



UNIMORE

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA

Dipartimento di Ingegneria “Enzo Ferrari”

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

CARATTERIZZAZIONE AVANZATA DI SISTEMI EPOSSIDICI E LAMINATI IN FIBRA DI CARBONIO

Relatore:

Prof. Paolo Pozzi

Candidata:

Maria Paola Martino

Matricola 196823

Anno Accademico 2025/2026

Indice

Introduzione e finalità della tesi	1
Capitolo 1: Materiali compositi e laminati	3
1.1 Introduzione.....	3
1.2 I polimeri fibrorinforzati (FRP).....	4
1.3 Architettura del laminato.....	4
1.4 Matrice.....	6
1.4.1 Matrice polimerica	6
1.5 Fibra	8
1.5.1 Fibre di vetro.....	9
1.5.2 Fibre di carbonio.....	10
1.5.3 Fibre aramidiche	11
1.6 Processi produttivi	12
1.6.1 Laminazione manuale.....	13
1.6.2 Stampaggio sottovuoto	16
1.6.3 Cura in autoclave	17
1.6.4 Filament winding	19
1.6.5 Stampaggio a compressione.....	20
1.6.6 Stampaggio a trasferimento di resina (RTM)	21
1.6.7 Pultrusione.....	23
1.7 Applicazioni	24
Capitolo 2: Resina epossidica	27
2.1 Introduzione.....	27
2.2 Chimica delle resine epossidiche	28
2.2.1 Componente A.....	30

2.2.2	Componente B.....	32
2.3	Proprietà e Applicazioni.....	34
2.3.1	Criticità nelle applicazioni strutturali.....	35
Capitolo 3: Materiali e Metodi adoperati		37
3.1	Resina usata nella sperimentazione	37
3.2	Fibra utilizzata nella sperimentazione	39
3.3	Metodi adoperati.....	40
3.3.1	DSC.....	40
3.3.2	DTA.....	44
3.3.3	TMA.....	46
3.3.4	FTIR.....	48
Capitolo 4: Preparativa e Analisi dei provini		52
4.1	Preparazione dei provini in resina epossidica.....	52
4.1.1	Ambiente	54
4.2	Preparazione dei laminati	57
4.2.1	Ambiente	59
Capitolo 5: Caratterizzazione e risultati.....		61
5.1	DSC.....	61
5.1.1	Analisi calorimetrica sui campioni di resina	63
5.1.2	Analisi calorimetrica sui laminati.....	73
5.2	STA	75
5.3	TMA.....	78
5.4	FTIR.....	81
5.4.1	FTIR sui provini di resina epossidica	81
5.4.2	FTIR sui laminati.....	83

Conclusioni	87
Bibliografia	90

Introduzione e finalità della tesi

Attualmente, l'impiego dei materiali compositi nei diversi settori ingegneristici registra una costante crescita. Il connubio ottimale tra resistenza meccanica, rigidità e leggerezza, conferisce a questi materiali proprietà strutturali spesso superiori a quelle dei materiali metallici tradizionali.

Il presente elaborato pone l'attenzione sui materiali polimerici fibrorinforzati (FRP) e in particolar modo quelli che adoperano le resine epossidiche come matrice e le fibre di carbonio come materiale di rinforzo. Negli ultimi decenni tali materiali hanno ridefinito i paradigmi progettuali nei settori ingegneristici ad alte prestazioni, quali l'aerospaziale e l'automotive. Le eccellenti proprietà specifiche, come verrà esaminato nel Capitolo 1, e il loro consolidato successo ne hanno determinato la progressiva preferenza rispetto ai metalli convenzionali. Questo scenario si sta estendendo con vigore anche nell'ingegneria civile, dove i compositi, tra le varie applicazioni, vengono adottati sia per interventi di rinforzo strutturale e risanamento di strutture interne e/o esterne esistenti, sia per la manifattura di componenti di nuova concezione. Il motivo principale è legato all'elevata resistenza alla fatica e alla corrosione, buoni rapporti costi-prestazioni, estrema leggerezza e importante versatilità applicativa. La resina epossidica, infatti, grazie alle sue proprietà chimiche, fisiche e meccaniche, come verrà approfondito dettagliatamente nel Capitolo 2, viene utilizzata come legante su diversi substrati, ad esempio il calcestruzzo. Questa applicazione in particolare ha suscitato l'interesse di molti scienziati, spingendoli ad esaminare i fattori critici che potessero incrinare la durabilità dell'adesione. Di fatto, quando adoperati in ambito edile, tali materiali si trovano ad essere esposti ad ambienti critici, potenzialmente aggressivi, che provocano una riduzione delle prestazioni, influenzando la loro durata nel lungo termine. I principali fattori degradativi possono essere causati dall'azione combinata di temperatura, umidità, radiazioni UV, che possono provocare fenomeni di degrado fisico idrotermico, ma anche cambiamenti permanenti visivi, come la decolorazione. Il presente lavoro di tesi sperimentale si colloca in questo contesto, con lo scopo di valutare l'impatto dei parametri igrotermici, nello specifico temperatura e umidità, sul processo di reticolazione e sulle proprietà chimico-fisiche e meccaniche di sistemi epossidici puri e laminati in fibra di carbonio. Per quanto riguarda le resine pure, inoltre, sono state realizzate modulando la quantità di materiale secondo rapporti definiti, per comprendere anche l'impatto delle caratteristiche geometriche sulla reticolazione, oltre l'influenza degli agenti esterni. Questo ha

permesso di valutare il cosiddetto effetto massa e la conseguente variazione degli spessori, che all'interno del processo di polimerizzazione svolgono un ruolo cruciale nell'alterare la resistenza al degrado.

La fase pratica ha visto la produzione di resine epossidiche pure e laminati in fibra di carbonio realizzati con la medesima resina. I materiali utilizzati sono stati forniti dalla casa produttrice Fibre Net Spa, e consistono nella resina FB-RC01, di cui si è utilizzata la versione invernale, e la fibra di carbonio BETONTEX FB-GV420U-HM. La produzione ha visto l'utilizzo della strumentazione disponibile nei laboratori presso l'edificio MO26 del Dipartimento di Ingegneria "Enzo Ferrari".

Tutti i provini di resina e laminati sono stati sottoposti ad un ciclo di cura di 24 ore all'interno di una camera climatica, dove sono state combinate 3 condizioni di temperature (10 °C, 25 °C e 35 °C) e 3 percentuali di umidità (50%, 75% e 90%), al fine di ricreare possibili situazioni reali di applicazione. La fase successiva è stata dedicata a uno screening analitico approfondito effettuato adoperando gli strumenti presenti sia all'interno del DIF che al Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti (CIGS). L'analisi termica ha visto dapprima l'utilizzo della Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC), che ha permesso di individuare la temperatura di transizione vetrosa di ogni campione. È stata successivamente utilizzata la tecnica TG/DTA che è una tecnica di prova simultanea, che tramite la combinazione dell'analisi termogravimetrica e della DTA, ha consentito la valutazione contemporanea della variazione della massa del campione e dei flussi di calore a seguito di un programma di riscaldamento controllato, riuscendo a individuare la stabilità termica del materiale e la capacità di resistenza alla degradazione termiche, la quale era impossibile da predire con la DSC. È stata inoltre valutata tramite la TMA la variazione dimensionale per i laminati in fibra di carbonio; tale tecnica ha consentito la valutazione della dilatazione del materiale a seconda delle condizioni di cura, la Tg e di conseguenza anche il grado di rammollimento. Infine, è stata anche condotta un'analisi chimica tramite la Spettrometria a infrarossi. Infatti, i laminati sottoposti ad una umidità pari al 90% a seguito della reticolazione in camera climatica hanno riscontrato un aspetto biancastro, e 'appiccicoso', sintomo di una possibile reticolazione incompleta.

Capitolo 1: Materiali compositi e laminati

Il presente capitolo approfondisce a livello teorico il campo dei materiali compositi con particolare attenzione sui compositi polimerici fibrorinforzati (FRP), che verranno usati nella parte sperimentale della tesi, esaminando le varie tipologie di matrici e fibre che possono essere utilizzate. Verranno, inoltre, illustrati i principali metodi di produzione e gli ambiti in cui questi materiali vengono maggiormente impiegati.

1.1 Introduzione

I compositi sono materiali sempre esistiti, fin dall'antichità; nell'antico Egitto, per esempio, i mattoni venivano realizzati miscelando fango e paglia. Anche in natura esistono numerosi compositi: l'osso è costituito da cristalli di apatite e fibre di collagene che impartiscono rispettivamente resistenza e leggerezza, o ancora il legno, composto da fibre di cellulosa immerse in una matrice di lignina ed emicellulosa. In edilizia sono molteplici gli esempi di materiali compositi, primo fra tutti il calcestruzzo, che si ottiene da una miscela di acqua, sabbia e ghiaia inserita in una matrice di cemento.

Nel corso degli anni, pertanto, si è sviluppata l'esigenza di avere prodotti estremamente performanti, resistenti, mantenendo un peso ridotto. In modo particolare, negli anni '60 si è osservata una richiesta sempre più frequente di materiali che avessero al contempo robustezza e leggerezza, per poter essere adoperati anche in ambito militare, aeronautico, automobilistico, dove la riduzione del peso è requisito fondamentale per garantire elevate prestazioni mantenendo dei costi contenuti. Nessun materiale ingegneristico tradizionale era in grado di soddisfare tali esigenze; perciò, l'evoluzione tecnologica, guidata da fattori scientifici e ingegneristici volti a superare questi limiti intrinseci dei materiali monofasici tradizionali, ha permesso lo sviluppo del concetto di composito, che integra materiali di diversa composizione per combinare le proprietà dei singoli, implementando le prestazioni finali.

Pertanto, è possibile definire un materiale composito come un materiale eterogeneo, ottenuto combinando due o più macro-costituenti insolubili l'uno nell'altro, differenti per forma e composizione chimica. Quello che si ottiene è un materiale costituito da fasi distinte con un'interfaccia di separazione, che presenta proprietà meccaniche, chimiche, fisiche non raggiungibili considerando singolarmente i costituenti.

Esistono varie tipologie di materiali compositi, i composti a matrice ceramica, polimerica, metallica, o anche compositi ibridi, ma per la trattazione di questa tesi l'attenzione verrà posta sui compositi fibrorinforzati a matrice polimerica (FRP).

1.2 I polimeri fibrorinforzati (FRP)

I laminati sono materiali compositi che si realizzano sovrapponendo strati sottili di materiali differenti al fine di ottenere un composto dalle alte prestazioni, che combina proprietà meccaniche e fisiche inarrivabili qualora i costituenti dei vari strati venissero impiegati singolarmente.

Nello specifico, i polimeri fibrorinforzati (FRP), sono una classe di materiali la cui domanda è in costante crescita, per applicazioni industriali, strutturali e nell'ingegneria civile. Sono costituiti da fibre ad alta resistenza inglobate in una matrice polimerica; quest'ultima ha il compito di mantenere la posizione delle fibre, sostenere il carico e agire come mezzo per trasferire le sollecitazioni alle fibre stesse. Possono essere inseriti riempitivi o agenti di accoppiamento, applicati direttamente sulle fibre, per garantire una migliore bagnabilità, quindi incrementare l'adesione all'interfaccia fibra-matrice.

1.3 Architettura del laminato

Le proprietà di un FRP dipendono fondamentalmente dall'orientazione delle fibre, dalla sequenza di impilamento, ma anche dalla tipologia stessa di fibra utilizzata. Si possono utilizzare fibre continue o discontinue; nel primo caso le fibre possono essere disposte tramite un'orientazione unidirezionale, ovvero tutte le fibre in un'unica direzione, tramite un'orientazione bidirezionale, cioè con le fibre ordinate ortogonalmente le une alle altre, oppure tramite un'orientazione multidirezionale. Optando per un'orientazione unidirezionale delle fibre, la direzione longitudinale della fibra registrerà una resistenza e un modulo elastico maggiore, mentre nella direzione trasversale tali valori saranno molto più bassi. Invece, nel caso di fibre discontinue, queste possono essere disposte con orientazione unidirezionale o casuale. Utilizzando tale tipologia di fibre, i laminati che si ottengono posseggono valori di resistenza e modulo inferiore rispetto ai compositi rinforzati con fibre continue. Per questo motivo nella realizzazione di FRP con matrice epossidica, si predilige l'utilizzo di fibre continue.

Nonostante le proprietà meccaniche e anche quelle termiche, come conducibilità termica, coefficiente di espansione termica, siano inferiori rispetto a quelle misurate nella direzione longitudinale, sono comunque più vantaggiose se si considerano i metalli strutturali tradizionalmente utilizzati.

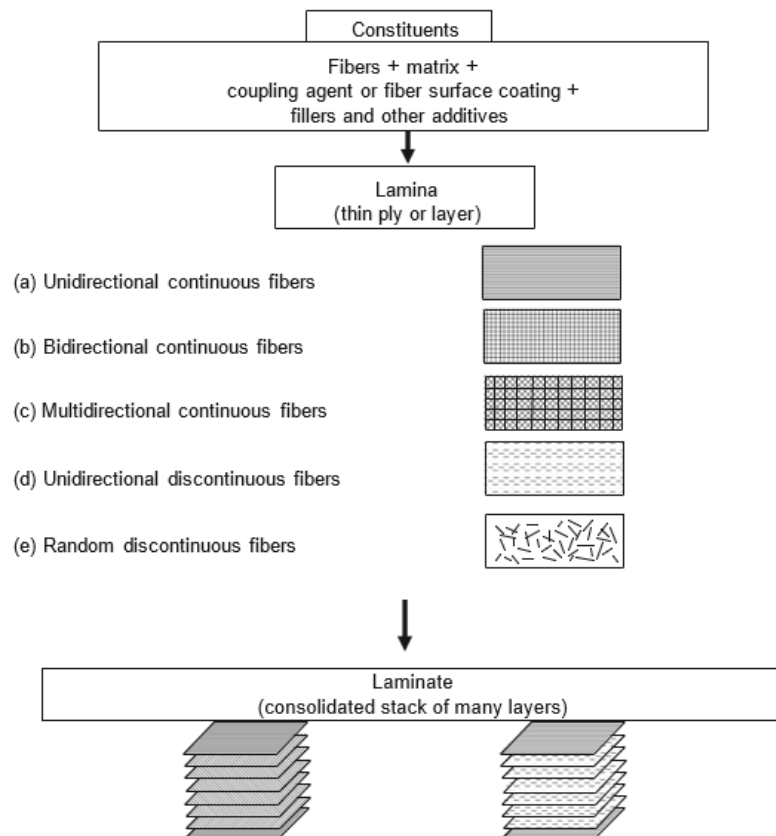


Figura 1.1: Orientamento delle fibre per la produzione di laminati

È possibile, inoltre, realizzare laminati ibridi *interply* o *intraply*, i primi si ottengono intervallando fibre differenti a lamine diverse, mentre i laminati ibridi *intraply* sono costituiti da due o più tipi di fibre intrecciate all'interno della stessa lamina.

Risulta, quindi, fondamentale la selezione dei materiali, in quanto una errata scelta potrebbe portare a progettare componenti dalle scarse prestazioni, il che richiede frequenti interventi di manutenzioni. I materiali di utilizzo sono molteplici e vengono scelti anche sulla base dell'applicazione finale del composito.

1.4 Matrice

La matrice rappresenta la fase continua nel composito, comprendendo circa il 30-40% della struttura complessiva. Ha la funzione di mantenere la fibra in posizione, trasferire il carico tra le fibre, proteggere la fibra da possibili degradazioni meccaniche e agire da barriera contro umidità e sostanze chimiche ostili. Inoltre, protegge la superficie del composito da possibili danni da abrasione o corrosione. È fondamentale scegliere opportunamente la matrice, in quanto può influenzare lo stress di taglio interlaminare (fondamentale se il materiale è sotto carichi flessionali), la resistenza al taglio nel piano (importante per i materiali soggetti a carichi torsionali) e la resistenza alla compressione. Infatti, una matrice ad alte prestazioni normalmente ha un modulo di taglio tale da prevenire l'incurvamento dei costituenti di rinforzo, specialmente quando sottoposto a compressione. Come detto in precedenza, in ambito strutturale si utilizzano matrici polimeriche perché riescono a raggiungere prestazioni ottimali mantenendo una leggerezza strutturale. Ciononostante, esistono anche matrici ceramiche e matrici metalliche; le prime adoperate per la loro stabilità termica, alto modulo elastico, bassa densità e alta resistenza alla corrosione, tuttavia, sono estremamente fragili, non possiedono un'alta resistenza alla propagazione dei difetti e hanno una bassa tenacità alla rottura. Le matrici metalliche, invece, hanno la capacità di resistere a lungo termine alle alte temperature, presentano una resistenza e un modulo di trazione maggiore rispetto alle matrici polimeriche, fondamentale nelle applicazioni che richiedono rigidità trasversali; tuttavia, sono caratterizzati da elevati punti di fusione, densità importanti e tendenza a degradarsi all'interfaccia fibra-matrice, oltre ad essere materiali soggetti alla corrosione.

1.4.1 Matrice polimerica

I compositi a matrice polimerica sono il gruppo di compositi più sviluppato e trova applicazioni in molteplici settori. I materiali polimerici possono essere di tipo termoplastici e di tipo termoindurenti. In generale la matrice per i compositi fibrorinforzati deve soddisfare alcuni requisiti:

- elevata resistenza alla trazione, che controlla la resistenza alla frattura interlaminare in un laminato composito;

- elevata tenacità a frattura, che controlla la resistenza alla delaminazione e la crescita dei difetti;
- elevato modulo elastico, che influenza la resistenza alla compressione del composito;
- bassa viscosità, che permetta una buona impregnazione delle fibre.

A questi, si possono anche aggiungere altre proprietà altrettanto importanti, come la stabilità dimensionale alle alte temperature e la resistenza all'umidità e a solventi chimici specifici. Ciò significa che il FRP deve avere una elevata temperatura di transizione vetrosa, T_g , tale da superare la massima temperatura di utilizzo. Essere resistente all'umidità e ai solventi, invece, significa che il polimero non deve gonfiarsi, creparsi o degradarsi in atmosfera calda e umida o quando viene esposto a solventi.

I polimeri termoplastici posseggono tra i vantaggi più importanti un'elevata resistenza alla tenacità e all'impatto, che consente loro di risultare fortemente tolleranti al danneggiamento, difetto tipico che colpisce i materiali compositi. Inoltre, utilizzare una matrice termoplastica permette di ridurre i tempi di fabbricazione e, ancora, effettuare successive modifiche, portando il polimero a temperature superiori alla T_g per raggiungere lo stato fluido per essere nuovamente processate. Possono essere lavorate utilizzando i tradizionali metodi di fabbricazione dei materiali plastici. Nonostante tali vantaggi, i polimeri termoplastici hanno temperature di utilizzo piuttosto basse, un coefficiente di dilatazione termica molto elevato, il che può provocare gravi stress interni al composito. Pertanto, l'uso di polimeri termoplastici come matrici per i compositi fibrorinforzati, ha avuto un minore sviluppo rispetto le resine termoindurenti, anche a causa della loro viscosità elevata allo stato fuso che rende difficoltosa l'impregnazione delle fibre. I principali polimeri termoplastici utilizzati come matrici per i compositi fibrorinforzati sono le poliammidi (PA), il polivinilcloruro (PVC), il polietilene e il polipropilene.

I polimeri termoindurenti, invece, sono caratterizzati da una struttura tridimensionale reticolata rigida e insolubile, in cui le molecole una volta polimerizzate non possono essere nuovamente processate somministrando calore. Presentano una bassa viscosità che favorisce l'incorporazione delle fibre. Infatti, i materiali usati nella polimerizzazione di un polimero termoindurente si trovano allo stato iniziale in condizioni liquide e caratterizzati da un peso molecolare basso; tali caratteristiche correlate con la bassa viscosità permette alle fibre di essere immerse in queste sostanze prima che inizi la polimerizzazione, favorendo la buona bagnabilità

tra fibra e matrice. I polimeri termoindurenti sono, inoltre, caratterizzati da un'elevata resistenza chimica e stabilità termica. Questi vantaggi permettono alle resine di essere utilizzati come matrici preferenziali per la realizzazione di FRP. Bisogna però sottolineare la presenza di alcuni aspetti negativi nel loro utilizzo, come tempi di fabbricazione piuttosto lunghi e valori bassi di deformazione a rottura che inficia sulla resistenza all'impatto. Tra i polimeri termoindurenti più utilizzati nella produzione di FRP vi sono le resine epossidiche, poliesteri e vinilesteri. Generalmente i polimeri termoindurenti vengono adoperati come matrici per compositi rinforzati con fibre continue o lunghe, a differenza dei materiali termoplastici il cui utilizzo è più circoscritto alla realizzazione di compositi con fibre corte fabbricati con lo stampaggio ad iniezione. Nel presente studio sperimentale sono state adoperate resine epossidiche termoindurenti che, come verrà analizzato più nel dettaglio nel Capitolo 2, sono resine adatte per applicazioni ad alte prestazioni, nonostante siano più costose, in quanto dotate di eccellenti proprietà meccaniche, stabilità dimensionale, buona resistenza all'umidità, ritiri inferiori durante la polimerizzazione e anche temperature di esercizio superiori rispetto alle altre tipologie di termoindurenti.

1.5 Fibra

Le fibre rappresentano il costituente principale dei FRP; occupano, infatti, la frazione volumetrica maggiore di tutto il composito. Si definisce fibra un composto costituito da migliaia di filamenti, ognuno dei quali presenta un diametro estremamente piccolo, generalmente di 5-15 μm . Infatti, la forma commerciale delle fibre è il fascio, in cui filamenti continui vengono raccolti in maniera intrecciata o non intrecciata, per migliorare la maneggiabilità delle fibre stesse. La scelta della fibra da utilizzare riveste un ruolo importante nella progettazioni, insieme alla lunghezza, all'orientamento e alla frazione volumetrica della fibra stessa, perché influenza caratteristiche quali densità, resistenza alla trazione, resistenza alla compressione, modulo elastico, coefficiente di espansione termico, conducibilità elettrica, oltre al costo, che include anche il costo di produzione, assemblaggio e non solo il costo del materiale. Le fibre possono essere classificate in fibre naturali e fibre sintetiche.

Le principali fibre utilizzate per la realizzazione di laminati polimerici fibrorinforzati sono:

- fibre di vetro
- fibre di carbonio

- fibre aramidiche

Nella tabella sottostante vengono riportate le proprietà meccaniche delle principali fibre che possono essere adoperate:

	Relative density	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (GPa)	Failure strain (%)	Fibre diameter (μm)
E glass	2.55	72	1.5–3.0	1.8–3.2	10–16
S glass	2.5	87	3.5	4.0	12
S-2 glass	2.49	86	4.0	5.4	10
Carbon-mesophase pitch	2.02	380	2.0–2.4	0.5	10
Carbon-PAN					
Type A high strength	1.8	220–240	3.0–3.3	1.3–1.4	7
Type A high performance	1.8	220–240	3.3–3.6	1.4–1.5	7
Type A high strain	1.8	220–240	3.7	1.5–1.7	7
Type II high strength	1.8	250	2.7	1.0	7
Type I high modulus	2.0	330–350	2.3–2.6	0.7	7
Intermediate modulus	1.9	280–300	2.9–3.2	1.0	7
SiCO-continuous	2.5	200	3.0	1.5	10–15
SiC-whisker	3.2	480	7.0	–	1–50
SiC-TiC O continuous	2.35	200	2.8	1.4	8–10
Boron	2.6	410	3.4	0.8	100
α -alumina (FP)	3.9	380	1.7	0.4	20
β -alumina (Saffil)	3.3	300	2.0	0.5	3
δ/θ -alumina (Safimax)	3.3	250	2.0	–	3.1
η alumina (Safimax LD)	2.0	200	2.0	–	3.2
Fe ₈₀ B ₂₀ metallic glass	–	100	3.6	–	–
H.C. steel	7.8	210	2.8	–	250
Polyphenylene terephthalamide					
Aramid – high modulus	1.47	180	3.45	1.9	12
Aramid – intermediate modulus	1.46	128	2.65	2.4	12
Aramid – low modulus	1.44	60	2.65	4.0	12
Aramid – staple fibre (polymetaphenylene-isophthalamide)	1.4	17.3	0.7	22.0	12
Polybenzothiazole (PBT)	1.5	250	2.4	1.5	20
Polyamide 66	1.44	5.0	0.9	13.5	≈ 10
Polyethylene (theory)	–	200	–	–	–
Solution spun	1.0	100–150	–	–	–
Drawn	≈ 1	6–80	–	–	–

Tabella 1.1: Proprietà meccaniche tipiche delle fibre di rinforzo

Confrontando tali proprietà, si nota come le fibre di carbonio, in modo specifico quelle di modulo intermedio, e le fibre polimeriche ad alte prestazioni rappresentano la soluzione migliore nei casi in cui è maggiormente richiesta la leggerezza rispetto al costo dei materiali, come ad esempio in applicazioni aerospaziali e per la produzione di attrezzature sportive. Tuttavia, le fibre di vetro sono ancora molto adoperate, specialmente laddove è preferibile avere costi più ridotti. Altro parametro da notare da questa tabella è il diametro della fibra, che si riferisce alla dimensione del filamento. Questo valore è particolarmente piccolo, per tale ragione in commercio le fibre si trovano sotto forma di fasci, che sono agglomerati di filamenti singoli continui raccolti insieme in modo intrecciato o non intrecciato, per garantire una migliore maneggevolezza.

1.5.1 Fibre di vetro

Le fibre di vetro sono le fibre di maggior impiego nella realizzazione di materiali compositi a matrice polimerica, perché riescono meglio di tutte le altre fibre in commercio, ad ottimizzare

il rapporto tra costi e prestazioni. Sono, infatti, caratterizzati da elevata resistenza alla compressione, elevata resistenza chimica, ottime capacità isolanti. Hanno però anche numerosi svantaggi, tra cui resistenza alla trazione relativamente bassa, densità elevata, bassa resistenza alla fatica e all'abrasione. Esistono due diversi tipi di fibre di vetro che vengono principalmente adoperate nella produzione dei FRP, ovvero e-glass e s-glass. Le e-glass hanno il più basso costo tra tutte le possibili fibre di rinforzo in commercio, mentre le s-glass presentano il più alto valore del modulo di resistenza alla trazione tra le fibre. La composizione chimica delle fibre di vetro prevede come materia prima la silice (SiO_2), alla quale si aggiungono spesso ossido come Al_2O_3 e B_2O_3 per migliorare la lavorabilità. I principali componenti delle fibre e-glass e s-glass vengono sintetizzate nella seguente tabella:

Typical Compositions of Glass Fibers (in wt%)

Type	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	B_2O_3	Na_2O
E-glass	54.5	14.5	17	4.5	8.5	0.5
S-glass	64	26	—	10	—	—

Tabella 1.2: Composizione tipica delle principali fibre di vetro

1.5.2 Fibre di carbonio

Le fibre di carbonio sono una classe di fibre molto abbondanti in commercio; ne esistono di varie tipologie differenti per proprietà meccaniche e fisiche, come il modulo di trazione che variare da un valore di 207 GPa sul lato basso a 1035 GPa sul lato alto. Le fibre caratterizzate da un basso modulo, si distinguono per una resistenza alla trazione e alla compressione più elevata, una più bassa densità e costi inferiori rispetto alle fibre ad alto.

