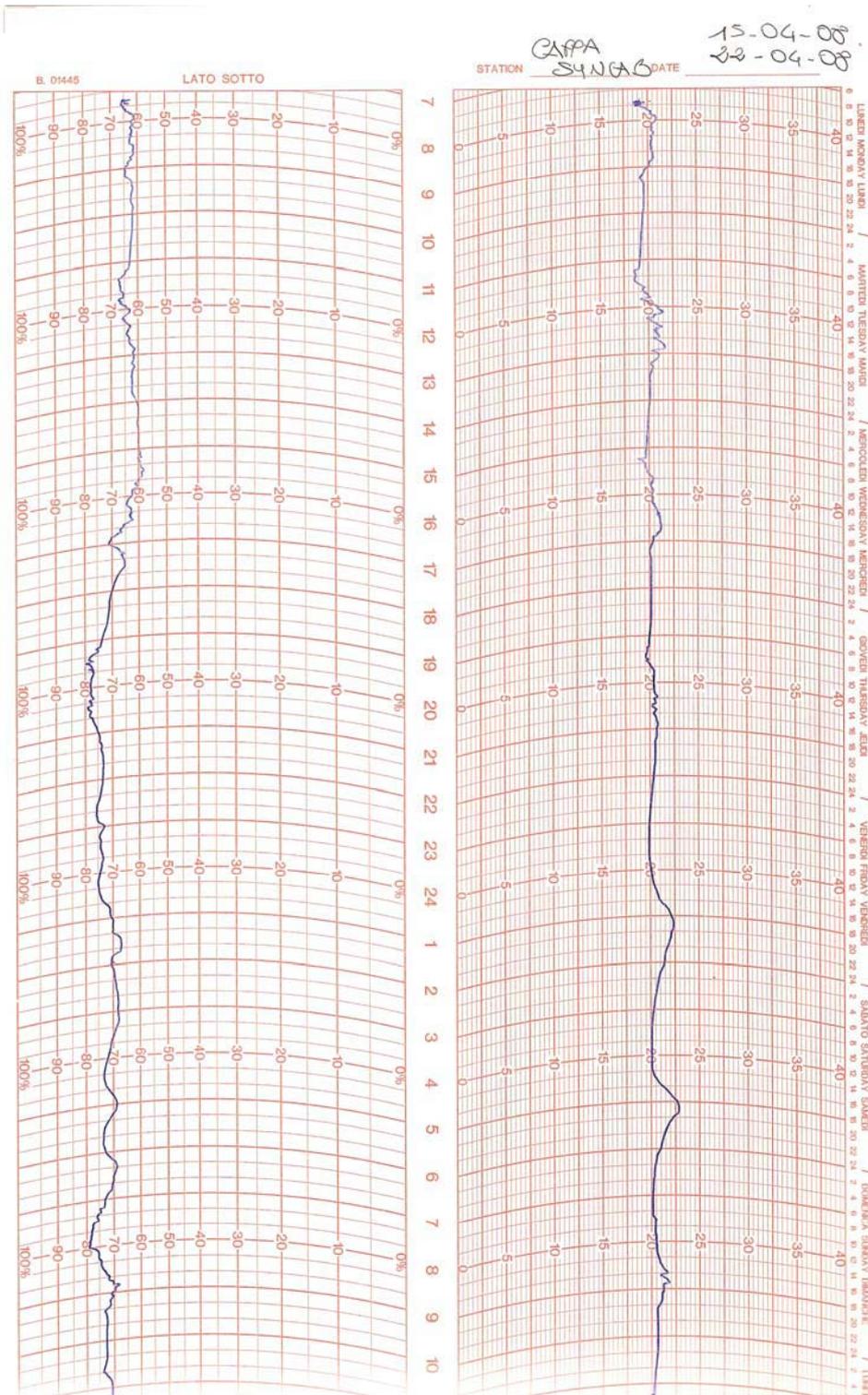


APPENDICE C: SCANSIONI DIAGRAMMI CONTROLLO TEMPERATURA-UMIDITA'