In generale le fibre di carbonio sono caratterizzate da ottimi rapporti resistenza a trazione-peso, modulo-peso, alta conducibilità termica, buona stabilità dimensionale garantita dal coefficiente di espansione termica lineare molto basso. Di contro non sono molto resistenti all'impatto, hanno una bassa capacità di allungamento a rottura, sono più costose rispetto ad altre tipologie di fibra e sono caratterizzati da una conducibilità elettrica elevata che può causare cortocircuiti nei componenti elettrici non protetti.

Le elevate proprietà meccaniche delle fibre di carbonio precedentemente descritte sono dovute alla particolare struttura cristallina che possiede la grafite: quanto più si riesce a conseguire una

valida struttura cristallina, tanto più si ottiene un materiale dalle proprietà considerevoli. Un cristallo di grafite è, infatti, caratterizzato da strati piani sovrapposti costituiti da atomi di carbonio. Questi atomi formano strutture esagonali regolari a strati interconnessi con un distanza tra piani di $3,4 \text{ \AA}$ rispetto al valore di $1,42 \text{ \AA}$ che caratterizza invece la distanza tra gli atomi adiacenti in ciascun piano. Gli atomi di carbonio lungo i piani sono tenuti assieme tra di loro da forti legami covalenti, mentre i diversi strati tramite forze di Van der Waals, che sono nettamente più deboli.

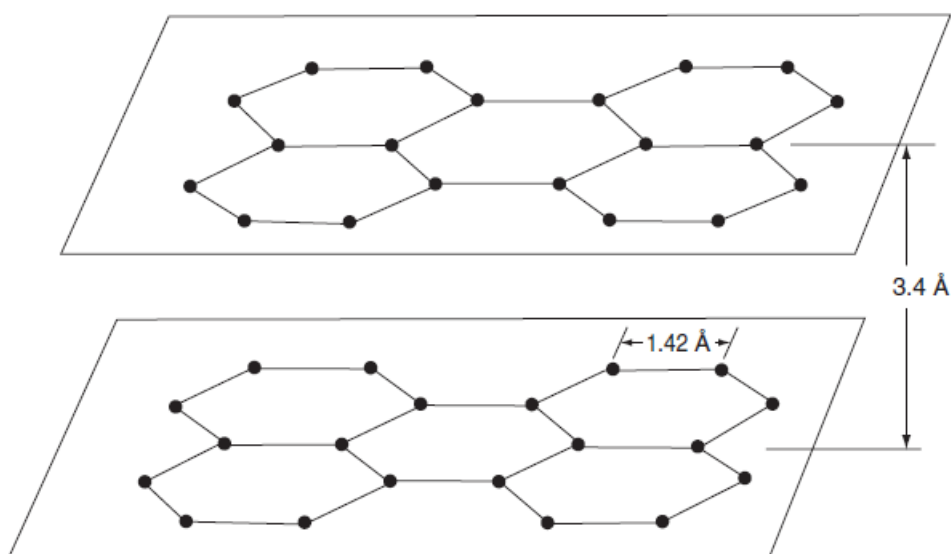


Figura 1.2: Disposizione degli atomi di carbonio in un cristallo di grafite

Questa differenza porta ad un comportamento fortemente anisotropo delle proprietà meccaniche e fisiche.

1.5.3 Fibre aramidiche

Le fibre aramidiche sono fibre costituite da lunghe catene poliammidiche sintetiche aromatiche e cristalline, come è possibile osservare nella figura sottostante, che rappresenta la struttura molecolare della Kevlar 49, una delle fibre aramidiche più diffuse in commercio.

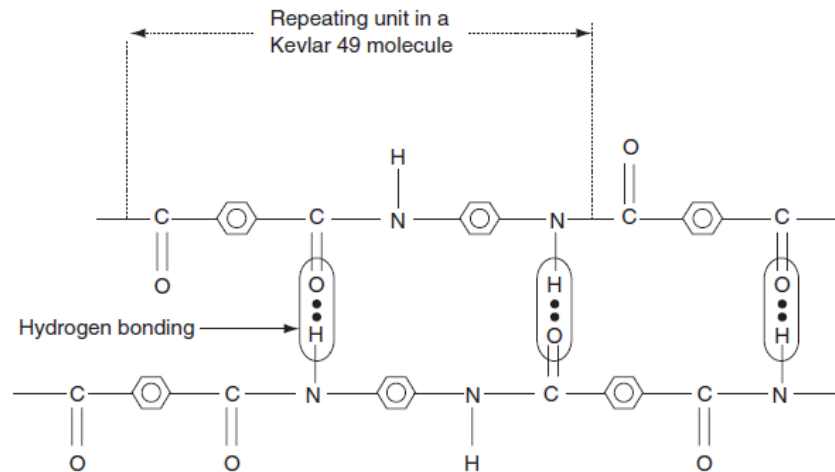


Figura 1.3: Struttura molecolare della fibra Kevlar 49

La fibra Kevlar, infatti, possiede all'interno dell'unità ripetitiva, un gruppo amide (NH) e un anello aromatico. La presenza di quest'ultimo componente permetta alla fibra di avere un'elevata stabilità termica e chimica e un'alta rigidità nella catene. Inoltre, la fibra risulta avere eccezionali caratteristiche fisico-meccaniche, come bassa densità, elevata resistenza alla trazione, tolleranza a danni di impatto. Infatti, tali fibre vengono adoperate in ambito militare per la realizzazione di giubbotti antiproiettili e caschi protettivi. Però, dal momento che sono materiali anisotropi, hanno proprietà meccaniche e fisiche inferiori nella direzione radiale rispetto a quella longitudinale; sono caratterizzati da una bassa resistenza alla compressione e difficoltà nel taglio e sono sensibili alla luce ultravioletta. Per via di quest'ultimo svantaggio, il materiale si sbiadisce e riduce i suoi valori di resistenza alla trazione, se viene esposto per molto tempo alla luce diretta. Una soluzione che spesso viene attuata per questa problematiche è utilizzare delle pellicole protettive che contengono additivi capaci di assorbire la luce ultravioletta.

1.6 Processi produttivi

Le tecniche di lavorazione dei compositi a matrice termoindurente fibrerforzati possono essere classificate in:

- Processi a stampo aperto, tra cui laminazione manuale, cura in autoclave, avvolgimento di filamento, nei quali si utilizza un singolo stampo, che può essere maschio o femmina;

- Processi a stampo chiuso, come stampaggio a compressione, pultrusione, stampaggio per iniezione, stampaggio a trasferimento di resina, nei quali lo stampo è costituito da due semi-stampi, uno contenente la cavità all'interno della quale si inserisce perfettamente il maschio.

La differenza delle due tipologie di processo risiede nei costi per le attrezzature, nelle rifiniture superficiali, ma anche nella varietà di oggetti prodotti. I processi a stampo aperto, infatti, consentono di realizzare strutture anche molto grandi e complesse, mantenendo dei costi inferiori, a differenza dei processi a stampo chiuso in cui l'utilizzo di due semi-stampi comporta maggior dispendio economico e, oltretutto, non si riescono a produrre componenti di grandi dimensioni. Utilizzare un singolo stampo, però, implica la finitura superficiale solo sulla superficie del prodotto a contatto con la superficie dello stampo aperto, mentre l'altra non risulterà liscia. Inoltre, i processi a stampo aperto richiedono una manodopera molto qualificata, specialmente per l'ottenimento di componenti di qualità superiore, e tempi di polimerizzazione più lunghi. Pertanto, negli ultimi decenni è stata introdotta l'automazione dei processi a stampo aperto, al fine di migliorare la qualità dei prodotti, consentendo al contempo tempi di processi più veloci.

In letteratura esistono diversi metodi di lavorazione, nel caso specifico di laminati di resina epossidica in fibra di carbonio, quelli maggiormente adoperati sono: la laminazione manuale, lo stampaggio sottovuoto, la cura in autoclave, l'avvolgimento di filamento, lo stampaggio a compressione, lo stampaggio a trasferimento di resina (RTM), la pultrusione. Tali processi di fabbricazione verranno brevemente descritti nei seguenti sottoparagrafi.

1.6.1 Laminazione manuale

La laminazione manuale (Hand Lay-up) rappresenta una delle tecniche di lavorazione a stampo aperto più antica. È un metodo semplice, che consiste nell'applicare manualmente in successione alternata strati di resina e fibra fino al raggiungimento dello spessore desiderato del componente. In genere, quindi, sono previste cinque fasi indispensabili per la corretta esecuzione: pulizia, gel coating, stesura, polimerizzazione e rimozione dei pezzi, come può essere osservato nella seguente figura.

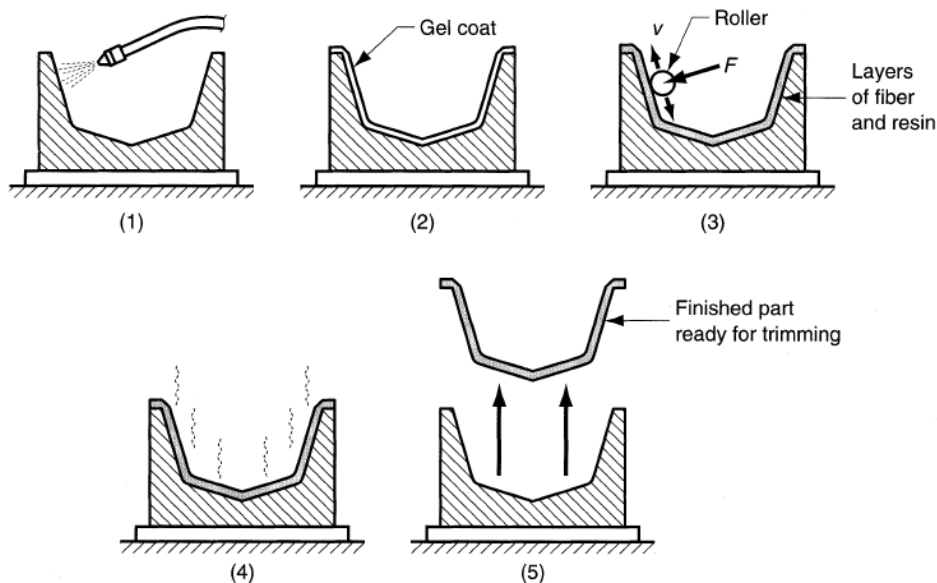


Figura 1.4: Fasi del processo di laminazione manuale (Hand lay-up)

Lo stampo viene inizialmente pulito, per evitare la presenza di impurità rimaste da una lavorazione precedente. Successivamente viene steso uno strato di gel sulla superficie dello stampo, tramite l'utilizzo di una pistola a spray; si tratta di un sottile rivestimento di agente distaccante che facilita la successiva rimozione del pezzo una volta indurito. Il terzo passaggio è quello dell'effettiva lavorazione, quindi la stesura manuale di strati alternati di resina e rinforzo fibroso, che viene eseguita quando il gel coating è parzialmente indurito, con l'ausilio di un apposito rullo che consente di rimuovere eventuali bolle d'aria, favorendo la perfetta impregnazione delle fibre. Questa rappresenta una fase cruciale, perché la presenza di bolle può ridurre la resistenza meccanica del prodotto finito. Si passa, quindi, alla fase di cura del composito seguita dall'ultima fase del processo, ovvero la rimozione del pezzo dallo stampo. È possibile eventualmente effettuare delle finiture superficiali post lavorazione. L'hand lay-up è una tecnica di lavorazione adatta per oggetti di grandi dimensioni; infatti, ancora oggi viene utilizzata per la produzione di scafi delle imbarcazioni. Nonostante la sua versatilità, richiede uno sforzo manuale considerevole, tempi lunghi, che portano al raggiungimento di un basso numero di parti prodotte per unità di tempo. Pertanto, sono stati sviluppati dei metodi alternativi per aumentare la velocità di produzione, specialmente nella fase di stesura di resina e fibra che tra tutte è la fase che più rallenta il processo. A tal proposito, è possibile automatizzare questo stadio operativo, inserendo delle macchine programmate per il posizionamento del giusto

quantitativo di fibre e resina. Rispetto alla procedura manuale, permette di raggiungere una qualità del prodotto finito migliore, dal momento che è possibile controllare il contenuto di resina e fibre opportuno in relazione agli spessori desiderati.

Ulteriore metodo per velocizzare la procedura è utilizzare la tecnica di spruzzatura, che di fatto permette di ridurre il tempo necessario di deposizione di fibre e resine. La procedura prevede gli stessi passaggi della laminazione manuale, con la differenza che in questo caso le fibre vengono tagliate di una lunghezza compresa tra 25 e 75 mm e spruzzati insieme al flusso di resina per mezzo di una pistola spray.

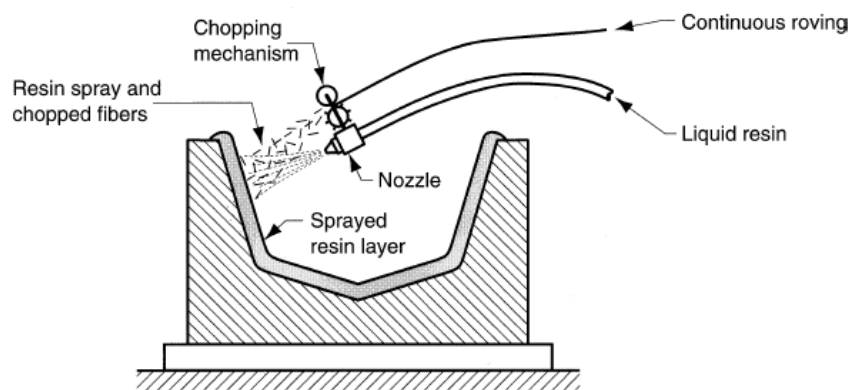


Figura 1.5: Tecnica di spruzzatura (Spray-up)

Le fibre, tramite il metodo della spruzzatura, vengono orientate casualmente; questo comporta un minor controllo sull'allineamento delle stesse e quindi una minore resistenza meccanica se confrontato con l'hand lay-up, in cui le fibre possono essere orientate lungo la direzione del carico. Inoltre, il contenuto di fibre che può essere impresso in un composto realizzato con la spruzzatura è inferiore rispetto a quello raggiungibile con la lavorazione manuale, 30-35% rispetto a 65-70%. Tuttavia, l'applicazione tramite spruzzatura è meno faticosa della laminazione manuale e consente, inoltre, l'utilizzo di stampi aperti più semplici ed economici.

1.6.2 Stampaggio sottovuoto

Lo stampaggio sacco a vuoto (Vacuum bag moulding) è un processo a stampo chiuso che utilizza una pellicola flessibile di materiale polimerico per sigillare il componente laminato. Viene estratto il vuoto, in modo tale da far agire la pressione atmosferica sul pezzo durante la polimerizzazione. Lo scopo di tale tecnica è estrarre l'aria per favorire la compattazione del laminato, consentendo una migliore bagnabilità delle fibre, e favorendo una maggiore espulsione di sostanze volatili tramite la depressione.

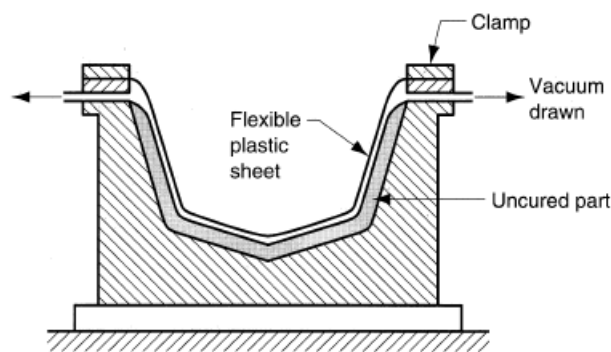


Figura 1.6: Stampaggio sottovuoto (Vacuum bag moulding)

Una variante del processo sacco a vuoto è lo stampaggio con sacco a pressione, nata per superare il limite del sacco a vuoto dettato dalla pressione. Nello stampaggio con sacco a pressione, infatti, viene applicata una pressione positiva al sacco flessibile che copre il laminato. Rispetto allo stampaggio sottovuoto si raggiungono pressioni 3 volte superiori, circa 300 kPa, rispetto ad un massimo di 98 kPa per la sacca a vuoto.

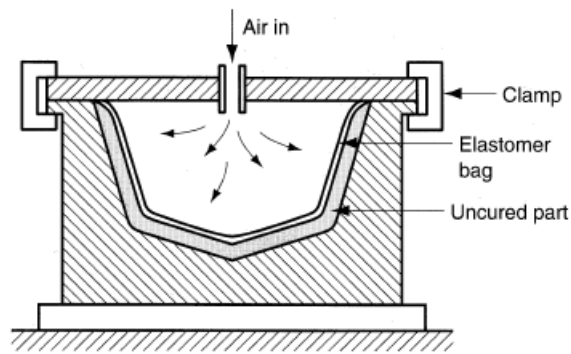


Figura 1.7: Stampaggio con sacco a pressione (Pressure bag moulding)

1.6.3 Cura in autoclave

L'autoclave è un serbatoio in pressione, isolato termicamente, dove è possibile controllare la temperatura e la pressione, all'interno del quale avviene una complessa reazione chimica secondo un ciclo di cura specifico per il materiale da realizzare. La cura in autoclave rappresenta una fase di consolidamento del materiale; infatti, dopo averlo messo sottovuoto, l'intero assemblaggio viene posizionato all'interno dell'autoclave e sottoposto ad un ciclo termico controllato. Si somministra, pertanto, calore tramite un sistema di scambiatori di calore o un sistema di riscaldamento elettrico e si applica una pressione sul componente durante la fase di polimerizzazione, per consolidare e compattare ulteriormente gli strati del laminato e favorire la rimozione di aria. Normalmente le autoclavi sono pressurizzate con gas inerte, che è situato all'interno di un serbatoio di accumulo, il quale viene vaporizzato prima dell'uso. In passato si usava l'aria per pressurizzare l'impianto, ma è risultata essere una scelta pericolosa, in quanto causava incendi all'interno dell'autoclave durante la fase di polimerizzazione. Oggi si usano generalmente azoto o anidride carbonica, anche se alcune aziende utilizzano una combinazione di aria e azoto per ragioni economiche.

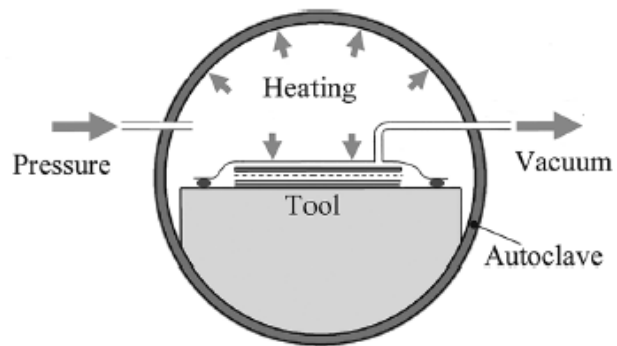


Figura 1.8: Cura in autoclave

La cura in autoclave viene adoperata per la produzione di compositi FRP ad alte prestazioni, prevalentemente a matrice epossidica con fibre di carbonio e kevlar, quindi particolarmente adatto nell'industria automobilistica e aerospaziale. Le dimensioni delle autoclavi dipendono dai componenti da realizzare: possono raggiungere grandi volumi, con lunghezze fino a 32 m e diametro fino a 6 m.



Figura 1.9: Tipico sistema di autoclave

1.6.4 Filament winding

Il filament winding è una tecnica che consente la realizzazione di parti cave assialsimmetriche tramite l'avvolgimento di una banda di filamenti o monofilamenti di fibre continue attorno ad un mandrino rotante. L'indurimento successivo spesso avviene all'interno di un autoclave, ed è seguito dalla definitiva rimozione del pezzo finito dal mandrino. L'avvolgimento può essere elicoidale, a spirale, e con angoli di avvolgimento differenti, fino a raggiungere lo spessore richiesto e quindi la resistenza ottimale per il manufatto prevista in fase di progettazione. Intervendo su parametri quali l'angolo di avvolgimento, la velocità con cui avviene l'avvolgimento, la posizione delle fibre, si agisce sulle proprietà meccaniche finali del componente. Il processo può avvenire a umido o a secco; il primo metodo prevede un passaggio in un bagno di resina a bassa viscosità per le fibre prima di essere avvolte sul mandrino, mentre il processo a secco utilizza fibre preimpregnate, il quale necessita di una post-impregnazione una volta che il componente viene rimosso dal mandrino.

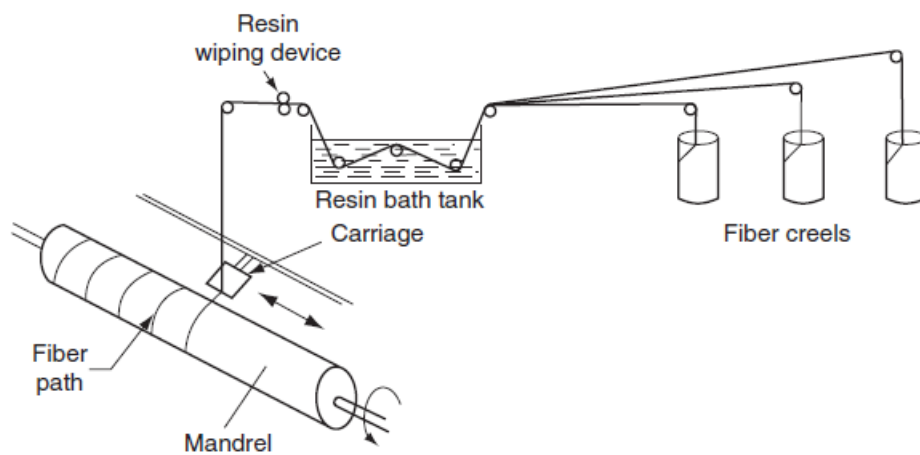


Figura 1.10: Processo di avvolgimento del filo a umido (Filament winding)

Qualunque sia il tipo di processo adoperato, è fondamentale la scelta del tipo e del materiale del mandrino; deve, infatti, presentare un'elevata resistenza alle alte temperature, non deve deformarsi durante l'avvolgimento a causa del proprio peso e della tensione delle fibre, e deve essere facilmente rimovibile. Esistono diverse tipologie di mandrino, tra cui:

- Mandrino solido riutilizzabile, in genere realizzato in materiale metallico, è il tipo di mandrino più comunemente utilizzato, anche grazie al suo basso costo;
- Mandrino pieghevole, realizzato da parti metalliche segmentate che vengono assemblate prima dell'avvolgimento e smontate dopo la polimerizzazione e la rimozione del pezzo, rappresenta uno dei mandrini più costosi;
- Mandrino monouso, realizzato con leghe a basso punto di fusione, intonaci solubili o impasti di sabbia, è un mandrino abbastanza economico, ma inadatto per la produzione di massa, perché una volta che il componente si polimerizza, il mandrino viene distrutto.

La tecnica del filament winding permette la realizzazione di pezzi leggere e resistenti, anche molto grandi; infatti, viene utilizzata in applicazioni civili, militari, aerospaziali, ad esempio per la fabbricazione di bombole di ossigeno, pale di mulini a vento, alberi di aerei, tubazioni, serbatoi di accumulo, recipienti a pressione, e tanti altri. Sebbene il processo produca oggetti di alta qualità, richiede un investimento iniziale nella strumentazione importante, specialmente se le forme da realizzare sono complesse.

1.6.5 Stampaggio a compressione

Lo stampaggio a compressione è una tecnica a stampo chiuso ampiamente utilizzata per realizzare compositi a base di resina termoindurente. Lo stampo è costituito da due metà, uno stampo e un controstampo, in maniera tale che una volta inserite le fibre impregnate di resina, si incastrano perfettamente. Essendo lo stampo preriscaldato, una volta chiuso, permette al composto di scorrere e riempire interamente la cavità. Si somministra, quindi, calore e simultaneamente pressione tramite una pressa idraulica per favorire la polimerizzazione all'interno dello stampo chiuso. Prima di estrarre il pezzo finito, lo stampo viene fatto raffreddare. Talvolta è necessario effettuare una post polimerizzazione, per i pezzi che richiedono un alto livello di indurimento.

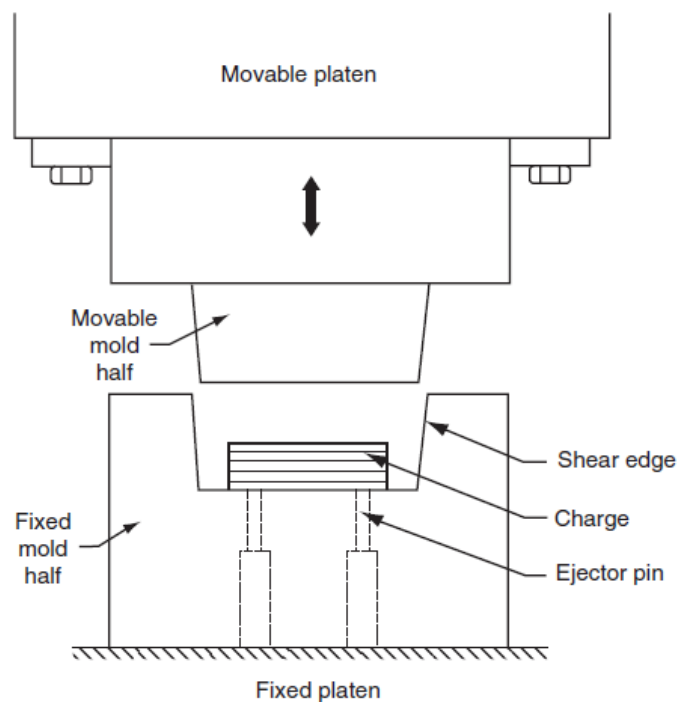


Figura 1.11: Sistema dello stampaggio a compressione

In generale, i prodotti finiti sottoposti a stampaggio a compressione sono caratterizzati da un'elevata resistenza e rigidità, con la presenza di difetti minimi, una elevata precisione dimensionale e buone caratteristiche superficiali. È possibile realizzare oggetti di piccole o medie dimensioni, in quanto limitati dal design dello stampo.

1.6.6 Stampaggio a trasferimento di resina (RTM)

Lo stampaggio a trasferimento di resina è un altro processo a stampo chiuso, che appartiene alla categoria dei processi a iniezione di resina. Infatti, tale tecnica prevede di impregnare strati di filamenti continui asciutti mediante l'iniezione di resina attraverso un canale di alimentazione posto nella zona centrale di uno stampo chiuso. La resina viene iniettata con una pressione relativamente bassa, compresa tra 69 kPa e 690 kPa, nella cavità formatasi tra stampo e controstampo dove è stata posizionata la fibra asciutta preformata. La resina, quindi, si diffonde nello stampo, andando a riempire gli spazi vuoti tra i filamenti delle fibre nel preformato e con gli agenti di polimerizzazione appropriati indurisce. La polimerizzazione, a seconda del tipo di catalizzatore utilizzato, può avvenire a temperatura ambiente o a temperature superiori.

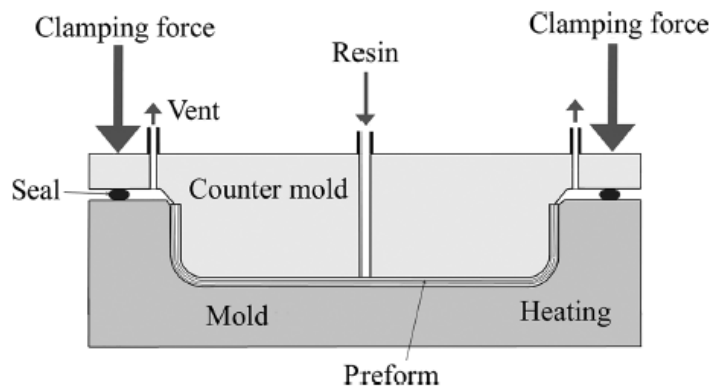


Figura 1.12: Stampaggio a trasferimento di resina (RTM)

L'RTM ha un costo delle attrezzature molto basso, avendo a che fare con resine dotate di bassa viscosità che aiutano nel serraggio dello stampo senza sforzi eccessivi o l'utilizzo di presse altamente performanti. Il processo RTM è ideale per fabbricare componenti ad alta prestazione, caratterizzati da elevata resistenza e rigidità, specialmente nell'industria automobilistica e aerospaziale, anche se recentemente sono stati realizzati parti nell'ambito marittimo e aeronauti, come scafi di barche.

Accanto al processo RTM esistono diverse varianti molto valide, tra cui VARTM e SCRIMP. Entrambi sono processi sottovuoto, per cui si utilizza la pressione atmosferica per iniettare la resina in aggiunta al metodo tradizionale. Utilizzano un mezzo poroso sopra la preforma per distribuire uniformemente la resina.

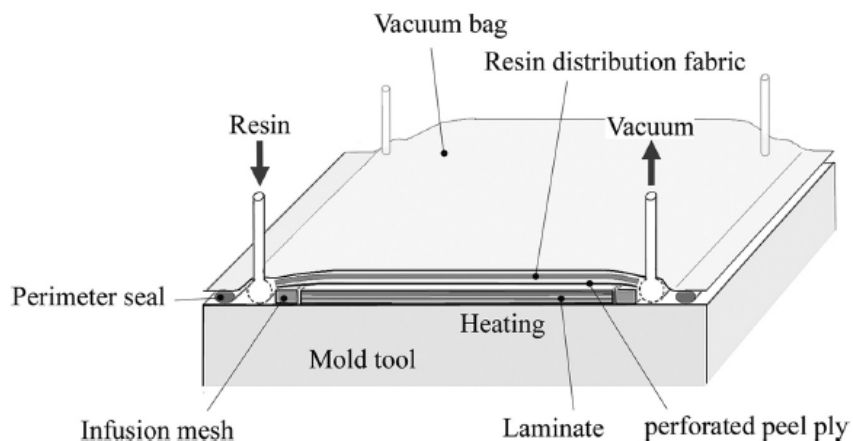


Figura 1.13: Stampaggio s trasferimento di resina assistito da vuoto (VARTM)

1.6.7 Pultrusione

La pultrusione è un processo di stampaggio continuo che consente la produzione massiva di materiali compositi di elevata qualità. Anch'esso appartiene alla categoria dei processi di fabbricazione a stampo chiuso, come lo stampaggio a compressione e RTM.

Il processo prevede la contemporanea impregnazione delle fibre e consolidamento del materiale composito. Lo schema di una tipica macchina di pultrusione, come si può osservare nella Figura 1.14, prevede, infatti, in successione, la presenza di un rastrelliera per l'alimentazione delle fibre continue, un serbatoio di resina liquida contenente anche agente di polimerizzazione, inibitori, stabilizzanti, coloranti e altri ingredienti, preformatore, stampo riscaldato, sistema di trazione e sistema di segatura per il taglio del prodotto continuo.

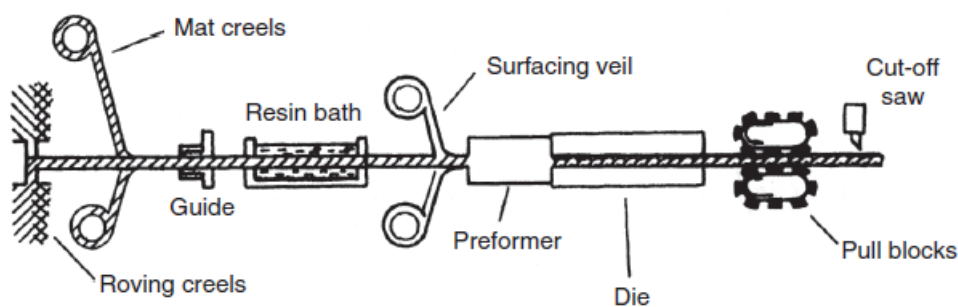


Figura 1.14: Schema del processo di pultrusione

Le fibre, pertanto, vengono tirate da una estremità verso il bagno di resina liquida e degli altri ingredienti precedentemente descritti, favorendone la buona impregnazione. Per garantire ciò, i filamenti passano attraverso dei rulli e dei preformatori, per mezzo dei quali si rimuove l'eventuale aria intrappolata, si espelle la resina in eccesso e si pressano le fibre impregnate per assumere la configurazione finale del pezzo. Si passa, quindi, attraverso uno stampo in acciaio riscaldato, dove avviene la compattazione delle fibre e la polimerizzazione in un tempo relativamente breve. Lungo la linea dello stampo, sono presenti diversi elementi riscaldanti, anche se la sezione di ingresso è raffreddata ad acqua per evitare una gelificazione prematura del composto che può comportare una maggiore probabilità di degrado del materiale. Essendo un processo continuo, è indispensabile la presenza di un sistema di taglio, pertanto in uscita dagli stampi, l'elemento pultruso passa attraverso una sezione di traino per poi essere sagomato

delle dimensioni definite in fase di progettazione per mezzo di una sega diamantata posta alla fine della linea.

La fase più critica di tutto il processo è l'impregnazione delle fibre, in quanto influenza le prestazioni meccaniche dell'elemento finito. Bisogna controllare, pertanto, parametri come la velocità di impregnazione della resina, il tempo di permanenza nella vasca, la temperatura del bagno di resina e l'azione meccanica applicata alle fibre all'interno del bagno, per raggiungere un valore basso di viscosità della resina. Una viscosità eccessivamente bassa, d'altro canto, potrebbe impedire alla resina stessa di aggrapparsi stabilmente alle fibre, perché troppo liquida. I profili prodotti con tale tecnica sono caratterizzati da una elevata resistenza alla trazione, rigidità, buona lavorabilità, resistenza alla corrosione, ottima stabilità dimensionale, bassa conducibilità elettrica. Per tali motivi, inizialmente, la pultrusione veniva adoperata per realizzare oggettistica per l'industria elettronica, ma con il tempo la produzione si è estesa al mercato delle costruzioni, dei trasporti, all'ambito aerospaziale e anche all'ambito medico. Oggigiorno tramite la pultrusione si realizzano una molteplicità di prodotti, tra cui travi e colonne di varie sezioni, pali elettrici per l'illuminazione, pannelli, lastre.

1.7 Applicazioni

Nel corso degli anni con lo sviluppo della tecnologia, i materiali compositi hanno trovato utilità in molti settori dove tradizionalmente si adoperavano materiali metallici, come alluminio o titanio. In particolare, i FRP vengono usati in molte applicazioni industriali, le principali riguardano l'ambito aeronautico, automobilistico, militare, industriale, aerospaziale, elettronico, medico, ma anche per la realizzazione di attrezzature sportive.

Il motivo principale di utilizzare un composito fibrorinforzato per realizzare parti di aerei, elicotteri è la riduzione del peso, che permette di aumentare il carico utile e oltretutto ridurre il consumo di carburante. Rispetto all'utilizzo di leghe di alluminio o titanio, inoltre, consente di limitare i costi di manutenzione e riparazione, in quanto i composti FRP, specialmente a fibre di carbonio, presentano una maggiore resistenza alla fatica e alla corrosione. Realizzare un'ala di un aereo tramite un laminato polimerico fibrorinforzato, ad esempio, migliora le caratteristiche aerodinamiche, grazie alla regolazione dell'angolo di orientamento delle fibre e la sequenza di impilamento.

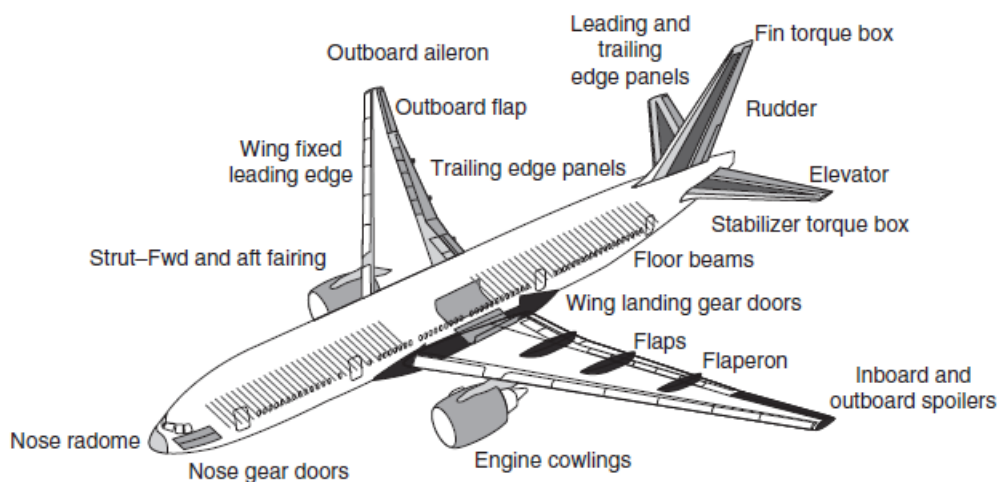


Figura 1.15: Uso di FRP nel Boeing 777

In ambito aerospaziale hanno trovato un importante utilizzo i laminati in resina epossidica rinforzati con fibre di carbonio, in quanto dotati di un coefficiente di dilatazione termica estremamente basso, talvolta vicino allo zero, un rapporto rigidità-peso elevato che hanno permesso loro di essere preferiti alle leghe metalliche o ai compositi a matrice metallica. Tuttavia, i costi elevati della fibra di carbonio e i lunghi tempi di polimerizzazione di un polimero termoindurente come la resina epossidica ha limitato l'uso di tale compositi in ambito automobilistico, dove il volume produttivo è decisamente superiore rispetto a quello dell'industria aerospaziale. Ciononostante, il settore del motorsport, che rappresenta una nicchia dell'Automotive, non risente di questi fattori limitanti. Oggigiorno, infatti, nelle auto da corsa, molti componenti dell'autovettura, come parti della carrozzeria, telaio, sospensioni, sono realizzati in materiale epossidico rinforzato in fibra di carbonio.



Ferrari F150



Lamborghini Murcielago



Porsche Carrera GT



Ferrari 599

Figura 1.16: Composti epossidici con fibre di carbonio applicati al settore automobilistico

I compositi FRP trovano un grande potenziale nell'edilizia. La loro domanda è cresciuta esponenzialmente negli ultimi decenni per via delle proprietà di alta resistenza, leggerezza, facilità di installazione e bassi requisiti di mantenimento, rendendoli una soluzione ottimale alternativa ai materiali da costruzione convenzionalmente utilizzati nelle applicazioni di ingegneria civile. Questi laminati, infatti, possono essere utilizzati nella pavimentazione, nei rivestimenti delle strutture di ponti o strade, dove materiali come il cemento, il calcestruzzo armato a lungo termine possono degradarsi e infragilirsi, andando incontro a formazioni di crepe, insorgere di porosità, e tanti altri difetti. In particolare, le formulazioni epossidiche si sono rivelate valide per migliorare la rigidità, la capacità portante di edifici o ponti, per prevenire la formazione di crepe o riparare quelle già esistenti, grazie alla facilità di applicazione, all'eccellente resistenza meccanica, resistenza all'abrasione e a solventi chimici. Inoltre, i compositi fibrorinforzati in resina epossidica sono dotati di un'elevata capacità di resistere contro la corrosione; pertanto, utilizzarli come rivestimenti è altresì conveniente.

Capitolo 2: Resina epossidica

Il capitolo analizza nel dettaglio le resine epossidiche e il loro processo produttivo. Verranno, inoltre, indicate le principali proprietà e gli ambiti in cui tali resine trovano il loro maggiore utilizzo, con interesse particolare verso le applicazioni strutturali dove si riscontrano criticità legate a condizioni ambientali che in questa trattazione verranno prese in considerazione per la progettazione successiva.

2.1 Introduzione

I polimeri termoindurenti sono i materiali maggiormente adoperati per la produzione di compositi a matrice polimerica, come è stato ampiamente discusso nel capitolo precedente. Essi subiscono un processo irreversibile che porta all'ottenimento di una rete tridimensionale rigida, infusibile e insolubile, in cui le molecole sono legate chimicamente tra di loro attraverso legami forti di tipo covalente. Pertanto, il processo di reticolazione è ciò che contraddistingue un polimero termoindurente da uno termoplastico, il quale, invece, può essere lavorato più volte, a condizione di scaldarlo ad una temperatura superiore alla temperatura di transizione vetrosa, in quanto i legami che tengono uniti le molecole costituenti sono legami deboli o forze intermolecolari, come le forze di Van der Waals o i legami ad idrogeno.

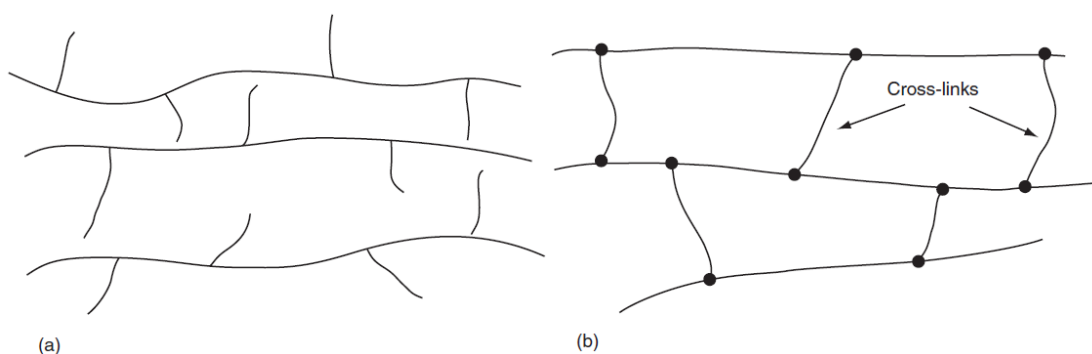


Figura 2.1: Rappresentazione schematica di un polimero termoplastico (a) e un polimero termoindurente (b)

I polimeri termoindurenti possono essere classificati in tre macro-gruppi:

- Polimeri a bassa temperatura, a cui appartengono i poliesteri;
- Polimeri a media temperatura, tra cui le resine fenoliche;
- Polimeri ad alta temperatura, all'interno dei quali ci sono le resine epossidiche, da considerarsi i polimeri più utilizzati per la realizzazione di compositi.

Nel presente capitolo verranno analizzati nel dettaglio le resine epossidiche, in quanto polimeri adoperati per lo studio sperimentale.

I primi prototipi di resine epossidiche risalgono agli ultimi decenni dell'Ottocento, ma bisogna aspettare gli anni '40 del Novecento con gli studi di Pierre Castan in Svizzera e Sylvan Greenlee negli Stati Uniti, per avere i primi prodotti di resine epossidiche in commercio. Il loro sviluppo, da allora, crebbe a tal punto che oggi sono tra i più importanti polimeri industriali e rappresentano l'8% della produzione totale di resine. Grazie alle loro eccellenti caratteristiche chimiche e meccaniche, vengono adoperate in molti ambiti, dall'ingegneria civile all'elettronica, come adesivi strutturali, rivestimenti superficiali, isolanti elettrici, ma anche come leganti per le vernici, migliorandone la resistenza alla corrosione.

2.2 Chimica delle resine epossidiche

Le resine epossidiche sono sistemi bicomponenti, costituiti da una resina base, che rappresenta il vero e proprio epossidico, generalmente indicata con il termine di componente A, e da un agente di polimerizzazione o indurente, che prende il nome di componente B. La reazione di reticolazione si ottiene miscelando accuratamente i componenti A e B, e porta alla formazione di un sistema tridimensionale rigido.

La reticolazione è un processo complicato, in cui alcune fasi critiche devono essere tenute sotto controllo per consentire qualità e prestazioni finali della resina ottimali.

Il processo inizia nel momento in cui viene aggiunto l'indurente che, costituito da molecole dotati di più gruppi funzionali, va a reagire con i gruppi epossidici posizionati agli estremi delle catene, formando molecole leggermente più grandi. Man mano che il processo prosegue, tali molecole aumentano di dimensione sviluppando sistemi sempre più ramificati.

Il primo punto critico è la gelificazione, fase che segna il passaggio dallo stato fluido allo stato gommoso, in cui la resina perde la capacità di essere facilmente processata, perché le molecole costituenti la resina stessa sono legate da un certo numero di cross-link che permettono loro

piccoli spostamenti. Infatti, il campione presenta sia frazioni sol che gel, rispettivamente la componente ancora liquida e la parte già solidificata. Nella fase di gelificazione vi è una crescita notevole della viscosità del sistema, a causa dell'aumento del peso molecolare. Si raggiunge un sistema reticolato solo nel momento in cui la fase sol si riduce a zero. È fondamentale raggiungere una completa miscelazione prima della gelificazione, perché con l'aumento della viscosità, la resina avrà difficoltà a scorrere.

Nel momento in cui tutta la componente liquida solidifica, ha inizio la vetrificazione, che segna il passaggio dallo stato gommoso a quello vetroso. Tale fase è caratterizzata da una riduzione della velocità di reticolazione, in quanto caratterizzata da un movimento limitato delle catene molecolari perché vincolate mediante cross-link, con conseguente cambiamento del meccanismo di reazione da un meccanismo di tipo chimico ad uno di tipo diffusivo. Bisogna pertanto conoscere bene le fasi di gelificazione e vetrificazione per raggiungere una polimerizzazione ottimale, in maniera tale che vengano garantite le proprietà della resina polimerizzata previste in fase iniziale.

Le fasi di reticolazione possono essere rappresentate in un diagramma tempo-temperatura-trasformazione (TTT), come mostrato dalla Figura 2.2.

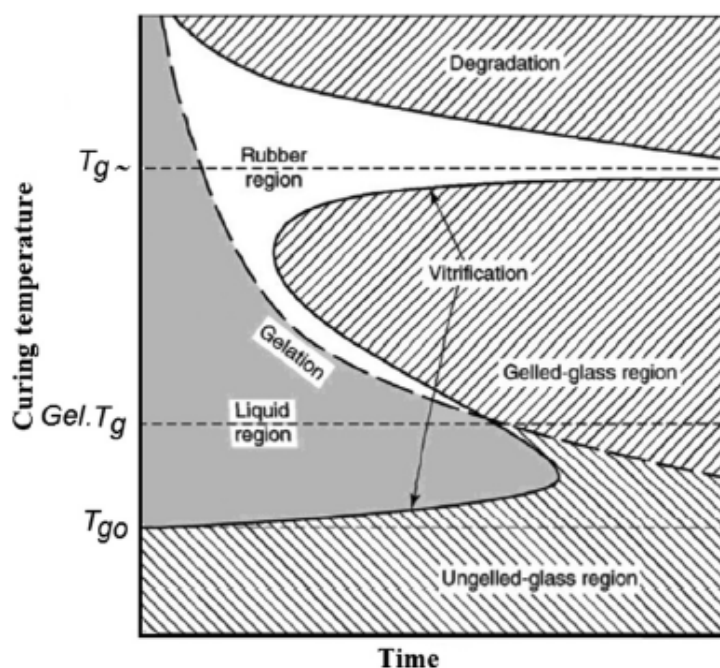


Figura 2.2: Diagramma TTT di un generico sistema termindurente

Nel diagramma, infatti, è possibile distinguere quattro regioni, che corrispondono alle altrettante fasi del processo, ovvero regione liquida, gommosa, vetrosa gelificata e vetrosa non gelificata. Inoltre, sono presenti due curve caratteristiche, quella di gelificazione e quella di vetrificazione, e si possono identificare tre temperature principali:

- T_{go} , temperatura di transizione vetrosa della resina non curata, ovvero la temperatura al di sotto della quale non c'è reattività nel sistema; pertanto, le varie molecole se pur venissero mescolate non porterebbero ad alcuna reticolazione in quando sono da considerarsi molecole praticamente congelate incapaci di reagire tra di loro;
- T_{gel} , temperatura di transizione minima del sistema per dare vita al processo di reticolazione.
- $T_{g\infty}$, temperatura di transizione vetrosa della resina completamente curata.

È importante controllare la temperatura e il tempo di polimerizzazione per evitare fenomeni come quello del sovra-indurimento; infatti, per temperature leggermente superiori a $T_{g\infty}$, si assiste alla degradazione della resina reticolata. Se la temperatura di polimerizzazione è troppo bassa, la vetrificazione può avvenire prima della gelificazione, il che comporta il non completamento della reticolazione con possibile degradazione. Non è detto, comunque, che tutte le resine riescano a raggiungere la polimerizzazione al 100%; rimangono delle cosiddette molecole libere, ovvero punti della rete in cui le molecole hanno ancora possibilità di legarsi; pertanto, per raggiungere le proprietà meccaniche e termiche desiderate, le resine possono subire il processo di post-curing a temperature più elevate portando anche ad un aumento della T_g .

2.2.1 Componente A

Si definisce epossidico qualsiasi prepolimero a basso peso molecolare costituito da uno o più gruppi epossidici reattivi posizionati all'estremo della catena polimerica, dalla seguente forma

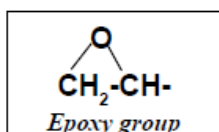


Figura 2.3: Forma caratteristica di un gruppo epossidico

in cui compare un atomo di ossigeno legato a due atomi di carbonio, formando la struttura caratteristica di anello a tre membri, dal nome anello ossirano. Infatti, lo stesso termine *epossido* deriva dal prefisso *epi* che in greco significa “sopra” e dalla radice *oxy*, legata alla presenza di ossigeno.

La reattività di tale anello è maggiore rispetto ai comuni eteri non ciclici, a seguito della sua elevata deformazione, determinando la facile apertura dell’anello, in presenza di attacchi nucleofili o elettrofili.

La maggior parte delle resine oligomeriche epossidiche attualmente in commercio si ottiene dalla reazione tra bisfenolo A ed epicloridrina con l’aiuto di un catalizzatore alcalino, come ad esempio l’idrossido di sodio (NaOH). Tale resina prende il nome di etere diglicidilico del bisfenolo A (DGEBA), ed è stata denominata resina ad uso generale in quanto più del 75% della produzione globale di resine epossidiche viene così ottenuto.

Il processo si sviluppa in più stadi: parte con una reazione di policondensazione in cui l’idrossido alcalino deprotona i gruppi ossidrilici fenolici del bisfenolo A generando un anione fortemente nucleofilo. Quest’ultimo attacca il carbonio terminale dell’anello dell’epicloridrina, provocando l’apertura dell’anello portando alla formazione di una aloidrina intermedia, glicerol cloridina. Successivamente avviene una reazione di deidrogenazione, che porta alla chiusura dell’anello epossidico.

La DGEBA andrà a formare resine con peso molecolare via via sempre più elevato. La formula generica è la seguente:

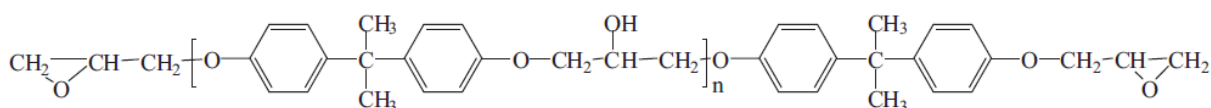


Figura 2.4: Struttura chimica della DGEBA

dove “n” indica il grado di polimerizzazione, ovvero il numero medio di unità ripetitive all’interno della catena dell’oligomero. Il grado di polimerizzazione, e quindi la struttura della resina, incide sulle proprietà finali della resina stessa. Le resine epossidiche a basso peso molecolare tendono ad essere allo stato liquido, mentre le resine a peso molecolare più elevato possono essere solide o avere forma di gel, solido viscoso. Pertanto, questa differenza

condiziona gli usi della resina epossidica: una resina a basso peso molecolare non necessita di additivi a base di solvente e può essere utilizzata in applicazioni che comprende colate, rivestimenti, riempitivi, essendo resine liquide, mentre quelle che presentano peso molecolare elevato devono essere dissolte in solventi organici per poter risultare lavorabili e questo limita il loro impiego a lacche e vernici. Per controllare il peso molecolare medio, è necessario intervenire sul rapporto tra epicloridrina e bisfenolo A.

Per realizzare una resina epossidica con una catena polimerica corta, quindi caratterizzata da un grado di polimerizzazione $n=0$, si opera in eccesso di epicloridrina. Tale eccesso va a minimizzare la formazione di possibili reazioni collaterali, come la formazione di molecole ramificate dovute alla reazione dell'epicloridrina con i gruppi ossidrilici secondari.

Di produzione simile al DGEBA vi è il Diglicidil etere di bisfenolo F (DGEBF), dove il bisfenolo F sostituisce il bisfenolo A offrendo una viscosità inferiore non alterando le proprietà meccaniche delle resine termoindurenti, ma garantendo una resistenza chimica maggiore. Infatti, questa tipologia di resina viene utilizzata in applicazioni come tubature, serbatoi, pavimenti e vernici, dove viene richiesta un'alta resistenza chimica.

2.2.2 Componente B

Per ottenere sistemi reticolati solidi promuovendo la reazione di polimerizzazione delle resine, è necessario aggiunge un agente reticolante o indurente, spesso indicato con il termine di componente B, come nel caso delle resine epossidiche. Esistono una molteplicità di agenti di polimerizzazione, nati per soddisfare la forte richiesta di resine differenti ottenendo prodotti dalle proprietà finali specifiche. È possibile distinguere gli indurenti in reticolanti e acceleranti, ovvero rispettivamente quelli che partecipano attivamente alla reticolazione della resina reagendo con uno o più gruppo epossidico e coloro i quali non reagiscono con i terminali epossidici della catena ma partecipano come catalizzatori andando ad accelerare il processo. Tra i reticolanti maggiormente utilizzati, bisogna citare le ammine, gli amidi, gli anidridi, mentre tra i catalizzatori gli alcoli e i fenoli.

Ci si soffermerà, in questa trattazione, principalmente sulle ammine, considerate gli agenti di polimerizzazione principali per la reticolazione delle resine epossidiche.

Le ammine sono composti organici connessi all'ammoniaca (NH_3) in cui si sostituisce uno o più atomi di idrogeno con altrettanti gruppi alchilici. Sulla base del numero di atomi di idrogeno

che viene sostituito, si possono ottenere tre tipologie di ammine: ammine primarie, caratterizzate dalla presenza di un solo gruppo alchilico, quindi capaci di reagire con due gruppi epossidici, ammine secondarie, che presentano due gruppi alchilici, quindi reagiranno con un solo gruppo epossidico e infine le ammine terziarie, costituite da tre gruppi alchilici, quindi non presentano un atomo di idrogeno attivo per poter reagire con i gruppi epossidici. Infatti, queste ultime ammine possono essere considerate appartenenti alla classe di agenti acceleranti nel processo di reticolazione e non tanto come indurenti.

Ammoniaca	Ammina primaria	Ammina secondaria	Ammina terziaria

Figura 2.5: Classificazione delle ammine sulla base del numero di atomi di idrogeno sostituiti

Le ammine possono essere ulteriormente classificate in tre categorie:

- Alifatiche
- Cicloalifatiche
- Aromatiche

La differenza risiede nella loro capacità nucleofila: le alifatiche posseggono un maggiore carattere nucleofilo, seguite dalle ammine cicloalifatiche e per ultime quelle aromatiche. Inoltre, le ammine alifatiche possono intervenire nel processo a temperatura ambiente, aspetto vantaggioso in quanto non richiedono il dispendio di ulteriori energie, a differenza delle ammine aromatiche che reagiscono con i gruppi epossidici a temperature più elevate, oltre i 250 °C. Effettuare una reticolazione a temperatura ambiente permette di ottenere un prodotto con maggiore resistenza agli urti, agli shock termici ed elettrici, ma offrono una Tg più bassa rispetto a quella che si raggiunge dalle resine polimerizzate a temperature più elevate, le quali saranno maggiormente resistenti al calore e alla trazione e agli agenti chimici.