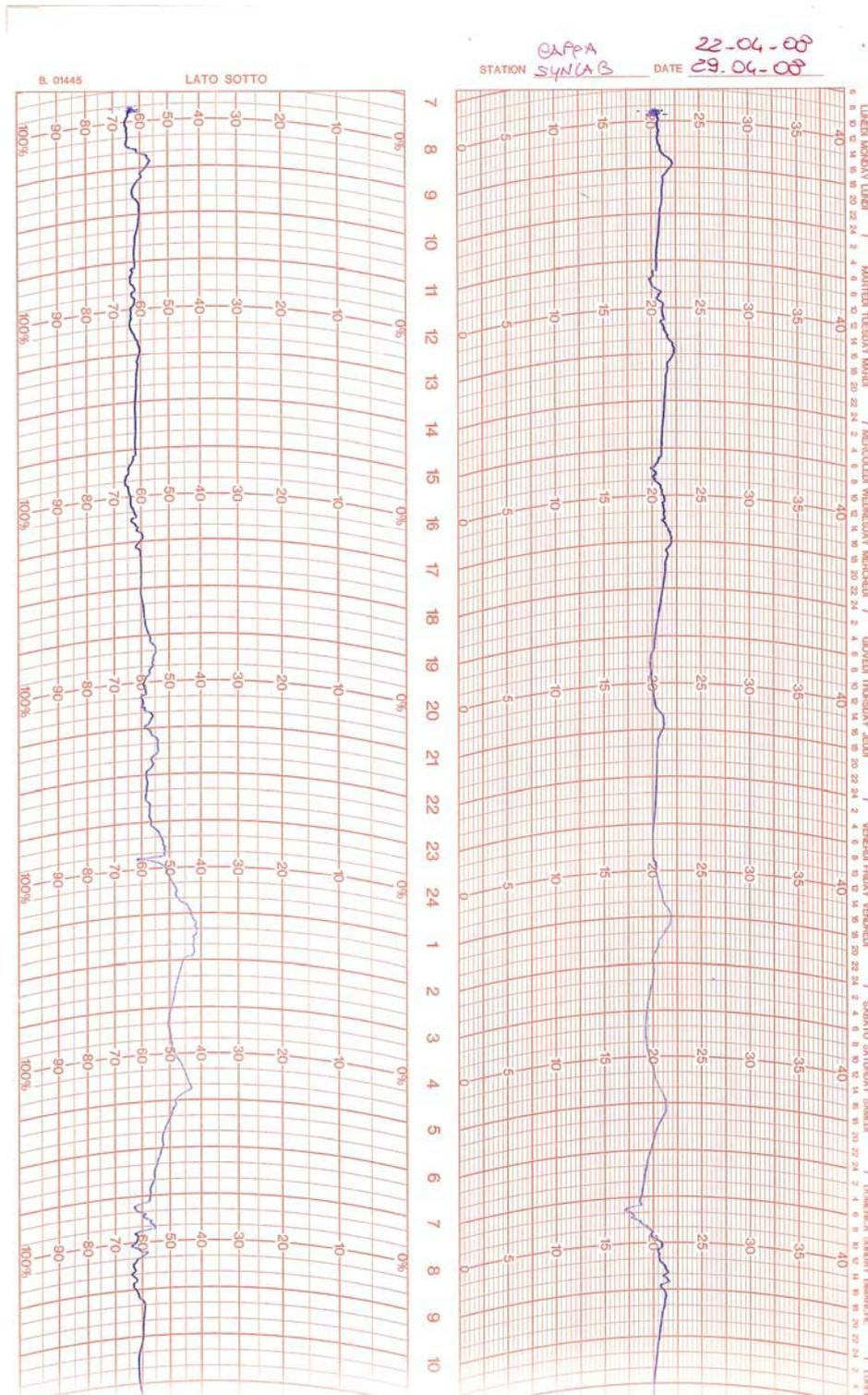


Termo-igrometro settimana 08-15 Aprile 2008

APPENDICE C: SCANSIONI DIAGRAMMI CONTROLLO TEMPERATURA-UMIDITA'



APPENDICE C: SCANSIONI DIAGRAMMI CONTROLLO TEMPERATURA-UMIDITA'