2.3 Proprietà e Applicazioni

Le resine epossidiche sono caratterizzate da eccezionali proprietà meccaniche, chimiche ed elettriche, che permette loro di essere adoperati in molteplici ambiti. La principale caratteristica delle resine epossidiche è senza dubbio la capacità di poter modificare le proprietà finali per soddisfare requisiti specifici, grazie all'esistenza di un centinaio di indurenti che vanno ad influenzare in maniera differente la reazione con il componente A.

Nel dettaglio le resine epossidiche sono caratterizzate da un basso ritiro raggiunto durante la reticolazione, in genere compreso tra 1-2%, che impedisce lo sviluppo di tensioni interne incrementando, quindi, le resistenze meccaniche, di trazione e taglio. Il ritiro minimo che si sviluppa, inoltre, consente alle resine un'ottima aderenza superficiale. Requisito fondamentale di una buona adesione è, infatti, la presenza di una tensione superficiale della resina inferiore all'energia superficiale di molti materiali che fungono da substrato; questo è garantito da ritiri molto lievi, quasi trascurabili. La reazione di reticolazione prevede l'apertura dell'anello che non va a generare dei sottoprodotti molecolari; questa particolarità porta all'ottenimento di un materiale polimerizzato caratterizzato da un basso coefficiente di espansione termico lineare. Ulteriore proprietà che contraddistingue le resine epossidiche è la resistenza chimica e ai solventi, che impedisce la loro degradazione, a condizione che non vengano esposte ad acidi, basi o sali. Sono, inoltre, caratterizzati da un basso assorbimento di acqua e da ottime proprietà di isolamento elettrico, in quanto prive di gruppi attivi o ioni liberi all'interno della rete, conferendo eccellenti caratteristiche dielettriche. Tali proprietà consentono alle resine di essere adoperate nell'industria elettronica, per la produzione di apparecchiature elettriche, generatori, trasformatori, proteggendo i componenti da cortocircuiti, contaminanti e condizioni ambientali avverse. Da un punto di vista di processabilità, le resine epossidiche hanno una lavorazione e un funzionamento molto semplificato rispetto ad altre resine; prima che inizi la reticolazione, le resine si trovano allo stato liquido o solido, a seconda della struttura molecolare. Con l'aumentare della temperatura, la viscosità diminuisce e questa fluidità acquisita può facilitare l'incorporazione con altre componenti additivi, semplificando la lavorazione e il meccanismo di funzionamento.

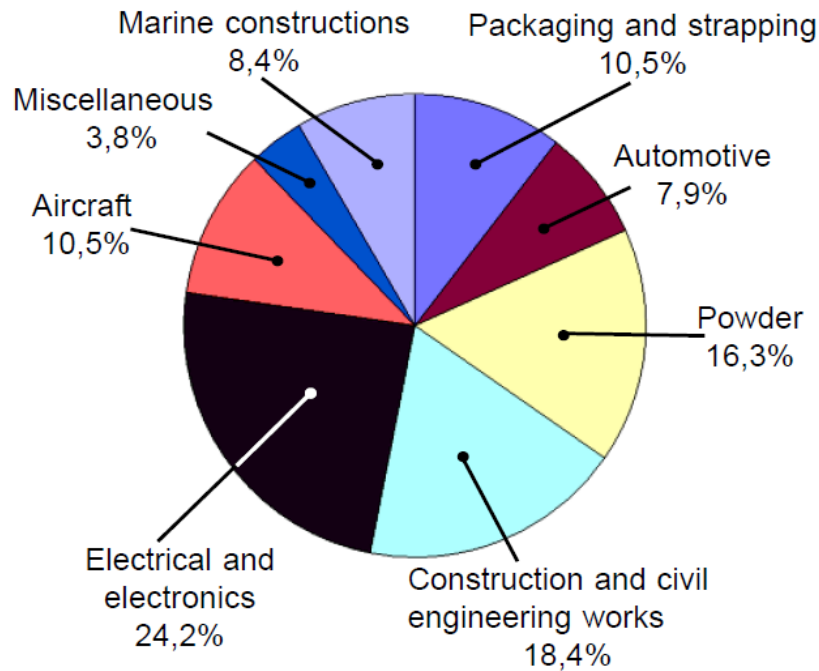


Figura 2.6: Campi di applicazione delle resine epossidiche

Come si evince dalla Figura 2.6, il campo dell'elettronica non è l'unico ambito in cui le resine epossidiche possono essere utilizzate. Sono, infatti, ampiamente utilizzate anche nell'industria edile, automotive, aerospaziale, come rivestimenti per pavimentazioni, adesivi strutturali, nella costruzione di aeromobili, automobili, biciclette, sfruttando le proprietà adesive e di resistenza alla trazione, ma anche come leganti nelle vernici per incrementare la resistenza alla corrosione.

2.3.1 Criticità nelle applicazioni strutturali

Le resine epossidiche vengono adoperati come adesivi strutturati nell'industria edile, dove solitamente è richiesta una durabilità prolungata, talvolta anche superiore ai 40-50 anni; sorge, pertanto, l'interrogativo, in fase di progettazione, di come tali materiali potranno comportarsi negli anni e quali sono i fattori che provocano la degradazione del materiale. Questi aspetti possono, infatti, influenzare negativamente le prestazioni riducendone la durata complessiva. Gli effetti di condizioni ambientali critiche, quali temperatura, umidità, lunghe esposizione ai raggi UV, vanno a generare dei cambiamenti permanenti nel materiale, sia di natura visiva, come lo scolorimento del materiale, ma anche di natura fisica, come fragilità, formazione di crepe, riduzione della duttilità, che vanno a compromettere l'applicabilità degli adesivi stessi.

Ad esempio, temperature elevate portano ad una scissione della lunga catena, con conseguente riduzione del peso molecolare e della distribuzione. Per temperature superiori alla temperatura di transizione vetrosa, infatti, il materiale passa da un comportamento rigido e duro ad uno duttile e gommoso, compromettendone l'applicazione. Anche l'umidità è un fattore rilevante che influisce sulle prestazioni del sistema. Infatti, per effetto della diffusione di umidità, l'epossidica tende ad assorbire acqua, provocando un allontanamento delle catene polimeriche e un aumento del volume libero, sviluppando fenomeni di rigonfiamento, plasticizzazione, idrolisi, crepe, che causano effetti dannosi come diminuzione drastica della Tg e riduzione della resistenza meccanica, generando un indebolimento dell'adesivo. La velocità di assorbimento può essere oltretutto aumentata se si sottoponesse la resina a temperature superiori alla Tg. Infatti, è importante sottolineare che tali fenomeni, se combinati, possono competere all'interno del materiale: quando il materiale è sottoposto a temperature elevate, da un lato viene accelerato il movimento molecolare, i gruppi amminici dell'indurente si legano molto più rapidamente ai carboni degli anelli epossidici, aumenta la densità di cross-link e quindi la reticolazione viene completata, ma dall'altro l'umidità ha più facilità a penetrare nella catena, aiutata dal calore, legandosi ai siti idrofili della resina epossidica causando la plasticizzazione della struttura. L'effetto dell'umidità a lungo termine potrebbe annullare i benefici apportati dall'aumento di temperatura, facendo crollare la Tg.

Talvolta, però, il degrado del materiale è da considerarsi reversibile e dipendente dalla durata di esposizione alle condizioni critiche.

Le condizioni operative, infatti, tendenzialmente prevedono temperature intorno ai 20-25 °C con una umidità massima del 60%.

Capitolo 3: Materiali e Metodi adoperati

Il presente capitolo segna l'inizio del caso sperimentale. Verranno, infatti, presentati i materiali adoperati per la realizzazione delle resine epossidiche pure e dei laminati in fibra di carbonio, e i metodi idonei per la finalità della tesi, utili per lo studio delle proprietà chimico-fisiche, termiche e meccaniche.

3.1 Resina usata nella sperimentazione

Per lo studio è stata adoperata una resina epossidica bicomponente, denominata FB-RC01, del sistema BETONTEX, fornita dall'azienda Fibre Net Spa, specializzata nello sviluppo e produzione di sistemi e materiali compositi affidabili e performanti adatti al rinforzo, recupero e messa in sicurezza del patrimonio infrastrutturale e edilizio, permettendo di rispondere alle esigenze specifiche richieste dai professionisti del settore.

La resina RC01 è una resina epossidica a bassa viscosità, utilizzabile sia come primer che come rinforzo, dotata di due componenti, la resina e il suo catalizzatore, indicati rispettivamente come componente A e componente B, il cui dosaggio deve essere eseguito in proporzione resina/catalizzatore pari a 2:1. La quantità di resina necessaria per la realizzazione di materiali compositi, come i laminati, deve essere valutata sulla base del pezzo da eseguire e in funzione del tempo di gel.

Di seguito viene riportata la scheda tecnica della resina fornita dal produttore, comprendente le caratteristiche fisiche e meccaniche della stessa:

DATI TECNICI

	Descrizione
Nome Commerciale	Betontex FB-RC01
Produttore	Fibre Net SpA
Tipo di resina	epossidica bicomponente

CARATTERISTICHE FISICHE

Proprietà		U.M.	Valore		Rif.
			versione invernale	versione estiva	
Rapporto di catalisi		-	2 : 1		
Peso specifico a 20 °C		g/cm³	1,05		
Tempo di gelo a una temperatura di	5 °C	min	-	-	
	10 °C		100	-	
	20 °C		45	-	
	30 °C		20	60	
	40 °C		10	40	
Tempo di indurimento a 20 °C		h	12 a 24	14 a 16	
Temperatura di applicazione		°C	7 / 25	30 / 40	
Temperatura di transizione vetrosa T _g		°C	58		ISO 11357-2:1999 (DSC)

CARATTERISTICHE MECCANICHE

Proprietà	u.m.	Valore	Rif.
Resistenza a trazione	MPa	60	ISO 527-1-2
Modulo elastico a trazione	MPa	2980	ISO 527-1-2
Allungamento a trazione	%	1,8	ISO 527-1-2
Resistenza a compressione	MPa	> 60	ASTM D695

Resistenza al taglio	MPa	> 16	UNI EN 12188
Resistenza al taglio in compressione	MPa	a 50°C > 65 a 60°C > 75 a 70°C > 90	UNI EN 12188
Resistenza a trazione	MPa	> 20	UNI EN 12188
Ritiro lineare a 30°C	%	0,065	UNI EN 12617-1
Resistenza alla compressione	MPa	> 70	UNI EN 12190
Durabilità		specificata superata	UNI EN 13733
Aderenza (Nota2)		specificata superata	UNI EN 12188
Sensibilità all'acqua		conforme	
Modulo elastico a trazione	MPa	> 2000	ISO 527-1-2
Allungamento a rottura	%	> 1,5	ISO 527-1-2
Carico di rottura a trazione	MPa	> 60	ISO 527-1-2

Figura 3.1: Caratteristiche fisiche e meccaniche della resina FB-RC01 fornite da Fibre Net SpA

3.2 Fibra utilizzata nella sperimentazione

Per la realizzazione dei laminati in resina epossidica fibrorinforzati, sono stati adoperate fibre di carbonio, realizzate dalla stessa ditta Fibre Net Spa che ha fornito la resina RC01, che si occupa della produzione di componenti per l'edilizia.

In modo particolare, la fibra in questione è denominata FB-GV420U-HM; si tratta di un rinforzo unidirezionale termosaldato in fibra di carbonio ad elevato modulo elastico, spesso utilizzato per rinforzare strutture in calcestruzzo armato.

Di seguito si riporta la scheda tecnica fornita dalla casa produttrice:

BETONTEX® FB-GV420U-HM			
DATI TECNICI			
	Descrizione	Rif.	
Nome Commerciale	Betontex FB-GV420U-HM	-	
Produttore	Fibre Net SpA		
Tipo di rinforzo	Unidirezionale in fibra di carbonio ad alto modulo	CNR-DT 200	
Peso (g/m²)	400	ISO 3374	

CARATTERISTICHE MECCANICHE E GEOMETRICHE			
Proprietà	u.m.	Valore	Rif.
Larghezza del nastro	mm	200/500	CNR-DT 200
Spessore equivalente di fibra	mm	0,222	UNI EN 2561
Sezione del rinforzo	mm²	44/110	CNR-DT 200
Tensione di rottura a trazione della fibra	MPa	4700	ISO 10618
Modulo elastico a trazione della fibra	GPa	390	ISO 10618
Allungamento a rottura della fibra	%	1,2	ISO 10618
Densità delle fibre	g/cm³	1,80	ASTM D792, ISO 1183-1

CARATTERISTICHE	VANTAGGI
• Elevate resistenze meccaniche • Elevata resistenza alla corrosione • Compatibilità con malte a base calce	• Durabilità ed efficacia dell'intervento • Adattabilità a geometrie irregolari • Bassissimi spessori e bassa invasività

Figura 3.2: Scheda tecnica della fibra FB-GV420U-HM fornita dalla Fibre Net Spa

Il suo utilizzo consente di incrementare la resistenza alla sollecitazione di taglio e di trazione del supporto rinforzato, ma anche la sua duttilità. Il nastro adoperato in laboratorio presentava una larghezza di 10 cm e una lunghezza di 10 m; pertanto, è stato opportuno tagliare il tessuto delle dimensioni desiderate.

3.3 Metodi adoperati

Il processo di polimerizzazione della resina epossidica, come è stato detto in precedenza, dipende fortemente dalla temperatura, che va ad influire sulle proprietà chimiche, fisiche e meccaniche. Risulta, pertanto, inevitabile effettuare delle analisi termiche per monitorare il processo. Esistono tecniche differenti con caratteristiche specifiche per ognuna di esse. Le informazioni ottenibili sono molteplici, possono riguardare, ad esempio, un cambiamento di stato, una variazione dimensionale, variazione di proprietà meccaniche. Nella presente sperimentazione sono state adoperate in modo particolare la Calorimetria a Scansione Differenziata (DSC), l'Analisi Termica Differenziata (DTA) combinata con l'Analisi Termogravimetrica (TG) e l'Analisi Termomeccanica (TMA).

È stata inoltre effettuata l'analisi chimica tramite la Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier (FTIR) per valutare la composizione chimica dei provini realizzati e individuare la presenza di eventuali difetti e/o inclusioni.

3.3.1 DSC

La Calorimetria a Scansione Differenziata (DSC) è una tra le tecniche di analisi termica maggiormente utilizzate per caratterizzare i materiali. È in grado, infatti, di studiare accuratamente le proprietà termiche dei compositi, come temperatura di transizione vetrosa, temperatura di fusione o temperatura di cristallizzazione, in funzione del tempo. Inoltre, è l'unico metodo per la misura diretta dell'entalpia del sistema a seguito di una diminuzione o un incremento controllato della temperatura. È presente un materiale inerte di riferimento, in genere un crogiolo vuoto, che viene sottoposto allo stesso ciclo termico del campione da analizzare. La strumentazione comprende, inoltre, un supporto per campione e materiale di riferimento, una sorgente di calore e un sistema di termocoppia per il controllo della

temperatura. Per effetto della variazione di temperatura, lo strumento è in grado di misurare la differenza di calore che viene assorbita o ceduta dal campione.

Esistono due tipi differenti di DSC, a seconda del meccanismo di funzionamento:

- DSC a compensazione di potenza;
- DSC a flusso di calore.

In un DSC a compensazione di potenza sono presenti forni separati per il campione e il riferimento.

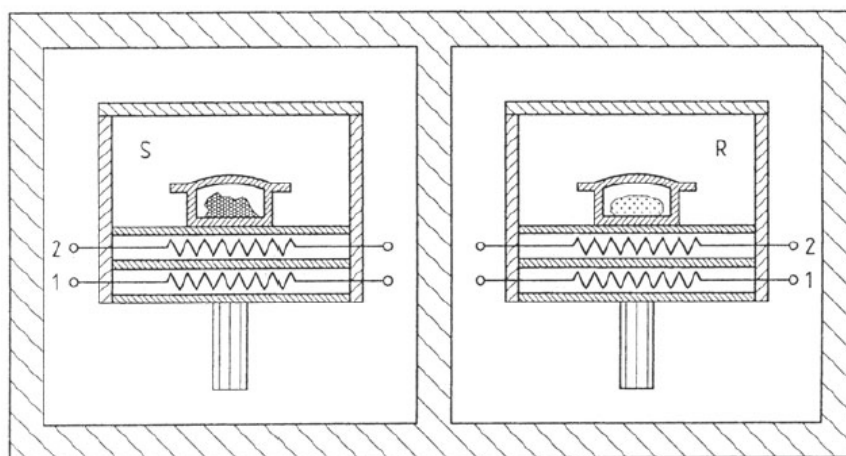


Figura 3.3: Rappresentazione schematica di una DSC a compensazione di potenza

Come si osserva nella Figura 3.3, ogni forno è costituito al suo interno da un elemento riscaldante (indicato con il numero 1 nella figura) e un termometro a resistenza in platino (numero 2 nella figura). Pertanto, vengono applicate correnti separate ai riscaldatori per mantenere i materiali alla stessa temperatura. L'energia che viene spesa per tale operazione misura la variazione di entalpia del campione rispetto al materiale di riferimento, che verrà espressa nel diagramma come un picco endotermico o esotermico a seconda che il calore venga assorbito o rilasciato, rispettivamente. Il DSC a flusso di calore è, invece, caratterizzato dalla presenza di un unico forno comune nel quale campione e riferimento vengono riscaldati tramite termocoppie ad una velocità di riscaldamento programmata e quindi il calore viene trasferito ad entrambi i crogioli attraverso il disco termoelettrico su cui vengono posizionati il campione e il materiale di riferimento. lo schema di funzionamento è rappresentato nella figura di seguito.

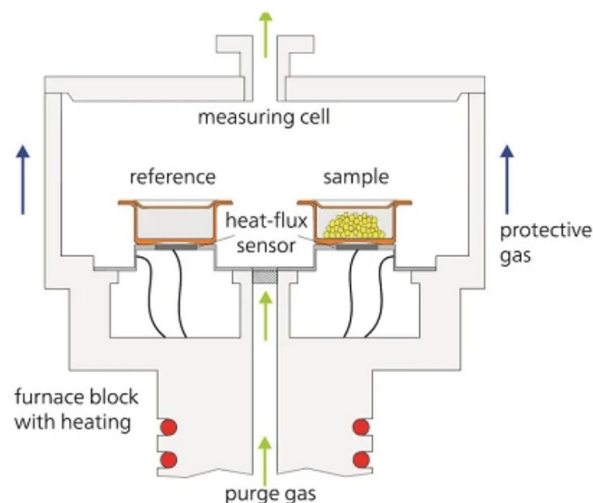


Figura 3.4: Schema di funzionamento di una DSC a flusso di calore

Nel momento in cui avviene un evento termico, a causa della capacità termica del campione, si genera una differenza di temperatura che viene convertita in flusso di calore. Il DSC a compensazione di potenza garantisce un controllo migliore della temperatura nel campione, e quindi maggiore efficienza e risoluzione, in quanto permette di mantenere alla stessa rampa di temperatura sia il campione che il riferimento.

Un generico grafico risultante a seguito di un'analisi DSC è illustrato nella Figura 3.5 dove vengono riportate la T_g , la T_m e la T_c , rispettivamente la temperatura di transizione vetrosa, la temperatura di fusione e la temperatura di cristallizzazione.

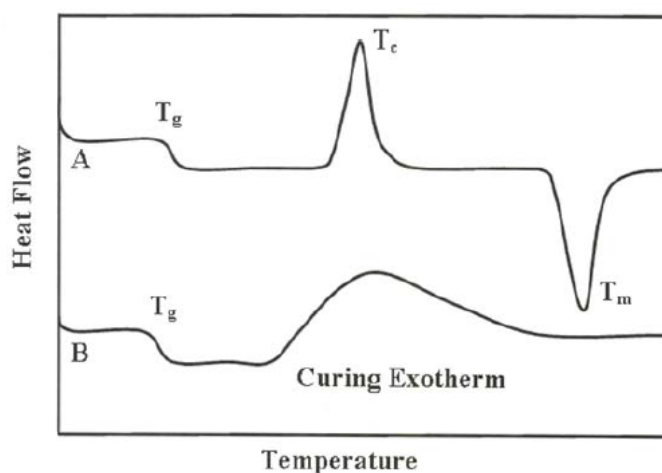


Figura 3.5: Tipico grafico di una DSC per un polimero termoplastico (A) e un polimero termoindurente (B)

La transizione vetrosa è associabile ad una transizione del II ordine, quindi ad una discontinuità della derivata seconda dell'energia libera di Gibbs rispetto alla temperatura. Questo comporta semplicemente una variazione del calore specifico (ΔC_p), assimilabile nel diagramma ad un cambio di pendenza, a differenza di quanto avviene per la T_m o la T_c , che si manifestano come picchi endotermici o esotermici rispettivamente, in quanto riconducibili ad una transizione di I ordine che coinvolge una variazione di calore, assorbito o ceduto.

Per lo studio sperimentale è stato utilizzato lo strumento Netzsch DSC 214 Polyma presente nel laboratorio chimico situato presso l'edificio MO26 del DIF. Lo strumento opera secondo la modalità a flusso di calore; la casa produttrice ha optato per questa scelta per il design più semplice se paragonato al DSC a compensazione di potenza, grazie alla presenza di un solo forno per il posizionamento del campione da esaminare e del materiale di riferimento, garantendo in questo modo dei costi di produzione e manutenzione inferiori. Inoltre, presenta una linea di base stabile favorendo gli esperimenti che richiedono tempi lunghi, una ridotta sensibilità alle interferenze esterne, e ancora una flessibilità dei portacampioni, il che consente l'analisi di campioni di diverse tipologie e grandezze.

Tramite lo strumento si ottiene, pertanto, un grafico che mette in relazione la temperatura con il flusso di calore e una volta acquisito è possibile analizzare tale grafico tramite il software Netzsch Proteus, integrato con la strumentazione.

È stato opportuno rispettare alcune normative vigenti per la preparazione, la valutazione e l'interpretazione dei dati.

La norma UNI-EN-ISO 11357-2, in particolare, prevede di inserire all'interno del portacampioni un quantitativo di materiale estratto dal centro del pezzo di peso variabile tra 5 mg e 20 mg e con una forma il più regolare possibile in modo da avere un riscaldamento uniforme sul campione in questione.

Lo strumento è raffreddato con azoto liquido, infatti, è necessaria una iniziale calibrazione prima di procedere con l'analisi. È possibile sottoporre i campioni a differenti cicli termici, scelti arbitrariamente dall'operatore, intervenendo su parametri come temperatura e velocità di riscaldamento/raffreddamento, in base al grado di accuratezza desiderato e al tipo di materiale da esaminare. Inoltre, le misure richiedono un doppio ciclo termico per eliminare eventuali tensioni residue sul materiale. Infatti, per i risultati di interesse, si fa riferimento ai valori del secondo ciclo.

Di seguito si riportano le specifiche tecniche fornite dalla casa produttrice:

DSC 214 Polyma	
Temperature range	-170°C to 600°C
Heating/Cooling rate	0.001 K/min to 500 K/min*
Indium Response Ratio	> 100 mW/K**
Resolution (technical)	0.1 µW
Enthalpy precision	▪ ± 0.1% for indium ▪ ± 0.05% to ± 0.2% for most samples
Specific heat determination	Optional
Temperature modulation	Optional
Cooling device options	▪ Compressed air cooling (RT to 600°C) ▪ IC40 (-40°C to 600°C) ▪ IC70 (-70°C to 600°C) ▪ LN ₂ , automatically controlled (-170°C to 600°C)
Gas atmospheres	Inert, oxidizing, static and dynamic operation
Gas controller	▪ Switches for 3 gases included ▪ MFC for 3 gases, optional
ASC	Up to 20 samples and references, optional
Software	<i>Proteus*</i> , including <i>SmartMode</i> , <i>ExpertMode</i> , <i>AutoCalibration</i> , <i>AutoCooling</i> , <i>AutoEvaluation</i> , <i>Identify</i> , <i>OIT</i> , <i>predefined methods</i> , etc. The software runs under the operating systems, Windows® 7, Windows® 8.1. and Windows® 10
* Maximum rates depend upon the temperature	
** Related to indium as standard material under measurement conditions typically used for polymer investigation (10 mg sample mass, 10 K/min heating rate, nitrogen atmosphere)	

Figura 3.6: Specifiche tecniche dello strumento DSC 214 Polyma fornite dalla Netzsch

Come si evince dai parametri operativi, il range di temperatura è molto vasto, favorendo lo studio di una grande varietà di materiali, nella configurazione solida compatta, liquida, sotto forma di polveri, fibre, ma anche campioni viscosi.

3.3.2 DTA

Un altro metodo di analisi termica adoperato nel presente studio è l'Analisi Termica Differenziale (DTA). Questa tecnica misura la differenza di temperatura esistente tra il campione e il materiale di riferimento, quando vengono sottoposti ad uno stesso programma termico di riscaldamento o raffreddamento controllato.

La strumentazione comprende, pertanto, dei sensori di temperatura per il controllo della stessa e dei portacampioni, tra i quali deve essere garantito sempre un contatto diretto e costante durante tutta la misurazione. Durante il ciclo termico, il riferimento, essendo un materiale inerte, segue l'andamento della temperatura impostato dal sistema, mentre il campione è

soggetto a possibili reazioni. L'analisi, infatti, permette di osservare fenomeni endotermici ed esotermici, che generano rispettivamente un deficit e un surplus termico nel campione rispetto al materiale di riferimento.

Il funzionamento, pertanto, è molto simile a quello della DSC; a differenza di quest'ultima, però, non è termostato, pertanto, non è in grado di gestire e regolare la misura in riscaldamento e raffreddamento. Tramite la DTA è possibile determinare le temperature caratteristiche e fare considerazioni qualitative sul calore, mentre la DSC, essendo un calorimetro, individua anche i valori di calore, come calore di fusione o cristallizzazione, rendendola di fatto una tecnica quantitativa.

Sia la DTA che la DSC possono essere utilizzate insieme ad altri metodi di analisi termica, spesso vengono combinate con la termogravimetria (TG), analisi che misura la variazione di peso del campione durante un graduale riscaldamento o raffreddamento. L'analisi termogravimetrica da sola studia la stabilità termica, la cinetica di decomposizione di sistemi multicomponenti, le reazioni chimiche che portano al rilascio di prodotti volatili, il contenuto di umidità o solventi residui; se combinata con le analisi termiche come DSC e DTA, invece, permette di ottenere maggiori informazioni sul comportamento del campione, comprese eventi endotermici ed esotermici, superando il problema legato all'impossibilità di visualizzare transizioni termiche che non presentano variazioni di massa. Pertanto, l'accoppiamento delle tecniche è sempre più adoperato, grazie anche alla peculiarità di poter valutare simultaneamente variazioni calorimetriche e di massa sullo stesso campione, sotto le stesse condizioni. La strumentazione di un STA, nome con cui viene normalmente identificato l'accoppiamento di analisi termiche, presenta una termobilancia a geometria orizzontale, ovvero una bilancia a due bracci in cui uno di questi è posizionato orizzontalmente rispetto al campione all'interno della fornace. Tuttavia, richiede tempi di preparazione e analisi più lunghi, maggiori costi per la strumentazione, maggiore predisposizione ai guasti e talvolta minore precisione nei risultati. Per lo studio sperimentale, è stato utilizzato lo strumento Netzsch STA 449 F3 Jupiter presente nei laboratori dell'edificio MO26 del DIF. Esso è costituito da diversi forni intercambiabili dell'operatore a seconda del tipo di analisi che si sta effettuando, i quali ricoprono l'intero intervallo di temperatura che questa macchina è in grado di sopportare. La velocità di riscaldamento e/o raffreddamento può arrivare fino a 50 K/min.

Di seguito è riportata la scheda tecnica fornita dalla casa produttrice.

STA 449 F3 Jupiter®	
Design	Top-loading
Temperature range	-150°C to 2400°C
Furnace	Variety of furnaces incl. high-speed, water-vapor, low to highest temperature, e.g., silver, platinum, tungsten, etc.
Motorized furnace hoist	Double hoist for two furnaces (incl. SKIMMER furnace) or one furnace (excl. SKIMMER furnace) + automatic sample changer
Heating rate	0.001 to 50 K/min (furnace-dependent) - High-speed furnace: up to 1000 K/min
Sensors	TGA, TGA-DTA, TGA-DSC, TGA-DSC _μ , special sensors for hanging samples. Sensors can be changed out easily in a matter of moments
Vacuum-tight	10 ⁻⁴ mbar ¹
AutoVac	Option for software-controlled automatic evacuation
Evacuation system	Options for one and two furnaces; manual or software-controlled operation
Atmospheres	Inert, oxidizing, static, dynamic, vacuum
Oxygen trap system (OTS®)	Optional
Automatic sample changer (ASC)	20 crucible positions (optional)
Gas flow control	Integrated frits (optional 3 mass flow controllers)
Temperature resolution	0.001 K
Balance resolution	0.1 µg (over the entire weighing range)
Balance drift	< 5 µg/hour
Maximum sample load	35000 mg (incl. crucible), corresponds to TGA measuring range
Sample volume (max.)	- TGA: up to 10 ml - DSC: 0.19 ml - DTA: 0.9 ml
DSC enthalpy accuracy	1% (for indium)
Evolved gas analysis	QMS (via capillary coupling or direct via SKIMMER system), GC-MS and/or FT-IR couplings, PulseTA® (optional)
Optional instrument specialties	- Glove box version - Corrosion-resistant version

Figura 3.7: Scheda tecnica dello strumento STA 449 F3 Jupiter della Netzsch

3.3.3 TMA

L'Analisi Termomeccanica (TMA) è un'altra tecnica di analisi termica, in grado di misurare le variazioni dimensionali di un campione in funzione del tempo o della temperatura quando questo viene sottoposto a riscaldamento, raffreddamento o mantenimento in condizioni isotermitiche sotto l'azione di una forza meccanica. La TMA è utilizzata anche per valutare proprietà come temperatura di rammollimento, temperatura di transizione vetrosa, temperatura di fusione. Il grafico che si ottiene da una analisi termomeccanica presenta un brusco cambiamento di pendenza nella regione in cui avviene la transizione vetrosa, che rappresenta la variazione del coefficiente di espansione termico lineare; pertanto la T_g può essere facilmente ricavata dall'intersezione di due rette tangenti: la prima ottenuta nella regione pre-transizione, ovvero quella allo stato vetroso, e la seconda tracciata nella regione di temperatura post-

transizione in cui il materiale si trova allo stato gommoso quindi espande più rapidamente. Questo metodo viene ben descritto nella figura sottostante:

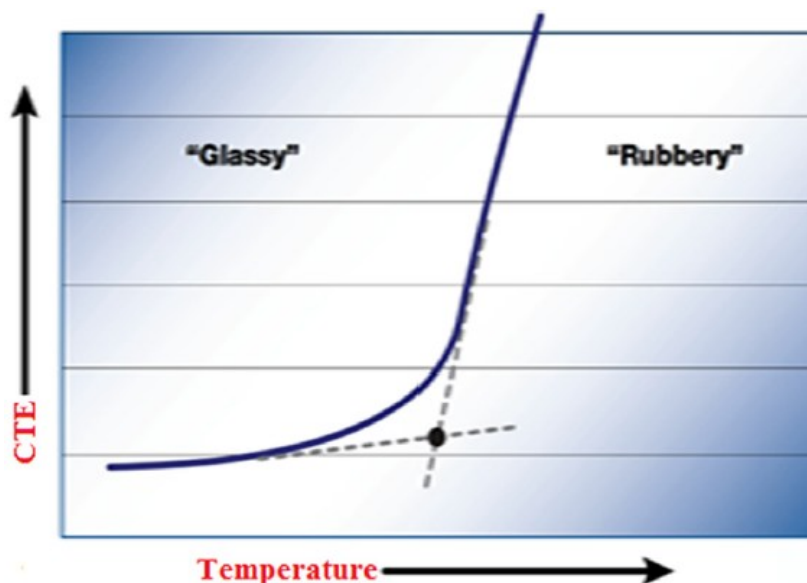


Figura 3.8: Metodo di identificazione della Tg sul grafico di una TMA

La TMA fornisce un grado di sensibilità e accuratezza maggiore se paragonata alla DSC per il rivelamento della Tg di compositi a matrice polimerica, materiali altamente reticolati. Spesso, però, può essere utilizzata in combinazione con le altre tecniche di analisi termica per la caratterizzazione di polimeri e compositi, in quanto capace di rilevare minime variazioni che sarebbero impercettibili dalle altre tecniche precedentemente descritte.

Nel presente studio è stata adoperata la macchina TMA 402 F1 Hyperion del gruppo Netzsch, presente nei laboratori dell'edificio MO26 del Dipartimento. Essa è dotata di un trasduttore LVDT, in grado di rilevare le più piccole variazioni di lunghezza, fino all'ordine dei nanometri. È stata adoperata, pertanto, per rilevare importanti informazioni sulle proprietà dimensionali, come espansione e contrazione dei compositi fibrorinforzati durante la polimerizzazione.

La forza agente sul campione è regolabile, permettendo l'analisi di materiali sensibili come film sottili, ma anche materiali dalle geometrie più grandi. Infatti, grazie al sistema di controllo elettronico della forza, è possibile applicare un carico di forza fino a 4 N, con una risoluzione

digitale < 0,01 mN. Nella figura sottostante vengono riportate le principali specifiche tecniche dello strumento adoperato.

TMA 402 F1/F3 Hyperion*	
Interchangeable, vertical furnaces (located on motorized hoist)	▪ Steel furnace: -150°C to 1000°C ▪ SiC furnace: RT to 1550°C ▪ IC-furnace: -70°C to 450°C ▪ Copper furnace: -150°C to 500°C (possible coupling to humidity generator) ▪ Water-vapor furnace: RT to 1250°C (for measurements under steam by coupling to water-vapor generator or to humidity generator)
Heating/cooling rates	0.001 K/min to 50 K/min
Cooling systems	▪ For steel and copper furnace: ▪ Liquid nitrogen cooling (optional with 60-liter Dewar; convenient refill system) ▪ Vortex tube (based on compressed air) ▪ Intracooler for IC-furnace ▪ Forced air for SiC-furnace
Measurement modes	Expansion, penetration, 3-point bending, tension
Measuring ranges/ Δl resolution	▪ 500 μm (± 250 μm) / 0.125 nm ▪ 5000 μm (± 2500 μm) / 1.25 nm
Force and displacement	Simultaneous measurement of force and displacement signal
Force range (load at sample)	0.001 N to 3N (F3) / 4 N (F1) in steps of 0.02 mN without using additional weights
Force resolution	< 0.01 mN
Modulated force	▪ 0.0003 Hz to 1 Hz; customizable frequencies ▪ Wave forms: square, sinusoidal, triangular, steps, ramps, single pulses
Interchangeable sample holder systems	▪ Fused silica: up to 1100°C ▪ Alumina: up to 1550°C
Special sample containers	For tests on pastes, powders, liquids, waxes, molten metals, immersion
Sample dimensions	▪ Length: 30 mm max.; alumina sample holder Ø 10 mm max., fused silica sample holder Ø 12 mm / 8 mm; ▪ Automatic sample length determination (precision: 0.01 mm)
Atmospheres	Software-controlled, inert, oxidizing, reducing, vacuum

Figura 3.9: Caratteristiche principali della TMA 402 F1 Hyperion fornite dalla Netzsch

3.3.4 FTIR

La spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR) è una specifica tecnica analitica della spettroscopia IR che da informazioni sulla composizione chimica di un materiale.

Lo strumento su cui si fonda tale analisi, prende ispirazione dall'interferometro di Michelson, mostrato nella Figura 3.10.

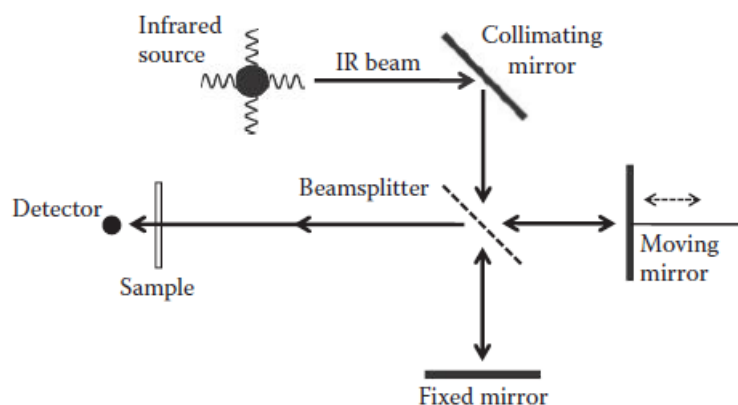


Figura 3.10: Schema base dell'interferometro di Michelson

La sorgente infrarossa emette una radiazione che viene intercettata dal beamsplitter (o partitore ottico), un dispositivo che ha il compito di trasmettere parte della luce incidente e rifletterne un'altra parte; pertanto, il fascio trasmesso passa attraverso il beamsplitter e arriva sullo specchio fisso, cioè uno specchio che rimane ancorato nella sua posizione, mentre il fascio riflesso giunge sullo specchio mobile, che trasla avanti e indietro lungo l'asse ottico. Quando i fasci riflettono dagli specchi verso il beamsplitter, vengono ricombinati in un unico fascio di luce che interagisce sul campione e quindi sul detector, posto dietro il campione. Tutto ciò genera una differenza di cammino ottico che si traduce in un fenomeno di interferenza costruttiva o distruttiva, a seconda che le onde siano rispettivamente in fase o fuori fase. Il segnale risultante è un interferogramma, che viene modulato a seconda degli spostamenti dello specchio mobile; questo, però, si presenta come una sovrapposizione di onde di difficile interpretazione; quindi, necessita di un algoritmo matematico per poter decodificare il segnale, e convertire l'intensità dal dominio del tempo al dominio delle frequenze. Tale algoritmo è la Trasformata di Fourier che consente di generare lo spettro IR finale. Il risultato è quindi un grafico bidimensionale che riporta in ascissa il numero di onde (generalmente espresso in cm^{-1}) e in ordinata l'intensità del segnale (espressa in percentuale di Trasmissione o Assorbimento). Si usa la tecnica FTIR per identificare la natura chimica e i gruppi funzionali presenti nei composti, dal momento che ogni legame chimico presenta una propria frequenza di assorbimento IR caratteristica. Infatti, si basa sul principio che atomi delle molecole costituenti i materiali subiscano dei moti vibrazionali caratteristici, come stretching (stiramento) o bending (flessione), a seguito dell'eccitazione da parte di un fascio di luce con frequenze nel campo del medio infrarosso, generalmente compreso tra 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . Nella regione compresa tra

4000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} si trovano i gruppi funzionali delle molecole, come ad esempio legami N-H, C-H, C=O, C=C, mentre la zona al di sotto di 1500 cm^{-1} è riservata alle impronte digitali (fingerprint), che contiene bande estremamente caratteristiche associate a ciascuna singola molecola. Lo spettro che si ottiene dall'analisi può essere confrontato con quelli noti presenti in letteratura per identificare in maniera univoca il composto preso in esame. La tabella di seguito riportata individua alcuni dei gruppi funzionali, ognuno caratterizzato dalla propria frequenza di assorbimento di radiazione infrarossa.

Legame	Numero d'onda (cm^{-1})
N-H (ammine)	3300-3500
O-H (alcol)	3230-3550
C-H	2850-3300
O-H (acidi)	2500-3000
$\text{C}\equiv\text{N}$	2220-2260
C=O	1680-1750
C=C	1620-1680
C-O	1000-1800
C-C	750-1100

Tabella 3.1: Assorbimento IR di alcuni gruppi funzionali

È una tecnica estremamente veloce, con una durata massima di qualche minuto, consentendo anche di misurare più frequenze in contemporanea, accumulando in questo modo numerose scansioni. Tuttavia, è uno strumento sensibile ai rumori di fondo dovuti a fluttuazioni atmosferiche di anidride carbonica e vapore acqueo, che possono schermare il segnale di interesse del campione; infatti, necessita di una fase preliminare consistente nella registrazione di uno spettro di background dell'aria, in modo poi da sottrarre tale rumore in fase di interpretazione dei risultati.

In questo lavoro è stato utilizzato lo spettrofotometro FTIR MIR Vertex 70 prodotto dalla ditta Bruker presente nel Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti (CIGS) dell'Università, che è integrato con il software Bruker OPUS 5.0 per l'elaborazione dei dati ottenuti.

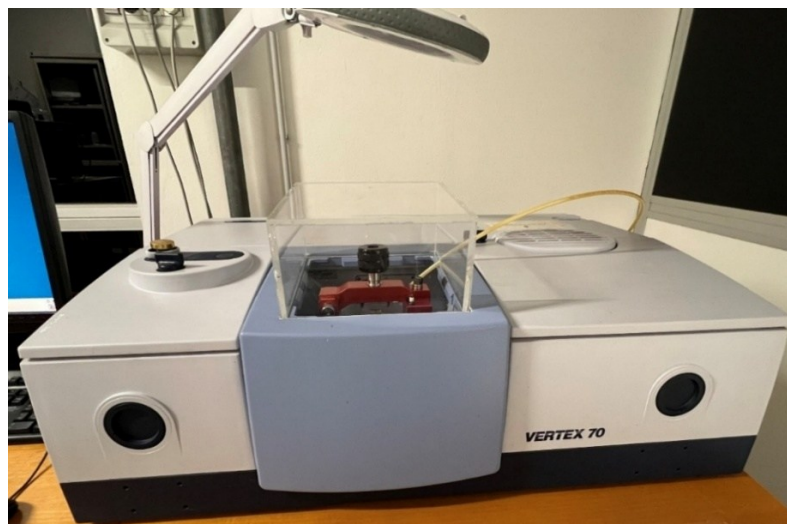


Figura 3.11: Spettrofotometro MIR FTIR Vertex 70 della ditta Bruker

Capitolo 4: Preparativa e Analisi dei provini

Il capitolo si incentrerà sulla prima fase di sperimentazione, focalizzata sulla realizzazione dei campioni di resina epossidica di vari spessori e dei laminati. Tale fase è stata svolta presso il “Laboratorio Tecnologico” del Dipartimento di Ingegneria Enzo Ferrari ubicato nell’edificio MO-26.

Sono stati adoperati utensili, strumentazioni e macchinari idonei allo scopo. A tal proposito sono state effettuate delle prove preliminari, in primo luogo per identificare lo stampo opportuno per realizzare i provini al fine di individuare la dimensione opportuna degli stessi.

4.1 Preparazione dei provini in resina epossidica

Tutti i campioni sono stati realizzati adoperando lo stesso meccanismo, con la differenza riguardante la variazione delle condizioni ambientali. Come primo step è stato preparato il piano di lavoro, sul quale eseguire i campioni di resina epossidica. Esso consiste in un piano di materiale polimerico in maniera tale da facilitare il distacco della resina una volta reticolata. Sono stati utilizzati dei blocchi dello stesso materiale polimerico per delimitare le zone di stesura della resina che tramite l’ausilio di nastro adesivo, ha permesso l’ancoraggio dei blocchi sul piano di lavoro. Questo ha permesso di realizzare 3 aree rettangolari di dimensioni pari a 5x29 cm.

Terminata la preparazione del piano di lavoro si è proceduto con la preparazione delle resine. Al fine di valutare l’influenza dello spessore sulle proprietà del materiale, sono stati realizzati 3 provini per ogni condizione ambientale, caratterizzati da spessori differenziati. Tenendo conto della capacità volumetrica totale della singola area dello stampo, che ha significato essere pari a 100g di resina epossidica, i restanti 2 provini sono stati prodotti con frazioni di massa rispettivamente pari a $\frac{2}{3}$ e $\frac{1}{3}$ rispetto al massimo nominale, ottenendo in questo modo una scala di spessori perfettamente proporzionale.

La resina RC01, fornita da “Fibre Net Spa”, è composta da due componenti, identificati con le lettere A e B, indicanti rispettivamente la resina e il suo indurente, il cui rapporto di miscelazione fornito dalla casa produttrice è 2 parti del componente A con 1 parte di agente di reticolazione. Pertanto:

- Per la formazione di 100g di resina sono stati miscelati 66,67 g di componente A e 33,33g di componente B
- Per la formazione di 66,67 g di resina sono stati miscelati 44,45 g di componente A e 22,22 g di componente B
- Per la formazione 33,34 g di resina sono stati miscelati 22,23 g di componente A e 11,11 g di componente B

I quantitativi di resina e catalizzatore possono essere riassunti dalla seguente tabella:

<i>PROVINI</i>	<i>PESO (totale)</i>	<i>COMPONENTE A</i>	<i>COMPONENTE B</i>
<i>1</i>	100 g	66,67 g	33,33 g
<i>2</i>	66,67 g	44,45 g	22,22 g
<i>3</i>	33,34 g	22,23 g	11,11 g

Tabella 4.1: Quantitativi dei componenti A e B adoperati per i provini di resina epossidica

Dopo aver accuratamente pesato i componenti A e B, è stato versato il componente B in A, essendo l'indurente di consistenza più fluida; si è proceduti con la miscelazione tramite l'utilizzo di un agitatore meccanico ad asta per un tempo sufficiente al raggiungimento di una miscela omogenea e quanto più possibile priva di bolle. Tra una miscelazione e l'altra è stato opportuno pulire lo strumento avvalendosi di un solvente, come l'acetone, per evitare contaminazioni. Una volta ottenuta la miscela della viscosità e dell'aspetto desiderata, è stata colata all'interno dello stampo precedentemente rivestito con un foglio di pellicola per facilitare ulteriormente l'estrazione alla completa reticolazione. Infatti, la reazione di reticolazione della resina necessita di almeno 24 ore.



Figura 4.1: Fasi del processo di preparazione delle resine

4.1.1 Ambiente

In questo lavoro sono state analizzate l'influenza che lo spessore e le condizioni ambientali, quali temperatura e umidità, hanno sulla polimerizzazione del composito. A tal proposito, la reticolazione è stata eseguita all'interno di una camera climatica variando la temperatura e l'umidità per tutte le resine realizzate.

Per poter fare ciò è stata utilizzata la camera climatica Climatest CH250 della casa produttrice Argolab presente nel Laboratorio Tecnologico del DIFE. Tale camera ha un campo di lavoro della temperatura compreso tra 0 °C e 85 °C senza umidità, che diventa compreso tra 10 °C e 75 °C in presenza di umidità, mentre quest'ultima ha un range variabile da 45% al 95%. Il macchinario è realizzato in acciaio inossidabile ed è fornito di tre scomparti anch'essi in acciaio sui quali si posizionano i campioni. È, inoltre, dotato di un display sul quale impostare i parametri combinati di lavorazione.



Figura 4.2: Camera climatica Climatest CH250

Nella pratica sperimentale sono stati presi in considerazione 3 condizioni di temperatura (10 °C, 25 °C, 35 °C) e 3 livelli di umidità (50%, 75%, 90%), combinandoli gli uni con gli altri, ottenendo 9 differenti condizioni ambientali, simulando eventuali reali situazioni, oltre ai 3 diversi spessori di resina.

I provini sono stati inseriti all'interno della camera climatica e sottoposti ad una reticolazione di 24 ore. A seconda delle condizioni applicate, hanno presentato caratteristiche differenti, sintetizzate nelle seguenti tabelle.

<i>CONDIZIONI AMBIENTALI</i>	<i>CARATTERISTICHE</i>		
	<i>PROVINO 1 (100g)</i>	<i>PROVINO 2 (66,67 g)</i>	<i>PROVINO 3 (33,34 g)</i>
<i>10° C e 50 % di umidità</i>	Resina trasparente tendente (molto) al giallo Resina non completamente indurita (molto appiccicosa)	Resina trasparente tendente al giallo Resina non completamente indurita (molto appiccicosa)	Resina trasparente tendente (poco) al giallo Resina non completamente indurita (molto appiccicosa)
<i>10° C e 75 % di umidità</i>	Resina trasparente tendente (molto) al giallo Resina non completamente indurita (molto appiccicosa)	Resina trasparente tendente al giallo Resina non completamente indurita (molto appiccicosa)	Resina trasparente tendente (poco) al giallo Resina non completamente indurita (molto appiccicosa)
<i>10° C e 90 % di umidità</i>	Resina trasparente tendente (molto) al giallo Resina non completamente indurita (molto appiccicosa)	Resina trasparente tendente al giallo Resina non completamente indurita (molto appiccicosa)	Resina trasparente tendente (poco) al giallo Resina non completamente indurita (molto appiccicosa)

Tabella 4.2: Provini di resine RC01 reticolati in camera climatica a 10° C

<i>CONDIZIONI AMBIENTALI</i>	<i>CARATTERISTICHE</i>		
	<i>PROVINO 1 (100g)</i>	<i>PROVINO 2 (66,67 g)</i>	<i>PROVINO 3 (33,34 g)</i>
<i>25° C e 50 % di umidità</i>	Resina trasparente tendente (molto) al giallo Resina non completamente indurita (appiccicosa)	Resina trasparente tendente al giallo Resina non completamente indurita (appiccicosa)	Resina trasparente tendente (poco) al giallo Resina non completamente indurita (appiccicosa)
<i>25° C e 75 % di umidità</i>	Resina trasparente tendente (molto) al giallo Resina non completamente	Resina trasparente tendente al giallo con presenza di qualche bolle in superficie	Resina trasparente tendente (poco) al giallo Resina non completamente

	indurita (poco appiccicosa)	Resina non completamente indurita (poco appiccicosa)	indurita (poco appiccicosa)
<i>25° C e 90 % di umidità</i>	Resina trasparente tendente (molto) al giallo Resina non completamente indurita (poco appiccicosa)	Resina trasparente tendente al giallo Resina non completamente indurita (poco appiccicosa)	Resina trasparente tendente (poco) al giallo Resina non completamente indurita (poco appiccicosa)

Tabella 4.3: Provini di resine RC01 reticolati in camera climatica a 25° C

<i>CONDIZIONI AMBIENTALI</i>	<i>CARATTERISTICHE</i>		
	<i>PROVINO 1 (100g)</i>	<i>PROVINO 2 (66,67 g)</i>	<i>PROVINO 3 (33,34 g)</i>
<i>35° C e 50 % di umidità</i>	Resina trasparente tendente (molto) al giallo Resina indurita quasi completamente (poco appiccicosa)	Resina trasparente tendente al giallo Resina indurita quasi completamente (poco appiccicosa)	Resina trasparente tendente (poco) al giallo Resina indurita quasi completamente (poco appiccicosa)
<i>35° C e 75 % di umidità</i>	Resina trasparente tendente (molto) al giallo Resina non completamente indurita (poco appiccicosa)	Resina trasparente tendente al giallo Resina non completamente indurita (poco appiccicosa)	Resina trasparente tendente (poco) al giallo Resina non completamente indurita (poco appiccicosa)
<i>35° C e 90 % di umidità</i>	Resina trasparente tendente (molto) al giallo	Resina trasparente tendente al giallo	Resina trasparente tendente (poco) al giallo

Tabella 4.4: Provini di resina RC01 reticolati in camera climatica a 35° C

4.2 Preparazione dei laminati

Per la realizzazione dei laminati è stata seguita la stessa procedura; a cambiare erano, anche in questo caso, solo le condizioni ambientali, quali temperatura e umidità. Il piano di lavoro sul

quale eseguire la laminazione è il medesimo utilizzato nella preparativa dei blocchi di resina epossidica, quindi di materiale plastico, sul quale sono state delimitate le aree di stesura della resina mediante l'utilizzo di nastro adesivo. Durante questa fase di preparazione sono stati introdotti due nuovi strumenti di lavoro, un pennello in polistirolo per la stesura della resina e un rullo frangibolle indispensabile per l'impregnazione della resina sulla fibra di carbonio.

Dopo aver preparato il piano di lavoro, si è passati al taglio della fibra: sono stati prodotti laminati di dimensione 5x20 cm e pesi di 2-3 g. Dal momento che è stata adoperata la laminazione manuale come tecnica di lavorazione, per ogni condizione di temperatura e umidità, si è scelto di realizzare 3 laminati distinti, al fine di mitigare potenziali anomalie localizzate (zone ricche di resina o, viceversa, aree con quantitativo insufficiente), associate alla pressione manuale esercitata durante la rullatura, garantendo in questo modo proprietà strutturali mediamente omogenee.

Successivamente è stato possibile procedere con la preparazione della resina. La resina in questione è la medesima, la FB-RCO1, fornita da "Fibre Net Spa" in due componenti distinti: il componente A rappresentante la resina e il componente B indicante il suo catalizzatore, il cui rapporto di miscelazione è di 2:1. Per impregnare 3 laminati sono stati prodotti 50 g di resina, ottenuti miscelando 33,34 g di componente A con 16,66 g di componente B per qualche minuto, fino ad ottenere un composto uniforme e privo di bolle.

A questo punto è stato versato uno strato sottile di resina tramite l'apposito pennello, all'interno dell'area delimitata dal nastro adesivo del piano di lavoro; è stato posato delicatamente il tessuto in fibra precedentemente tagliato e tramite il rullo frangibolle è stata favorita l'adesione tra fibra e resina. La pressione esercitata dall'operatore è stata tale da consentire alla resina di penetrare tra le maglie della fibra il più uniforme possibile. Quanto la fibra è risultata visivamente impregnata, si è proceduti a versare un secondo strato di resina, per il quale sono state eseguite le stesse procedure del primo, al fine di consentire anche al lato superiore della fibra di essere impregnato di resina. I laminati così ottenuti hanno raggiunto uno spessore di circa 0,7 mm.