Termo-igrometro settimana 22-29 Aprile 2008

## Bibliografia

1. Clayton Hugget, C. E. Bartley, Mark M. Mills, *Solid Propellant Rockets*, Princeton U. Press (1960)
2. Stefano Cianfanelli, *Indurenti Modificate per Resine Epossidiche Destinate All'uso In compositi A Fibre Lunghe*, Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica, Università Degli Studi LA SAPIENZA di Roma, Anno Accademico 2001/2002
3. AVIO s.p.a., Colleferro (Roma), Materiale Aziendale
4. RDS Periodici, NEWTON - Con Vega, Italia entra in mercato vettori satelliti, 03/03/2003
5. AVIO s.p.a., Colleferro (Roma), Materiale Aziendale
6. "Epoxy Resin Curing Agents, Comparative Performance Properties," Henkel Technical Bulletin, 1998
7. H. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, 1967, pp. 5-4
8. "Epoxy Curing Agents and Diluents," Technical Bulletin 125-9613, Air Products, 1996
9. H. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, 1967, pp. 10-3-10-4
10. M. Goosey, M. Roth, T. Kainmuller, and W. Seiz, *Epoxy Resins and Their Formulation*, Plastics for Electronics, Academic Publishers, 1999, pag. 103
11. "Formulating with Dow Epoxy Resin," Technical Bulletin No. 296-346-1289, Dow Chemical, 1996, p. 23
12. "Dyhard Epoxy Resin Hardeners," Technical Bulletin D-8223 Trostberg, SKW
13. "Room temperature storable thermoset prepregs developed"; Turpin; Green; LAS Co. 35 SAMPE 1990.
14. P.G. Babayevski, J.K. Gillham, in *Journal of Applied Polymer and Science*, 17, 2067, 1972
15. G. Wisanrakkit, J.K. Gillham, in *Journal of Coatings Technology*, 62, 35, 1991

Studi calorimetrici:

16. MOON- KWANG UM, ISAAC M.DANIEL, BYUNG- SUN HWANG, “*A study of cure kinetics by the use of dynamic DSC*”, «COMPOSITE SCIENCE AND TECHNOLOGY», Vol. 62, pp. 29-40, October 2001;
17. G.VAN ASSCHE, A. VAN HEMERLIJCK, H.RAHIER, B. VAN MELE, “*Modulated DSC isothermal cure and vitrification of thermosetting system*”, «THERMOCHIMICA ACTA», Vol.268, pp.121-142, August 1995;
18. J.ZHOU, J.P.LUCAS, “*Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II variations of glass transition temperature* “, «POLYMER», Vol.40, pp.5513-5522, November 1998;
19. M.MERZLYAKOV, G.B. MCKENNA, S.L.SIMON, “*Cure induced and thermal stresses in a constrained epoxy resin*”, «COMPOSITES», Part A, Vol. 37, pp.585-591, May 2005;
20. G.VAN ASSCHE, A. VAN HEMERLIJCK, H.RAHIER, B. VAN MELE, “*MDSC cure vitrification and devitrification of thermosetting system*”, « THERMOCHIMICA ACTA », Vol 304/305, pp.317-334, April 1997;
21. G.VAN ASSCHE, A. VAN HEMERLIJCK, H.RAHIER, B. VAN MELE, “*Modulated DSC non isothermal cure vitrification and devitrification of thermosetting systems*”, « THERMOCHIMICA ACTA », Vol.286, pp. 209-224, April 1996;

Resine epossidiche:

22. WHAN GUN KIM, JUN YOUNG LEE, “*Contributions of the network structure to the cure kinetics of epoxy resin systems according to the change of hardeners*”, «POLYMER», Vol. 43, pp.5713-5722, July 2002;
23. H.J.FLAMMERSHEIM, “*Kinetics and mechanism of the epoxide - amine polyaddition*”, « THERMOCHIMICA ACTA », Vol. 310, pp.0153-159, May 1997;
24. SENES PAZ-ABUIN, M. PAZOS PELLIN, M.PAZ- PAZOS, A. LOPEZ-QUINTELA, “*Influence of the reactivity of amine hydrogens and the evaporation of monomers on the cure kinetics of epoxy-amine: kinetic questions*”, «POLYMER», Vol. 38, pp.3795-3804, October 1996;
25. PREETI JAIN, VEENA CHOUHARY, I.K.VARMA, “*Thermal characterization of DGEBA phosphorus containing amines*”, «JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE», Vol. 81, pp.390-395, September 2001;
26. M.GHAEMY, “*The Polymerization mechanism and kinetics of DGEBA with BF<sub>3</sub>- EDA*”, «POLYMER», Vol. 34, pp.1151-1156, June 1997;
27. M.AKATSUKA & CO., “*Influence of inorganic fillers on curing reaction of epoxy resins initiated with a boron trifluoride amine complex*”, «POLYMER», Vol. 42, pp.3003-3007, September 2001;
28. D.LAHLALI, M.NAFFAKH, M.DUMON, “*Cure kinetics and Modeling of an epoxy resin cross-linked in the presence of two different diamine hardeners*”, «POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE», pp. 1581-1589, 2005;