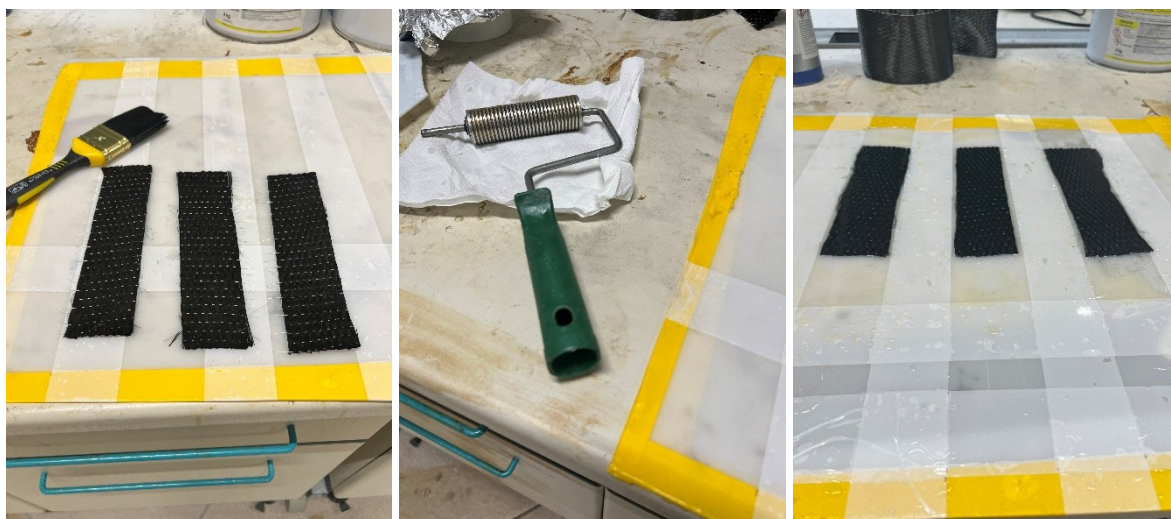


Figura 4.3: Fasi del processo di produzione dei laminati

4.2.1 Ambiente

Nel presente lavoro di tesi è stata valutata l'influenza delle condizioni ambientali, quali temperatura e umidità, sulla reticolazione. Infatti, in generale, la resina richiede almeno 24 ore per completare la reticolazione e ottenere le caratteristiche finali. Anche nel caso dei laminati la reticolazione è stata eseguita all'interno della camera climatica, variando i parametri di lavorazione, ovvero temperatura e umidità, opportunamente combinati. Nella pratica sono stati considerati 3 condizioni di temperatura (10 °C, 25 °C, 35 °C) e 3 livelli di umidità (50%, 75%, 90%), i medesimi selezionati per la reticolazione della resina, ottenendo 9 possibili condizioni. In uscita dalla camera climatica i laminati hanno presentato caratteristiche differenti, che possono essere riassunte nella seguente tabella.

<i>CONDIZIONI AMBIENTALI</i>	<i>CARATTERISTICHE</i>
<i>10 °C e 50% di umidità</i>	Resina trasparente Fibra ben impregnata Distacco avvenuto senza particolari criticità
<i>10 °C e 75% di umidità</i>	Resina trasparente Fibra ben impregnata Distacco avvenuto senza particolari criticità
<i>10 °C e 90 % di umidità</i>	Resina tendente al bianco Fibra ben impregnata Distacco avvenuto senza particolari criticità
<i>25 °C e 50% di umidità</i>	Resina trasparente Fibra ben impregnata Distacco avvenuto senza particolari criticità
<i>25 °C e 75 % di umidità</i>	Resina trasparente Fibra ben impregnata Distacco avvenuto senza particolari criticità
<i>25 °C e 90 % di umidità</i>	Resina tendente al bianco Fibra ben impregnata Distacco avvenuto senza particolari criticità
<i>35 °C e 50 % di umidità</i>	Resina trasparente Fibra ben impregnata Distacco avvenuto senza particolari criticità
<i>35 °C e 75 % di umidità</i>	Resina trasparente Fibra ben impregnata Distacco avvenuto senza particolari criticità
<i>35 °C e 90 % di umidità</i>	Resina tendente al bianco Fibra ben impregnata Distacco avvenuto senza particolari criticità

Tabella 4.5: Caratteristiche laminati reticolati in camera climatica

Capitolo 5: Caratterizzazione e risultati

Il capitolo è incentrato sulla seconda fase della sperimentazione dedicata alla caratterizzazione dei composti realizzati e la successiva discussione dei risultati. Sono state adoperate diverse tecniche analitiche con l'obiettivo di comprendere e mappare l'influenza delle condizioni ambientali, in particolare temperatura e umidità, e dei fattori geometrici sul processo di reticolazioni e quindi sulle proprietà chimico-fisiche, termiche e meccaniche dei materiali.

5.1 DSC

La prima analisi che è stata effettuata sia sulle resine epossidiche di spessore variabile che sui laminati è stata l'Analisi termica DSC (Differential Scanning Calorimetry) che è stata utile per individuare la Temperatura di transizione vetrosa (T_g) dei provini prodotti sotto le condizioni combinate di temperatura e umidità.

Una volta realizzati i campioni di materiale da analizzare che, come detto in precedenza, devono avere un peso compreso tra i 5-20 mg, sono stati posizionati all'interno del crogiolo in alluminio, a sua volta inserito nell'apposita cella all'interno della strumentazione, dove hanno subito un preciso ciclo termico.



Figura 5.1: Fasi per l'analisi DSC: pesatura campione, posizionamento nella cella e azionamento della DSC 214 Polyma

È possibile scegliere arbitrariamente i valori del ciclo termico da effettuare; nel presente caso sperimentale si è deciso di impostare il seguente ciclo termico:

- Temperatura di partenza del campione di 20 °C;
- Raffreddamento fino a -20 °C alla velocità di 20 K/min per la durata di 2 minuti;
- Mantenimento isotermico a -20 °C per la durata di 1 minuto;
- Riscaldamento fino a 200 °C alla velocità di 10 K/min per la durata di 22 minuti;
- Mantenimento isotermico a 200 °C per la durata di 1 minuto;
- Raffreddamento fino a -20 °C alla velocità di 10 K/min per la durata di 22 minuti;
- Mantenimento isotermico a -20 °C della durata di 1 minuto;
- Riscaldamento fino a 200 °C alla velocità di 10 K/min per la durata di 22 minuti;
- Raffreddamento fino a 25 °C alla velocità di 20 K/min per la durata di 9 min.

Il ciclo ha una durata complessiva di 95 minuti, considerando il tempo di standby di riscaldamento/raffreddamento e isotermico, come si può vedere dalla figura sottostante.

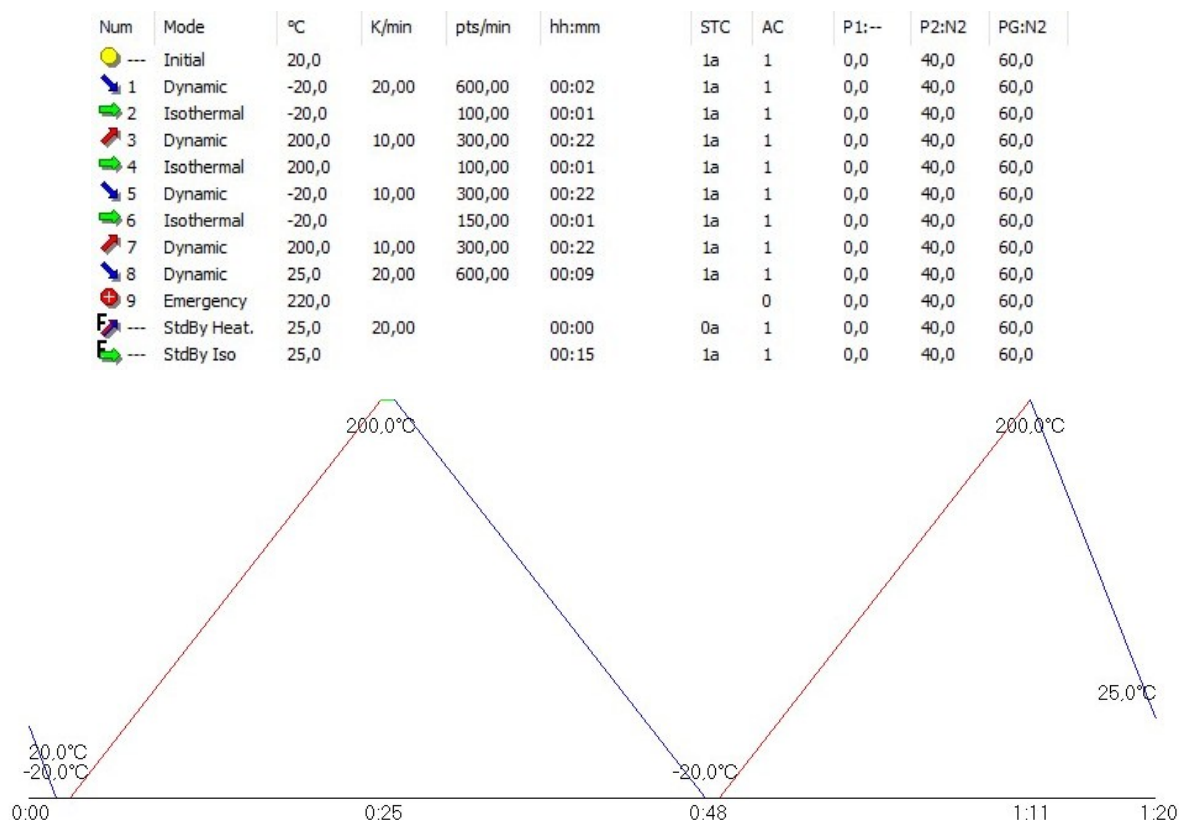


Figura 5.2: Ciclo termico

Tramite tale ciclo termico si ottiene un grafico che mette in relazione il flusso del calore (Mw/mg) all'aumentare della temperatura e tramite il programma di analisi dati Netzsch Proteus associato alla strumentazione si sono ricavati i risultati di interesse pratico.

5.1.1 Analisi calorimetrica sui campioni di resina

Le analisi tramite DSC sono state eseguite su tutti i campioni di resina reticolati all'interno della camera climatica sottoposti alle diverse condizioni ambientali e realizzati con spessori variabili. Nelle seguenti tabelle vengono riportate le Tg calcolate nei due cicli termici di riscaldamento e raffreddamento. La Tg indicata per ognuno dei campioni è frutto della media aritmetica dei valori di Tg misurata nella parte inferiore e superiore del provino, in quanto presentava degli spessori differenti.

Nelle tabelle seguenti vengono riassunte le Tg ottenute dal primo ciclo di riscaldamento e raffreddamento, rispettivamente per le resine prodotta a 10 °C, 25 °C e 35 °C.

<i>CONDIZIONI AMBIENTALI</i>	<i>Tg 1° ciclo</i>		
	<i>PROVINO 1</i> (100 g)	<i>PROVINO 2</i> $\left(\frac{2}{3} 100g\right)$	<i>PROVINO 3</i> $\left(\frac{1}{3} 100 g\right)$
<i>10 °C e 50% di umidità</i>	45,75 °C	45,10 °C	34,90 °C
<i>10 °C e 75% di umidità</i>	45,70 °C	44,05 °C	35,65 °C
<i>10 °C e 90% di umidità</i>	47,05 °C	46,55 °C	35,90 °C

Tabella 5.1: Tg del 1° cicli delle RC01 reticolate a 10 °C

<i>CONDIZIONI AMBIENTALI</i>	<i>Tg 1° ciclo</i>		
	<i>PROVINO 1</i> (100 g)	<i>PROVINO 2</i> $\left(\frac{2}{3} 100g\right)$	<i>PROVINO 3</i> $\left(\frac{1}{3} 100 g\right)$
<i>25 °C e 50% di umidità</i>	50,20 °C	50,05 °C	49,75 °C
<i>25 °C e 75% di umidità</i>	51,10 °C	50,55 °C	48,35 °C
<i>25 °C e 90% di umidità</i>	51,65 °C	50,60 °C	49,70 °C

Tabella 5.2: Tg del 1° ciclo delle RC01 reticolate a 25 °C

<i>CONDIZIONI AMBIENTALI</i>	<i>Tg 1° ciclo</i>		
	<i>PROVINO 1</i> (100 g)	<i>PROVINO 2</i> $\left(\frac{2}{3} 100g\right)$	<i>PROVINO 3</i> $\left(\frac{1}{3} 100 g\right)$
<i>35 °C e 50% di umidità</i>	47,50 °C	56,60 °C	54,90 °C
<i>35 °C e 75% di umidità</i>	55,90 °C	56,90 °C	52,40 °C
<i>35 °C e 90% di umidità</i>	56,90 °C	55,10 °C	55,10 °C

Tabella 5.3: Tg del 1° ciclo delle RC01 reticolate a 35 °C

È possibile inserire tali dati all'interno di un grafico che tenga conto dell'effetto dell'umidità e dello spessore.

Di seguito vengono riportati i grafici riguardanti le resine polimerizzate a 10 °C, 25 °C e 35 °C.

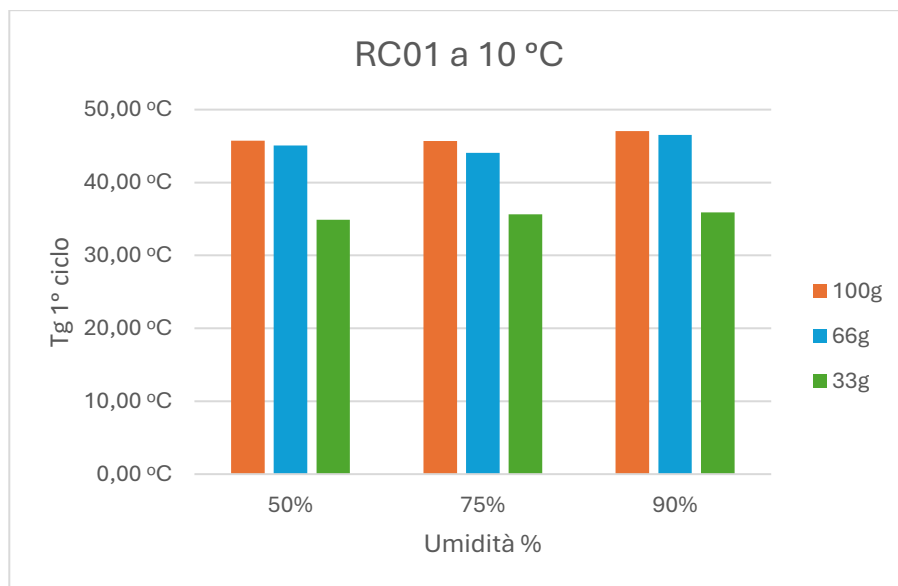


Figura 5.3: Grafico Tg- Umidità 1° ciclo RC01 reticolata a 10 °C

L'effetto massa lo si osserva specialmente per spessori fini, dove si registra, indipendentemente dall'umidità impostata, un valore di Tg basso. La reazione di polimerizzazione è fortemente esotermica (rilascia calore), perciò a spessori importanti, il calore generato non riesce a dissiparsi verso l'ambiente esterno, rimanendo intrappolato all'interno del provino. Questo provoca un incremento della temperatura, manifestandosi come picco esotermico, che porta ad una Tg iniziale elevata. Cosa che, invece, non accade per spessori sottili, dove il calore esotermico viene immediatamente dissipato nell'ambiente e per effetto della bassa temperatura (10 °C) la reticolazione rallenta e la resina registra di conseguenza una Tg bassa.

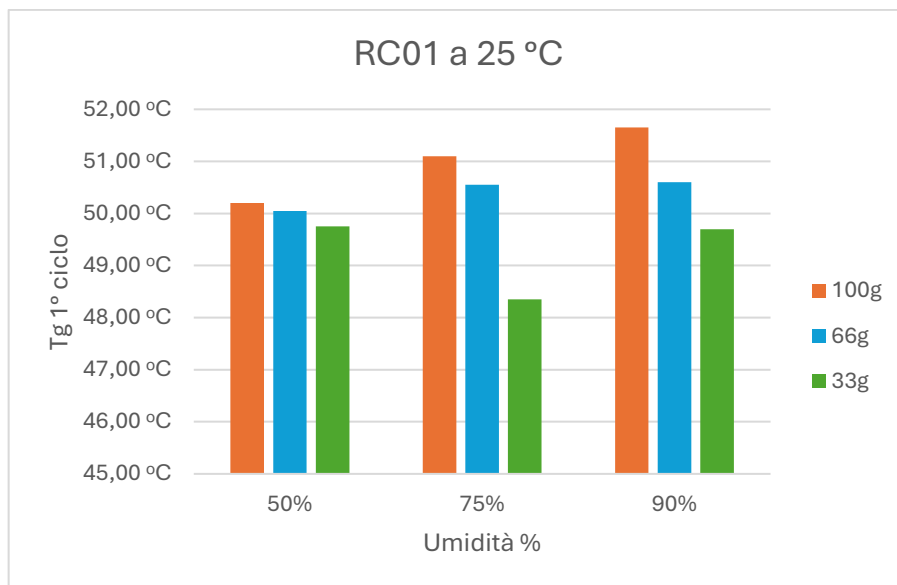


Figura 5.4: Grafico Tg- Umidità 1° ciclo RC01 reticolata a 25 °C

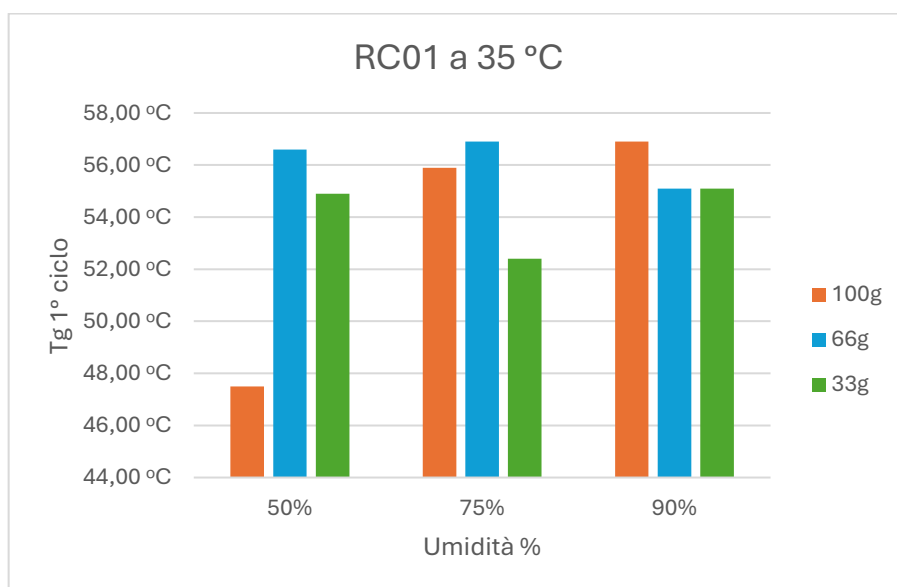


Figura 5.5: Grafico Tg- Umidità 1° ciclo RC01 reticolata a 35 °C

Come detto in precedenza, è preferibile fare riferimento ai valori ottenuti dal secondo ciclo termico, che potrebbe eliminare tensioni residue.

Nelle seguenti tabelle vengono riportate le T_g ottenute dal secondo ciclo di riscaldamento e raffreddamento, rispettivamente per le resine prodotte a 10 °C, 25 °C e 35 °C.

<i>CONDIZIONI AMBIENTALI</i>	<i>Tg 2° ciclo</i>		
	<i>PROVINO 1</i> (100 g)	<i>PROVINO 2</i> $\left(\frac{2}{3} 100g\right)$	<i>PROVINO 3</i> $\left(\frac{1}{3} 100 g\right)$
<i>10 °C e 50% di umidità</i>	69,30 °C	69,35 °C	69,45 °C
<i>10 °C e 75% di umidità</i>	69,40 °C	68,35 °C	68,85 °C
<i>10 °C e 90% di umidità</i>	69,25 °C	68,55 °C	69,10 °C

Tabella 5.4: Tg del 2° ciclo delle RC01 reticolate a 10 °C

<i>CONDIZIONI AMBIENTALI</i>	<i>Tg 2° ciclo</i>		
	<i>PROVINO 1</i> (100 g)	<i>PROVINO 2</i> $\left(\frac{2}{3} 100g\right)$	<i>PROVINO 3</i> $\left(\frac{1}{3} 100 g\right)$
<i>25 °C e 50% di umidità</i>	69,30 °C	68,30 °C	71,20 °C
<i>25 °C e 75% di umidità</i>	67,70 °C	68,45 °C	67,55 °C
<i>25 °C e 90% di umidità</i>	70,45 °C	67,75 °C	68,65 °C

Tabella 5.5: Tg del 2° ciclo delle RC01 reticolate a 25 °C

<i>CONDIZIONI AMBIENTALI</i>	<i>Tg 2° ciclo</i>		
	<i>PROVINO 1</i> (100 g)	<i>PROVINO 2</i> $\left(\frac{2}{3} 100g\right)$	<i>PROVINO 3</i> $\left(\frac{1}{3} 100 g\right)$
<i>35 °C e 50% di umidità</i>	65,50 °C	65,90 °C	67,10 °C
<i>35 °C e 75% di umidità</i>	67,90 °C	67,60 °C	66,50 °C
<i>35 °C e 90% di umidità</i>	69,20 °C	65,30 °C	68,00 °C

Tabella 5.6: Tg del 2° ciclo delle RC01 reticolate a 35 °C

Per ognuna di queste temperature di reticolazione è stato realizzato un grafico esaustivo per visualizzare chiaramente l'andamento della Tg in funzione dello spessore dei provini e dell'umidità impostata all'interno della camera climatica.

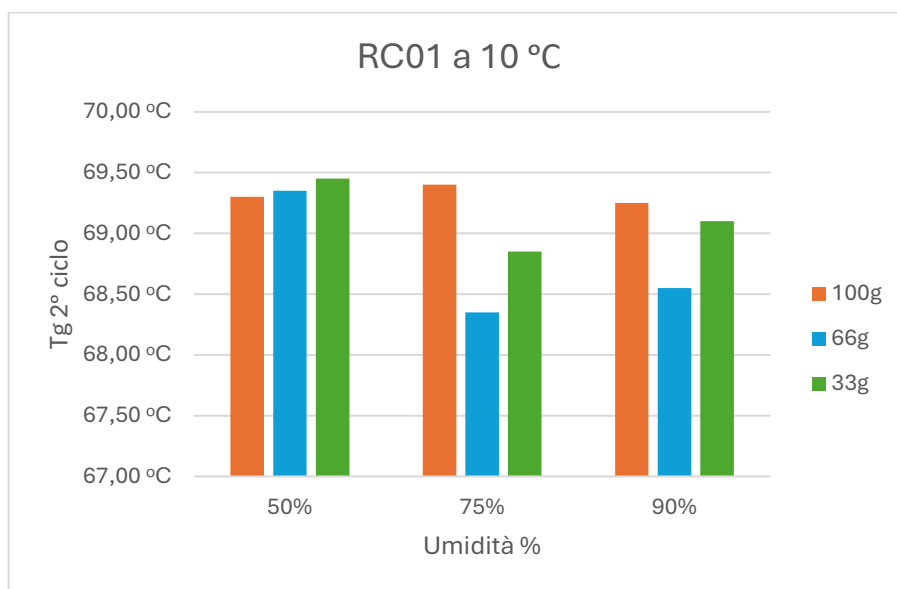


Figura 5.6: Grafico Tg- Umidità 2° ciclo RC01 reticolata a 10 °C

Per temperature di reticolazioni basse, (10 °C nella trattazione) la diffusione delle molecole d'acqua all'interno del reticolo è estremamente rallentata per mancanza di energia termica, che nella realtà governa la reazione di reticolazione delle resine epossidiche. Non si hanno le condizioni tali per attivare l'idrolisi chimica; quindi, l'acqua agisce da plasticizzante fisico reversibile, penetrando lentamente tra le catene polimeriche senza però romperle. Infatti, per il provino da 100g, da una Tg di 69,3 °C con 50% di umidità si passa ad un valore di 69,25 °C in un ambiente al 90% di umidità, dimostrando una mancanza di modifiche irreversibili nella struttura molecolare (altrimenti ci sarebbe dovuto essere una drastica riduzione della Tg). Analogamente, osservando la massa dei provini, quindi gli spessori che ne conseguono, non si evidenziano significativi scostamenti, e le Tg si assestano intorno al valore di 69 °C, ad eccezione del provino 2 con umidità al 75% che presenta un leggero calo della Tg, probabilmente dovuto ad un locale difetto del campione (infatti il campione mostra bollicine superficiali). L'andamento può essere meglio visualizzato nel grafico rappresentato nella figura seguente.

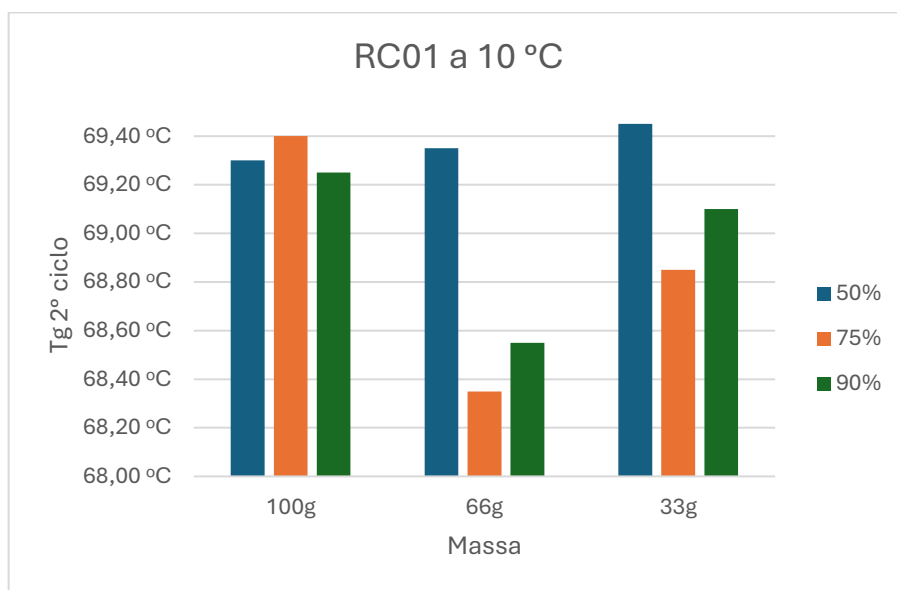


Figura 5.7: Grafico Tg- Massa 2° ciclo RC01 reticolata a 10 °C

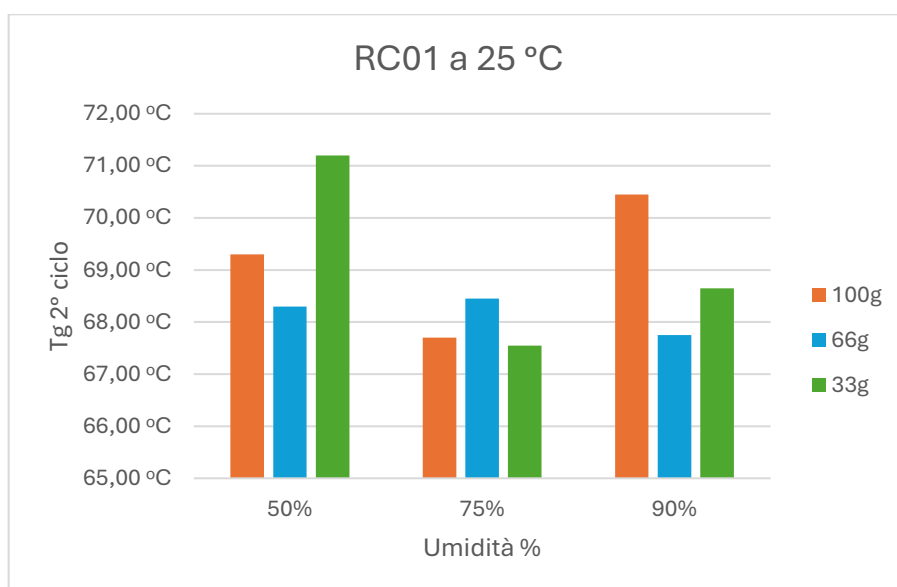


Figura 5.8: Grafico Tg- Umidità 2° ciclo RC01 reticolata a 25 °C

Anche con una reticolazione di 25 °C, come si può osservare nella grafico sovrastante, non si evidenzia un drastico collasso della Tg all'aumentare della umidità; tuttavia, rispetto alla reticolazione a 10 °C in camera climatica, si riscontra un lieve decremento del valore medio

delle Tg, nell'ordine delle decine di grado, a dimostrazione della maggiore capacità diffusiva dell'acqua all'interno delle catene polimeriche, non ancora sufficiente a fornire l'energia termica necessaria per innescare fenomeni irreversibili come idrolisi o variazioni permanenti nella struttura molecolare.

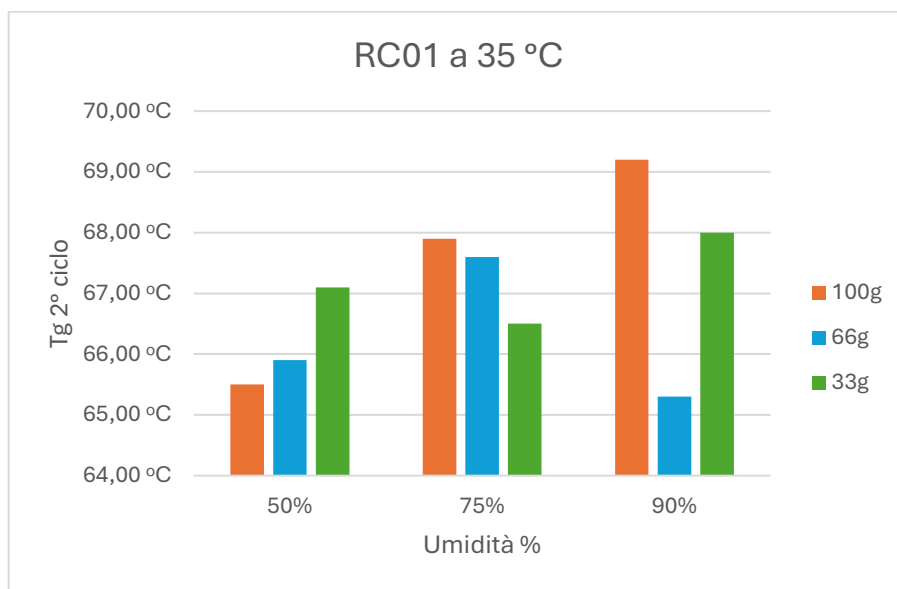


Figura 5.9: Grafico Tg- Umidità 2° ciclo RC01 reticolata a 35 °C

Rispetto alle situazioni precedenti, il condizionamento a 35 °C porta ad una generale degradazione chimica permanente per l'effetto sinergico dei fattori geometrici e ambientali.

Con una umidità al 50% si osserva un andamento lineare crescente al diminuire dello spessore dei provini; infatti il provino 3, quello a spessore inferiore, registra un incremento di Tg rispetto ai provini più spessi, in quanto il film sottile non risente dell'effetto barriera dello spessore (che intrappolerebbe la resina in uno stato di vetrificazione precoce, lasciando un quantitativo di calore non reagito, come accade a 100g e 66g), sfruttando l'elevata temperatura per raggiungere un numero di cross-link superiore rispetto ai provini più spessi.

Con l'aumento dell'umidità al 75%, l'andamento si inverte, osservando un trend lineare decrescente al diminuire dello spessore. Pertanto, nei provini 1 e 2, la diffusione dell'acqua all'interno delle catene polimeriche non riesce a vincere l'effetto scudo degli spessori maggiori, a differenza di quanto accade per il film sottile dove, invece, l'acqua penetra all'interno molto rapidamente. Questa condizione si affianca all'effetto della temperatura elevata, per cui viene

fornita energia termica sufficiente per formare legami, che correlata con la diffusione dell'acqua genera idrolisi chimica permanente, con conseguente crollo della Tg.

Questo scenario muta radicalmente quando viene raggiunta la quasi totalità della saturazione (90% di umidità), in cui la curva assume una netta morfologia a "V". Con uno spessore elevato (100 g) si raggiunge il valore maggiore di Tg per questa temperatura di reticolazione, l'elevata umidità penetra molto lentamente nel bulk; tuttavia, l'acqua interferisce con la resina solo negli strati più superficiali, idrolizzandola in maniera irreversibile, mentre il cuore del provino si autoriscalda e si vetrifica, impedendo all'acqua di penetrare. Questo può essere spiegato dalla presenza di qualche bolla superficiale presente sul provino, come è possibile osservare nella figura sottostante.

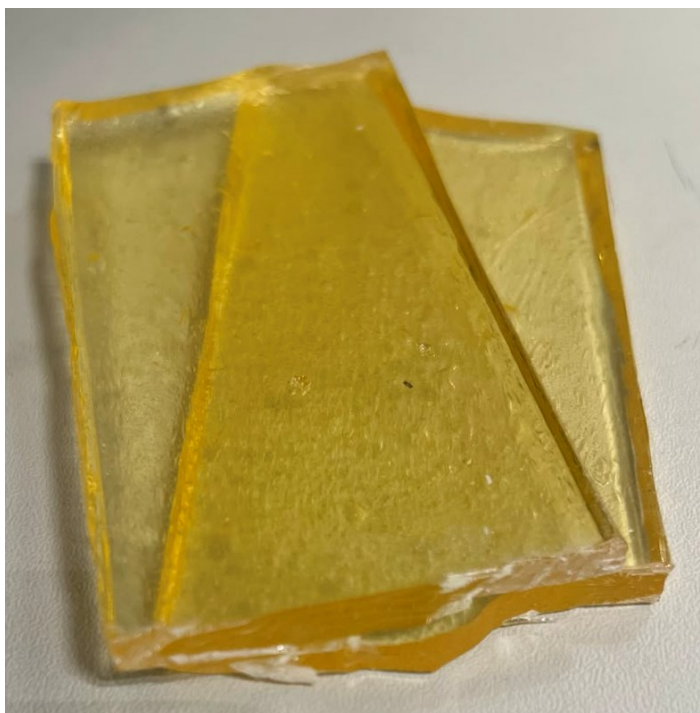


Figura 5.10: Resina RC01 reticolata a 35 °C con 90% di umidità dallo spessore di 100 g

Con la riduzione dello spessore, nel provino 2, si registra un crollo drastico, che rappresenta il valore minimo tra le Tg ottenute nel 2° ciclo termico. La riduzione dello spessore combinato con la temperatura di 35 °C e l'elevatissimo vapore acqueo (90%) accelera la capacità diffusiva dell'acqua, la quale satura l'intero provino prima che la resina possa completare la

gelificazione. Le molecole d'acqua non si limitano, pertanto, ad una plasticizzazione fisica, ma attivano l'idrolisi chimica irreversibile, compromettendo permanentemente la densità di cross-linking, con conseguente crollo della temperatura di transizione vetrosa.

Con il raggiungimento dello spessore minimo del provino, la pendenza si inverte bruscamente, recuperando parte delle performance perse rispetto alla situazione intermedia. Lo spessore ridotto potrebbe favorire la penetrazione dei fluidi, ma dall'altra parte il provino risente delle condizioni ambientali della camera climatica, per cui si riduce lo spazio libero perché le catene polimeriche tendono a legarsi. Il polimero si auto scherma bloccando la reticolazione e limitando il degrado permanente, per cui il valore di Tg registrato risale a 68 °C, contrariamente a quanto lecito attendersi.

Infatti, la letteratura dimostra che il comportamento peggiore, a parità di spessore, lo si osserva per umidità maggiori, in quanto aumenta la capacità diffusiva dell'acqua nel reticolo, portando ad un rigonfiamento e quindi ad un crollo della Tg. Invece qui si assiste ad un incremento lineare della Tg all'aumentare dell'umidità.

Per prendere visione dell'effetto massa in maniera più esaustiva, è stato realizzato il grafico, rappresentato nella Figura 5.11, che esprime la relazione tra Tg e la variazione di spessore dei provini.

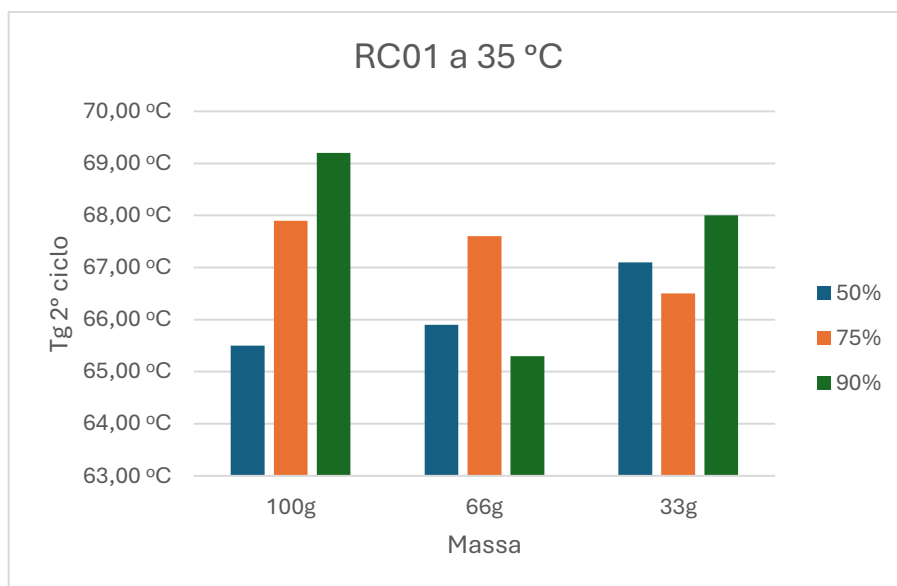


Figura 5.11: Grafico Tg- Massa 2° ciclo RC01 reticolata a 35 °C

5.1.2 Analisi calorimetrica sui laminati

Le analisi tramite DSC sono state eseguite su tutti i provini di laminati di resina epossidica e fibra di carbonio fatti reticolare all'interno della camera climatica sotto le diverse condizioni ambientali.

La Tg riportata per ogni campione è frutto della media aritmetica dei valori di Tg valutata per ognuno dei tre provini effettuati per ogni combinazione di temperatura e umidità.

La tabella seguente riassume le Tg ottenute dal primo ciclo di riscaldamento e raffreddamento per i laminati reticolati sotto le 9 condizioni ambientali combinate.

<i>CONDIZIONI AMBIENTALI</i>	<i>Tg 1° ciclo</i>
<i>10 °C e 50% di umidità</i>	47,17 °C
<i>10 °C e 75% di umidità</i>	47,77 °C
<i>10 °C e 90% di umidità</i>	47,83 °C
<i>25 °C e 50% di umidità</i>	49,57 °C
<i>25 °C e 75% di umidità</i>	47,00 °C
<i>25 °C e 90% di umidità</i>	48,37 °C
<i>35 °C e 50% di umidità</i>	52,80 °C
<i>35 °C e 75% di umidità</i>	51,03 °C
<i>35 °C e 90% di umidità</i>	50,00 °C

Tabella 5.7: Tg del 1° ciclo termico dei laminati reticolati in camera climatica

È possibile rappresentare graficamente i risultati ottenuti, in modo da mostrare l'andamento della Tg ottenute con il primo ciclo termico, in funzione dei tre diversi livelli percentuali di umidità, e delle tre condizioni di temperatura a cui sono stati sottoposti i campioni in camera climatica.

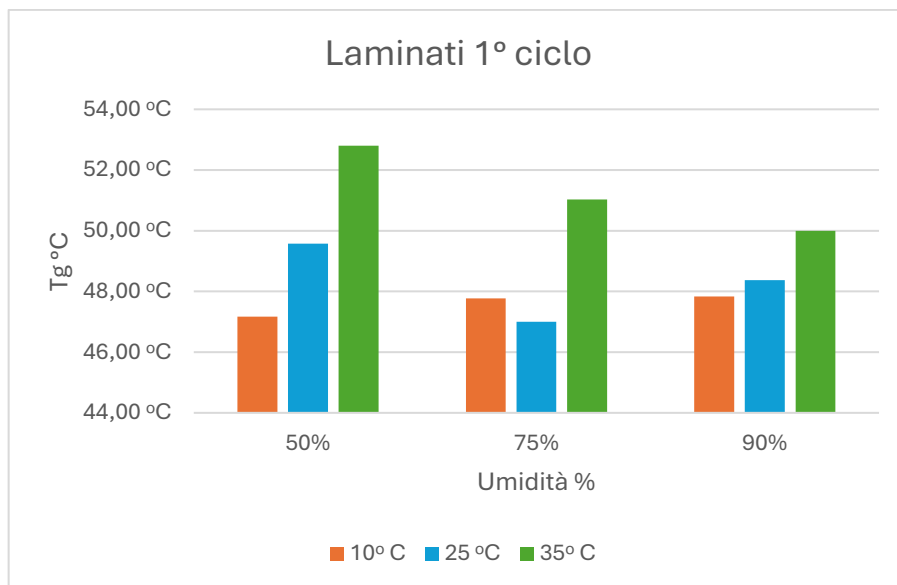


Figura 5.12: Grafico Tg- Umidità 1° ciclo termico dei laminati

I laminati ottenuti raggiungono uno spessore medio inferiore a 1mm; pertanto, i risultati rispecchiano gli andamenti ottenuti per la resina RC01 dallo spessore minore, con la differenza che avendo a che fare con dei materiali compositi di resina epossidica e fibra di carbonio, si registra un generale innalzamento dei valori di Tg.

Anche in questo caso, le considerazioni finali verranno prese per il secondo ciclo di riscaldamento/ raffreddamento. Pertanto, si raggruppano i valori di Tg ottenuti dal secondo ciclo termico dei laminati reticolati nella seguente tabella.

<i>CONDIZIONI AMBIENTALI</i>	<i>Tg 2° ciclo</i>
<i>10 °C e 50% di umidità</i>	<i>72,80 °C</i>
<i>10 °C e 75% di umidità</i>	<i>74,53 °C</i>
<i>10 °C e 90% di umidità</i>	<i>72,10 °C</i>
<i>25 °C e 50% di umidità</i>	<i>72,53 °C</i>
<i>25 °C e 75% di umidità</i>	<i>68,83 °C</i>
<i>25 °C e 90% di umidità</i>	<i>71,93 °C</i>
<i>35 °C e 50% di umidità</i>	<i>73,67 °C</i>

35 °C e 75% di umidità	71,93 °C
35 °C e 90% di umidità	73,13 °C

Tabella 5.8: Tg del 2° ciclo termico dei laminati reticolati in camera climatica

Per una migliore visualizzazione, anche in questo caso, i risultati possono essere rappresentati mediante il seguente grafico:

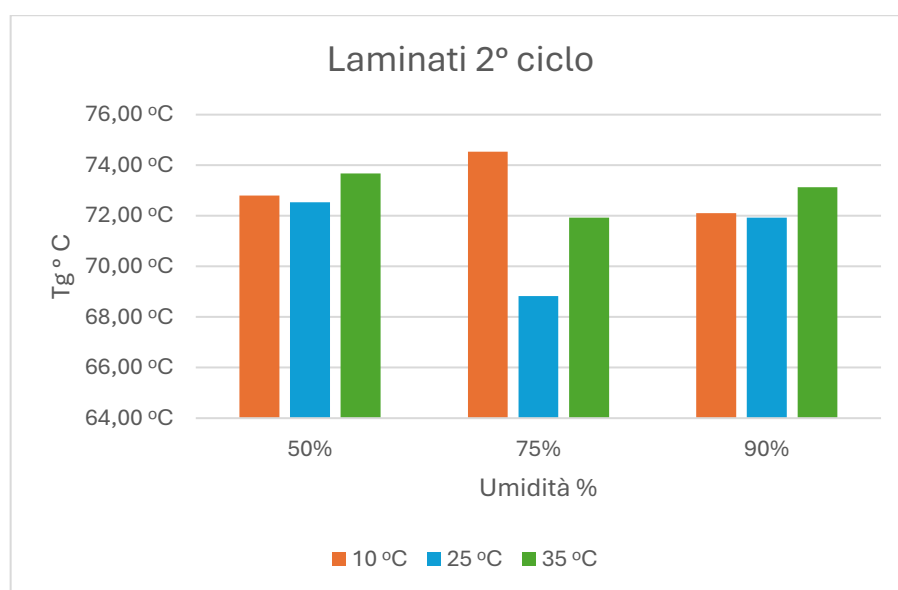


Figura 5.13: Grafico Tg- Umidità del 2° ciclo termico dei laminati reticolati in camera climatica

I punti critici durante il 2° ciclo termico si osservano per i laminati reticolati a 10 °C con il 75% di umidità, dove si registra il picco di massimo dell'intero set di dati, e per i laminati sottoposti ad una polimerizzazione in camera climatica a 25 °C con il 75% di umidità, dove invece si individua un crollo della Tg, determinando il valore più basso.

5.2 STA

L'analisi STA (Simultaneous Thermal Analysis) adoperata per lo studio è quella che vede la combinazione dell'analisi termogravimetrica (TGA) e della DTA. L'analisi è stata effettuata

sulle resine di spessore minore, perché hanno presentato un maggiore effetto massa, rispetto le resine più spesse. L'analisi DSC effettuata in precedenza tramite lo strumento DSC 214 Polyma ha permesso la sola identificazione della Tg, invece, l'analisi STA ha permesso di esaminare il provino in un range di temperatura più vasto, mostrando la degradazione del campione per effetto della temperatura applicata.

I grafici ottenuti riportano in verde la variazione percentuale della massa del campione e in blu i flussi di calore scambiati, pertanto fenomeni endotermici o esotermici, a seconda che il calore venga assorbito o rilasciato, identificati da picchi rivolti verso l'alto e il basso, rispettivamente. La misurazione è stata impostata per arrivare ad una temperatura di 1000 °C. È stata, inoltre, stabilita una velocità di riscaldamento a 20 °C/min sia per l'intervallo di temperatura che va da 30 °C a 650 °C, che per il restante range; a cambiare tra i due intervalli era il tipo di flussaggio, di azoto nel primo caso, di aria per il secondo.

Per ciò che riguarda la curva della TGA, tutti i provini hanno registrato una prima perdita di peso significativa tra i 300 °C e i 500 °C, arrivando ad avere una massa residua di circa il 20-25%, dovuto alla rottura dei legami chimici del reticolo epossidico. In corrispondenza di questo intervallo di temperatura, la curva blu mostra diversi picchi endotermici, con leggere variazioni tra i campioni analizzati. A seguire la curva TG mostra una seconda fase di perdita di peso, meno marcata rispetto alla precedente, fino ai 750 °C circa. In corrispondenza di questo comportamento, la curva DTA mostra un picco esotermico molto marcato, in alcuni casi presentandosi con un netto sdoppiamento in due minimi adiacenti (come nel caso della combinazione 35 C e 75% di umidità rappresentata dalla Figura 5.14), in altri con una piccola spalla secondaria (come la resina reticolata a 25 °C con 75% di umidità mostrata nella Figura 5.15) oppure con un picco singolo simmetrico (ad esempio sotto le condizioni ambientali di 10 °C e 75% di umidità, come viene delineata dalla Figura 5.16). Infine, l'intervallo di temperatura finale è caratterizzato da un assestamento della curva TG, identificato da un plateau finale, in cui la massa residua del campione si porta vicino al 0% rimanendo praticamente costante fino ai 1000 °C. La curva blu invece, a seguire del picco esotermico intorno ai 750 °C, ritorna alla linea di base.

Di seguito vengono riportate alcune delle curve ottenute tramite la tecnica di analisi simultanea.

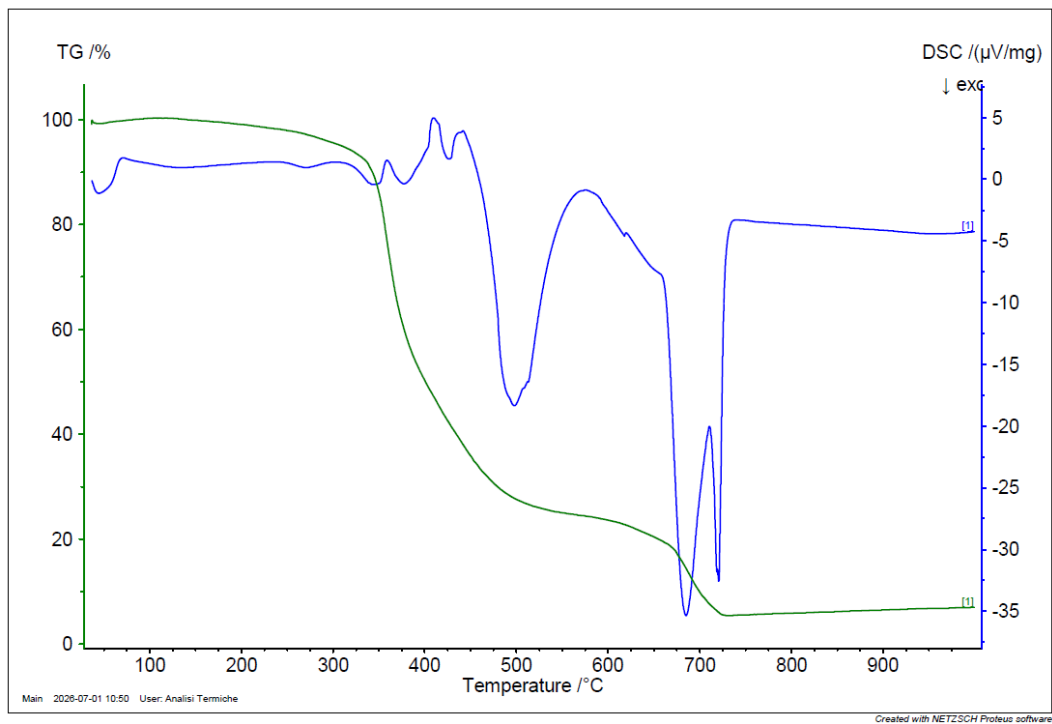


Figura 5.14: Curva TG/DSC della resina RC01 di spessore fine reticolata a 35 °C con 75% di umidità

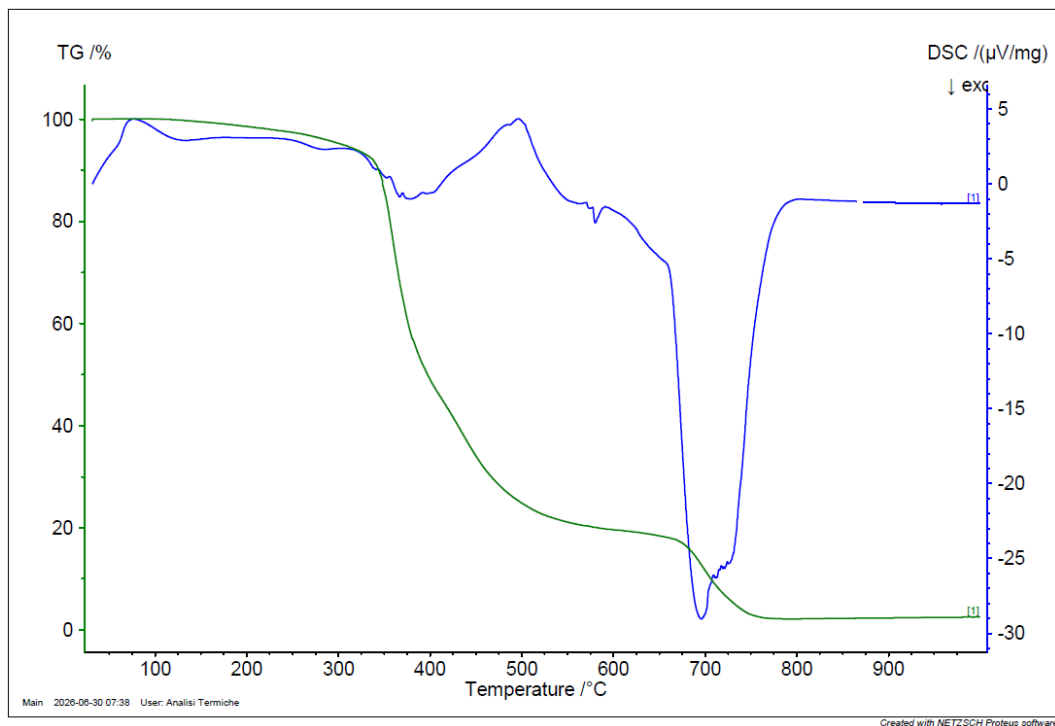


Figura 5.15: Curva TG/DSC della resina RC01 di spessore fine reticolata a 25 °C con 75% di umidità

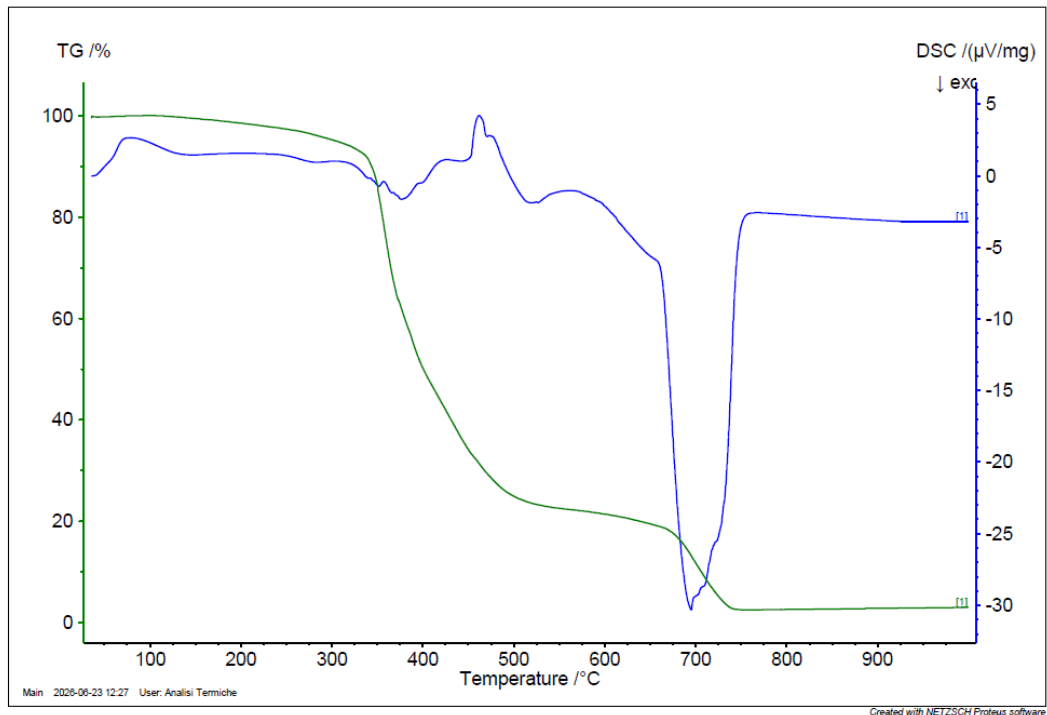


Figura 5.16.: Curva TG/DSC della resina RC01 di spessore fine reticolata a 10 °C con 75% di umidità

5.3 TMA

L'analisi termomeccanica è stata eseguita sui provini dei laminati nella direzione principale delle fibre, ovvero la direzione longitudinale, in quanto, come è nota da letteratura, è la direzione che manifesta la maggiore resistenza. Infatti, la stessa fase di estrazione del campione, è risultata molto più difficoltosa, se paragonata a quella effettuata nella direzione trasversale; ragion per cui non è stata presa in considerazione l'idea di proseguire con le analisi dei campioni prelevati secondo la direzione trasversale.