29. K.P.PANG, J.K.GILLHAM, “*Competition between Cure and thermal degradation in a High  $T_g$  epoxy System: Effect of time and temperature of Isothermal Cure on the Glass transition temperature*”, «JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE», Vol.39, pp.909-993, 1990;
30. K. MIMURA, H.ITO, “*Characteristics of epoxy resin cured with in situ polymerized curing agent*”, «POLYMER», Vol. 43, pp.7559-7566, August 2002;
31. C.P. BUCKLEY, J.HARDING, J.P. HOU, C. RUIZ, A.TROJANOWSKI, “*Deformation of thermosetting resins at impact rates of strain. Part I: Experimental study*”, «JOURNAL OF THE MECHANICS AND PHISICS OF SOLIDS», Vol.49, pp.1517-1538, 2001;
32. SILVIA G. PROLONGO, GILBERTO DEL ROSARIO, ALEJANDRO URENA, “*Comparative study on the adesive properties of different epoxy resins*”, «ADHESION & ADHESIVES», Vol. 26, pp. 125-132, 2006;
33. CHUN SHAN WANG, CHING HSUAN LIN, “*Properties and Curing Kinetics of Diglycidyl Ether of Bisphenol A cured with phosphorus-containing Diamine*”, «JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE», Vol.74, pp.1635-1645, 1999;
34. INDRA K. VARMA, “*Effect of structure on thermal behaviour of phosphorus containing addition polyimides and epoxy resins*”, «MAT RES INNOVAT», Vol.4, pp.306-310, 2001;
35. R. MEZZENGA, S.A.PAGE, J.A.E. MANSON, “*Enthalpy, Entropic and Square Gradient Contributions to the Surface Energetics of Amine – Cured*

- Epoxy Systems*”, «JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE», Vol.250, pp.121-127, 2002;
36. P.VELAZQUEZ, A.GONZALEZ-ALVAREZ, V.M.GONZALEZ-ROMERO, M. ARELLANO, “*Rheological monitoring of curing reaction of an epoxy system: effect of heating rate*”, «POLYMER BULLETIN », Vol.43, pp.519-526, 2000;
37. I.E.DELL’ERBA, R.J.J.WILLIAMS, “*Homopolymerization of Epoxy Monomers Initiated by 4-(Dimethylamino)pyridine*”, «POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE », pp.351-359, 2006;

Resine epossidiche/policarbonato:

38. MING-SHIU LI, CHEN-CHI M. MA, MIAW- LING LIN, MING-SHIU LU, JYH-LUEN CHEN, FENG CHIC CHANG, “*The mechanism and model reactions of epoxy – polycarbonate blends cured with aliphatic amine*”, «POLYMER», Vol. 38, pp.845-853, 1997;
39. MING-SHIU LI, CHEN-CHI M. MA, MING- SHIU LU, MIAW- LING LIN, JYH-LUEN CHEN, FENG CHIC CHANG, “*The mechanism and model reactions of epoxy – polycarbonate blends cured with aromatic amine*”, «POLYMER», Vol. 38, pp.855-863, 1997;

Cinetiche di cura :

40. LEUAN T. SMITH, “*The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines*”, «POLYMER», Vol. 2, pp.95-109, 1961;

41. A. APICELLA, C.A. BERETTA, M.A.CASTIGLIONE-MORELLI, E.MARTUSCELLI, L.NICOLAIS, M.R. NOBILE, “*Quality control of the cure process of thermosetting resins by means of differential scanning calorimetry*”, «JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS», Vol.30, pp.1349-1357, 1985;
42. B.A. ROZENBERG, “*Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines*”, «ADVANCES IN POLYMER SCIENCE», Vol.75, pp.113-165, 1986;
43. G. WISANRAKKIT, J.K. GILLHAM, J.B.ENNS, “*The Glass Transition Temperature ( $T_g$ ) as a parameter for monitoring the cure of Amine/Epoxy System at constant heating rates*”, «JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE», Vol.41, pp.1895-1912, 1990;
44. CHARLES D. WINGARD, CHARLES L. BEATTY, “*Crosslinking of an Epoxy with a mixed amine as a function of stoichiometry. I Cure kinetics via dynamic mechanical spectroscopy*”, «JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE», Vol.40, pp.1981-2005, 1990;
45. S.L.SIMON, J.K. GILLHAM, “*Thermosetting cure diagrams: calculation and application*”, «JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE», Vol.53, pp.709-727, 1994;
46. P.VELAZQUEZ, A.GONZALEZ, ALVAREZ, V.M.GONZALEZ, ROMERO, M.ARELLANO, “*Rheological monitoring of curing reaction of an epoxy system: effect of reating rate*”, « POLYMER BULLETIN», Vol.43, pp.519-526, 2000;