Tutti i grafici ottenuti per le diverse condizioni di reticolazione applicate, mostrano la chiara variazione di pendenza in corrispondenza della zona in cui il materiale passa dallo stato gommoso allo stato vetroso, identificabili dalla T_g . Da sottolineare che i valori di T_g rilevati tramite la TMA non sono perfettamente identici rispetto ai valori individuati tramite la DSC, ma differiscono di qualche grado; tale differenza è giustificata dalla diversa sollecitazione sottoposta al materiale con le due tecniche analitiche.

Di seguito vengono riportati le curve ottenute, raggruppate per temperatura di reticolazione applicata in camera climatica.

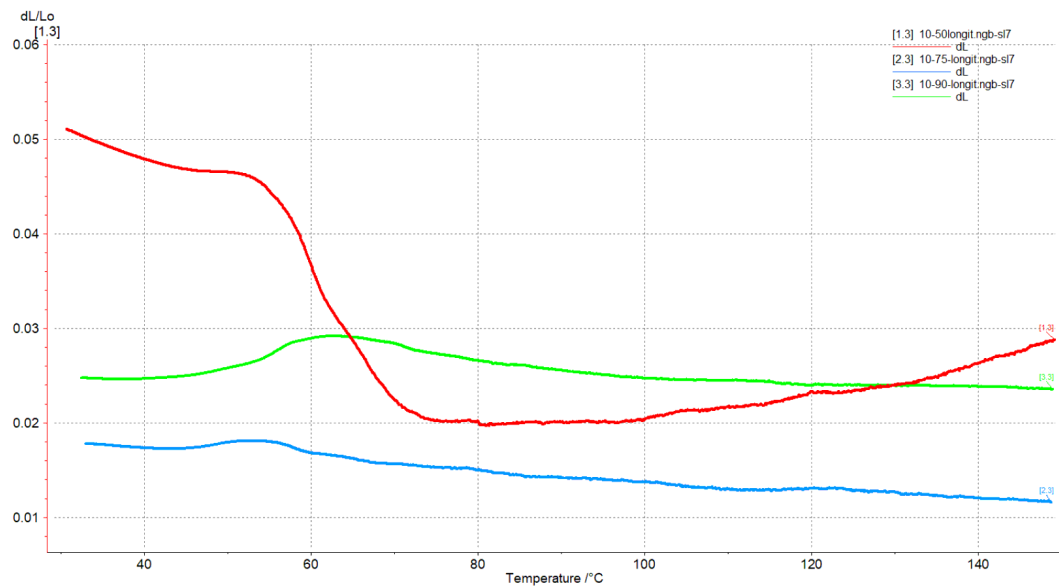


Figura 5.17: Curve dilatometriche relative ai laminati reticolati in camera climatica a 35 $^{\circ}C$ sotto le tre condizioni di umidità

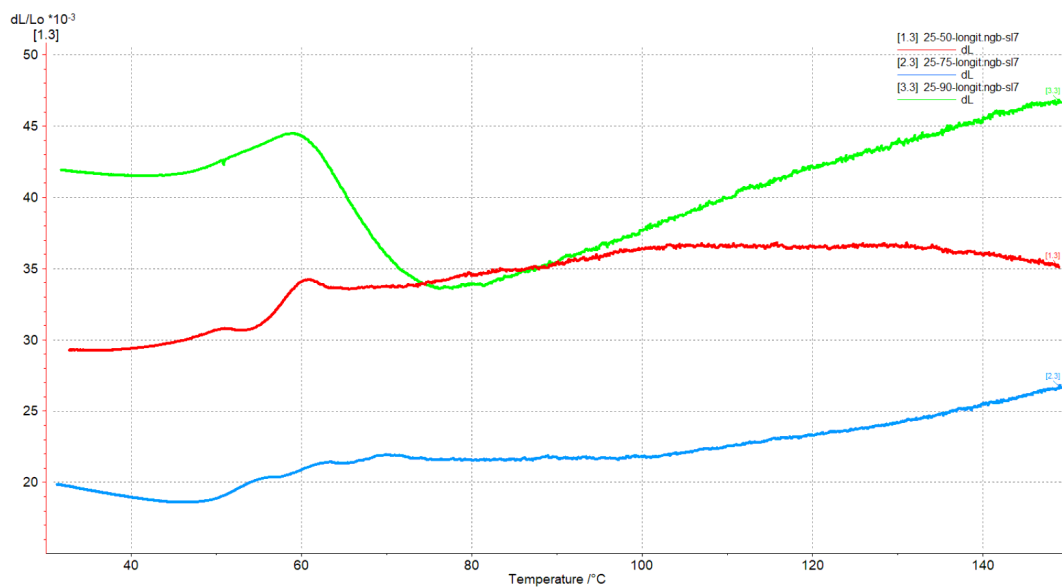


Figura 5.18: Curve dilatometriche relative ai laminati reticolati in camera climatica a 35 $^{\circ}C$ sotto le tre condizioni di umidità

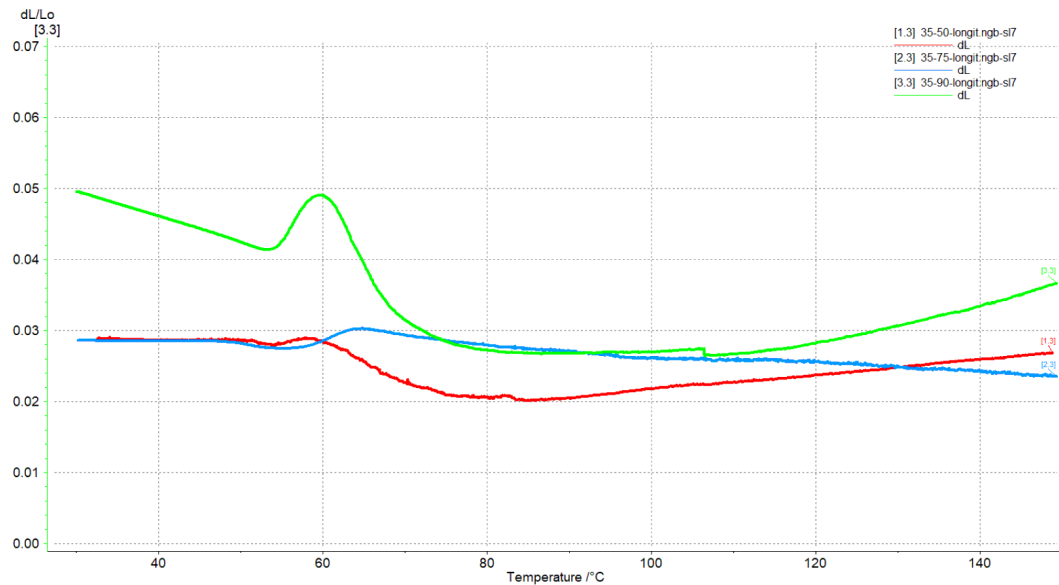


Figura 5.19: Curve dilatometriche relative ai laminati reticolati in camera climatica a 35 °C sotto le tre condizioni di umidità

I grafici mettono in evidenza la variazione dimensionale del campione in funzione della temperatura. Da un punto di vista puramente teorico, il campione, superata la T_g , aumenta il suo coefficiente di dilatazione termico; questo, nel grafico, si traduce con un andamento crescente delle curve. Tale comportamento lo si osserva molto bene con la reticolazione a 25 °C e parzialmente con la reticolazione a 35 °C, dove, prescindendo l'umidità imposta in fase di cura, all'aumentare della temperatura il campione subisce una dilatazione.

Nelle curve ottenute per 10 °C, invece, tale situazione non viene confermata; ad esempio, come si vede dettagliatamente nella Figura 5.20, il campione di laminato reticolato in camera climatica sotto le condizioni di 10 °C e 75% di umidità, superata la T_g , subisce una netta contrazione, dettata dal calo del rapporto $\frac{dL}{L_0}$.

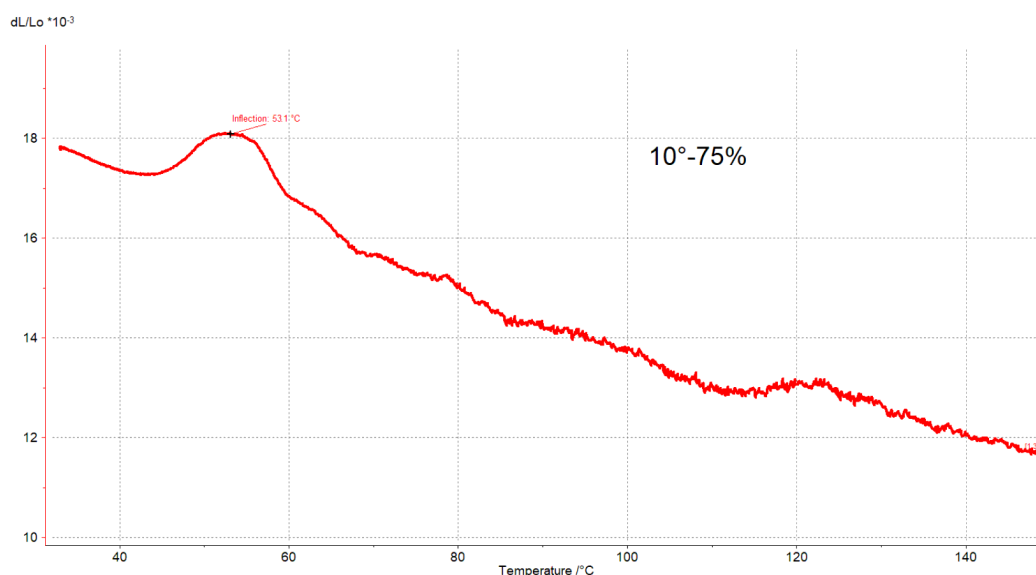


Figura 5.20: Curva dilatometrica del laminato reticolato in camera climatica a 10 °C con 75% di umidità

5.4 FTIR

L'analisi FTIR è stata eseguita presso il CIGS in una fase successiva alle precedenti analisi, con l'obiettivo di valutare la presenza di eventuali variazioni chimiche nei provini in seguito alla reticolazione in camera climatica.

5.4.1 FTIR sui provini di resina epossidica

Le resine epossidiche che hanno suscitato un maggiore interesse, in riferimento anche delle analisi precedentemente effettuate, sono state quelle di spessore inferiore. Per questi provini, infatti, è stata effettuata l'analisi sulla parte inferiore e superiore, ovvero rispettivamente quella a contatto con lo stampo e quella esposta all'ambiente esterno, al fine di mappare come l'ambiente circostante e il piano di lavoro possano influenzare la chimica del materiale durante la reticolazione.

In linea generale, per tutti le condizioni di reticolazione, gli spettri delle superfici dei provini sono risultati molto simili se confrontati tra superficie superiore (esposta all'ambiente esterno) e inferiore (a contatto con il piano di lavoro). Sono comunque presenti delle disparità in termini di intensità di trasmittanza e posizione di alcuni picchi, in virtù della formazione di eventuali nuovi composti e dell'eterogeneità quantitativa delle medesime specie chimiche presenti.

Questo comportamento avviene prevalentemente nell'intervallo della lunghezza d'onda compreso tra 650 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} . In questa regione sono, infatti, presenti, bande di assorbimento caratteristiche, come ad esempio quella di deformazione C-O dell'anello ossirano a circa 915 cm^{-1} . Tra i 1600 cm^{-1} e i 1700 cm^{-1} si osserva un picco molto intenso, fortemente indicativo dello stretching asimmetrico C=O, che non dovrebbe esistere in una resina epossidica ben reticolata. Un'altra banda importante è intorno ai $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, più larga, che rappresenta lo stretching dei gruppi ossidrilici (-OH) legati all'acqua di idratazione

Nella figura sottostante vengono riportati gli spettri della superficie a contatto con il piano di lavoro (indicata con la lettera S) e la superficie esposta all'ambiente esterno della resina epossidica reticolata a 35 °C con 50% di umidità: i picchi si trovano all'incirca allo stesso numero d'onda, ma presentano una profondità più o meno marcata, che si traduce rispettivamente in una minore o maggiore trasmittanza. Tale condizione dimostra la presenza di stessi legami chimici, quindi composti, sorti a seguito della cura, ma presenti in quantità diverse tra le due superfici.

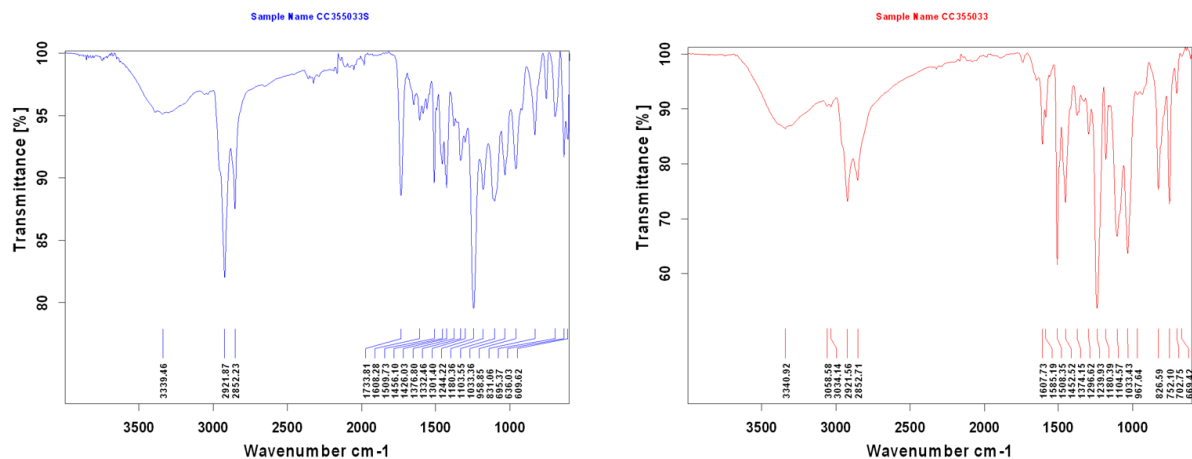


Figura 5.21: Spettri IR della superficie inferiore (sx) e superiore (dx) della resina RC01 di spessore fine reticolata in camera climatica a 35 °C con 50% di umidità

Nella Figura 5.22, invece, viene riportata la situazione opposta: gli spettri delle due superfici, se ipoteticamente sovrapposti, individuano pressoché gli stessi valori di trasmittanza e la stessa

posizione dei picchi all'interno dello spettro stesso. Si percepisce, pertanto, una maggiore omogeneità delle specie chimiche create per effetto della reticolazione.

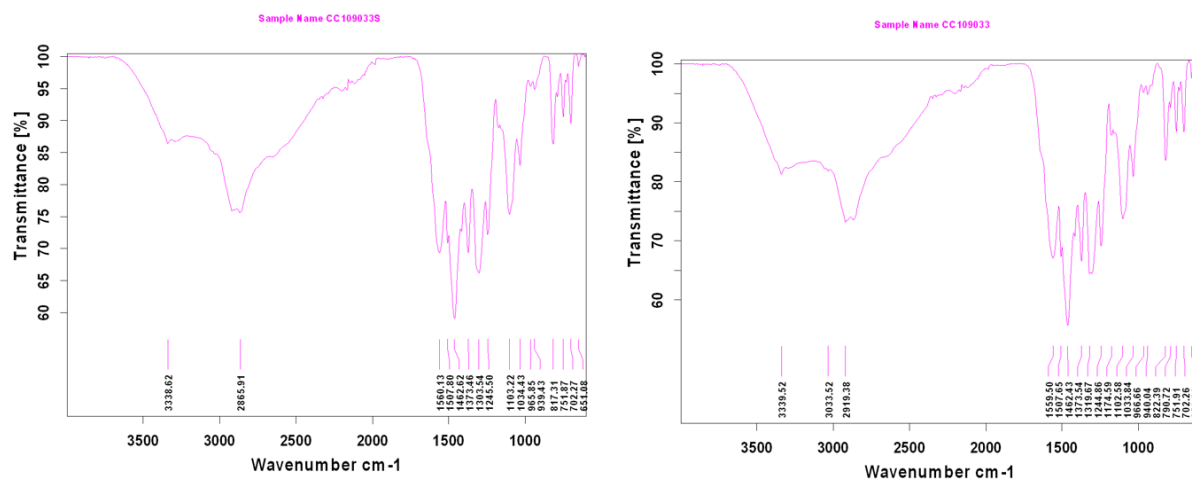


Figura 5.22: Spettro IR della superficie inferiore e superiore della resina epossidica RC01 di spessore fine reticolata in camera climatica a 10 °C con 90% di umidità

Tra tutti è il campione che ha riscontrato la migliore condizione di ‘sovrapponibilità’ tra gli spettri delle due superfici, nonostante tra i provini sottili non risulti quello con il valore di Tg più alto.

5.4.2 FTIR sui laminati

Nel caso dei laminati, l’analisi tramite spettroscopia a infrarossi è stata eseguita sui campioni che presentavano una colorazione biancastra a seguito del processo di polimerizzazione in camera climatica.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.23: Laminati in fibra di carbonio con resina RC01 reticolati in camera climatica a 10 °C con 90% di umidità, (a), a 25 °C con 90% di umidità, (b), a 35 °C con 90% di umidità, (c)

Tale peculiarità, come è possibile osservare nella figura soprastante, è stata riscontrata in tutti i campioni fatti reticolare con una percentuale di umidità pari al 90%, indipendentemente dalla temperatura applicata.

Di seguito si riportano gli spettri relativi ai vari campioni.

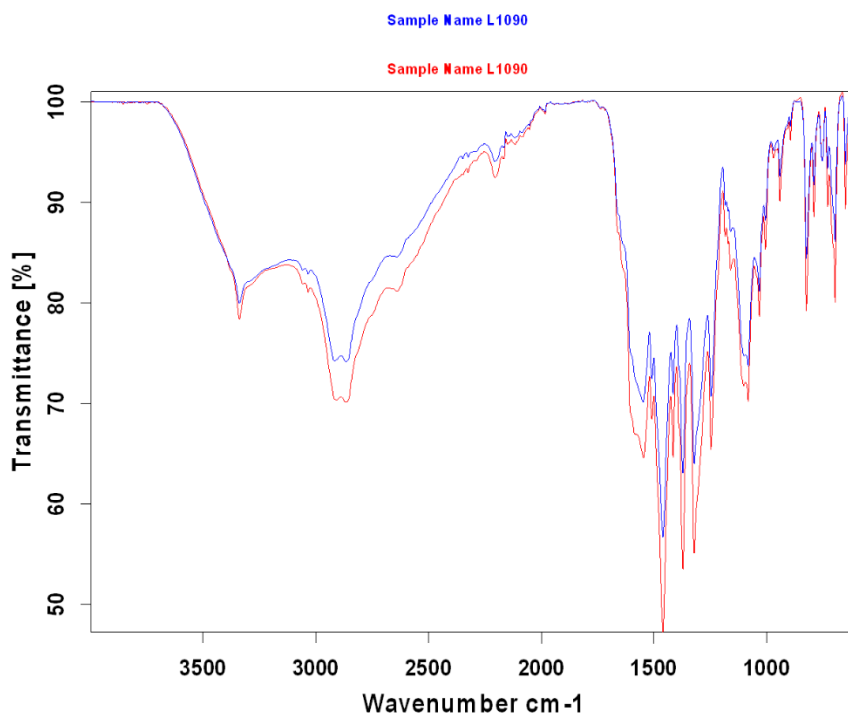


Figura 5.24: Spettro IR laminato in fibra di carbonio con resina RC01 reticolato in camera climatica a 10 °C con 90% di umidità

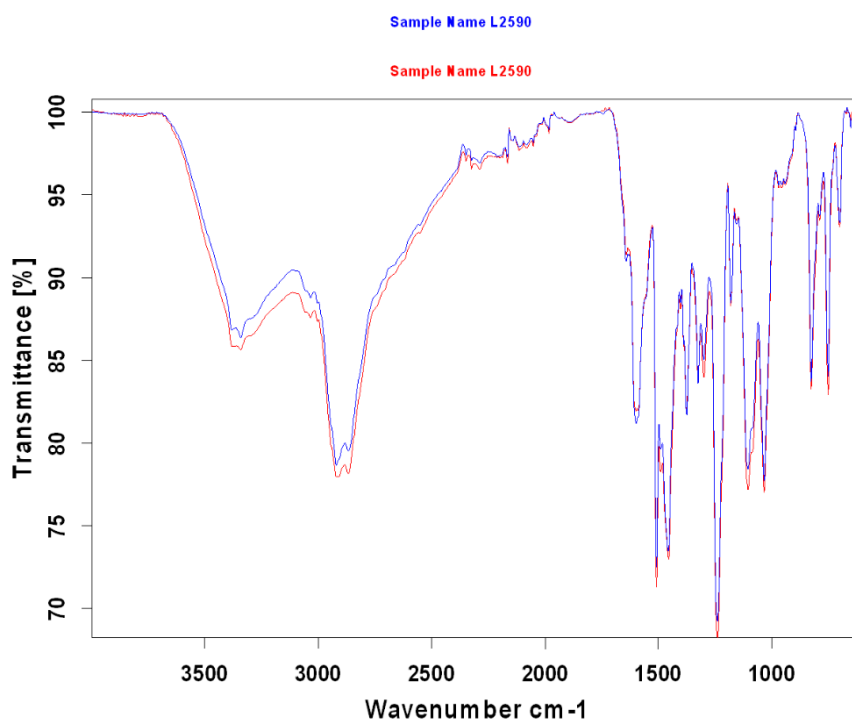


Figura 5.25: Spettro IR laminato in fibra di carbonio con resina RC01 reticolato in camera climatica a 25 °C con 90% di umidità

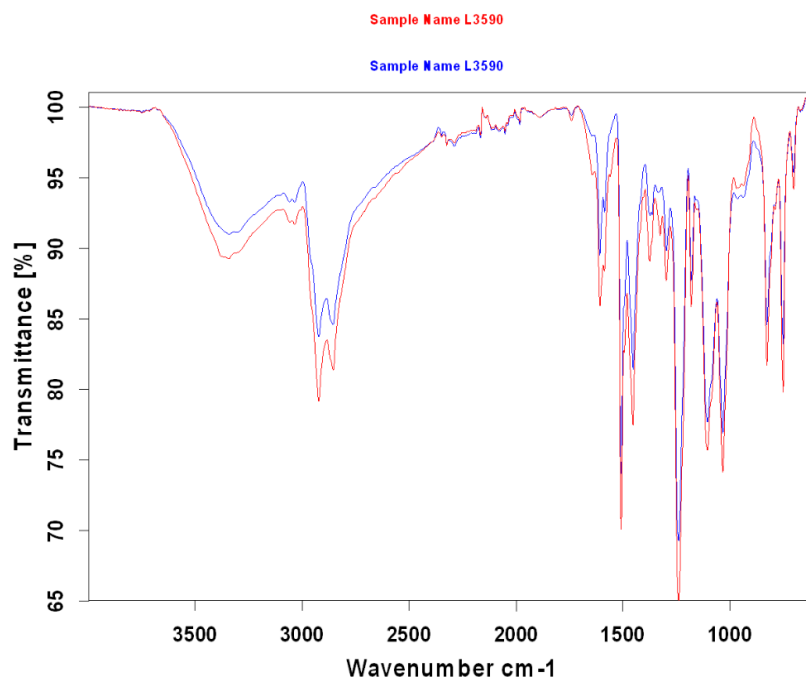


Figura 5.26: Spettro IR laminato in fibra di carbonio con resina RC01 reticolato in camera climatica a 35 °C con 90% di umidità

Per ogni campione analizzato, la prova è stata eseguita su due punti differenti, per individuare eventuali eterogeneità nella composizione chimica. Gli spetti possono essere considerati quasi interamente sovrapponibili, con la differenza che risiede nell'intensità dei picchi; questo denota la presenza degli stessi legami chimici in quantità leggermente variabili nei punti in cui sono state effettuate le prove.

La reticolazione avviene nel momento in cui viene aggiunto l'indurente, quindi le ammine. In un ambiente freddo e umido (il caso della Figura 5.24) la reazione chimica è talmente lenta che l'ammina libera ha il tempo di migrare verso la superficie dove, per effetto dell'elevata umidità, assorbe l'acqua dall'ambiente e reagisce con la CO_2 presente nell'aria. A seguito di questa reazione forma dei carbonati di ammonio che non partecipano alla reticolazione, in quanto insolubili. Questo potrebbe spiegare la consistenza appiccicosa, in quanto lo strato superficiale rimane non completamente reticolato. Anche se a 25 °C e a 35 °C la reazione chimica è più veloce, la presenza di un quantitativo importante di vapor d'acqua porta ugualmente le ammine ad assorbire l'umidità e ad innescare la reazione con l'anidride carbonica (CO_2). Tale comportamento può essere spiegato dalla presenza di alcuni picchi caratteristici tipici di un carbonato nell'intervallo 1400-1600 cm^{-1} .

Conclusioni

Negli ultimi anni l'utilizzo di materiali composti avanzati è cresciuto esponenzialmente, specialmente in ambito civile, dove l'innovazione tecnologica ha contribuito allo sviluppo di sistemi di rinforzo o recupero per le strutture danneggiate. In questa ottica si inseriscono i composti in resina epossidica rinforzati con fibre di carbonio. Le resine epossidiche sono, infatti, caratterizzate da elevate proprietà meccaniche, resistenza alla fatica, resistenza alla corrosione, che legate alla leggerezza e alle eccellenti proprietà delle fibre di carbonio, portano all'ottenimento di materiali estremamente innovativi da risultare migliori rispetto ai tradizionali materiali adoperati in edilizia.

La finalità di tale lavoro è stata quella di esaminare gli effetti delle condizioni ambientali sul processo di reticolazione, con particolare attenzione verso parametri quali temperatura e umidità che risultano essere i parametri che condizionano maggiormente la durabilità di composti quando vengono utilizzati in applicazioni strutturali. Il lavoro è stato svolto presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria "Enzo Ferrari" dell'Università.

La fase iniziale di tale sperimentazione ha riguardato la progettazione di resine epossidiche pure di 3 spessori, definiti da un rapporto specifico, corrispondenti a un diverso quantitativo di miscela utilizzata. Questa operazione è stata effettuata per valutare l'effetto della massa sul processo di reticolazione dei provini. La resina utilizzata, la FB RC01, è stata fornita dalla ditta Fibre Net Spa, così come la fibra di carbonio BETONTEX FR-GV420U-HM, adoperata per la produzione dei laminati monostrato.

Pertanto, le resine e i laminati realizzati sono stati sottoposti ad un periodo di reticolazione di 24 ore in camera climatica, dove sono stati impostati arbitrariamente i parametri di temperatura e umidità. A tal proposito sono state scelte tre condizioni di temperatura (10 °C, 25 °C e 35 °C) combinate a tre livelli di umidità (50%, 75% e 90%) per simulare condizioni atmosferiche reali. Per valutare le proprietà chimico-fisiche, termiche e meccaniche dei campioni in resina e dei composti laminati, sono state eseguite diverse analisi: la Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC), l'Analisi Termica Simultanea (STA) combinando la tecnica Termogravimetrica e la DTA, l'Analisi Termomeccanica (TMA) e la Spettrometria Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR).

L'analisi DSC ha permesso l'identificazione della temperatura di transizione vetrosa (T_g) sia dei provini di resina pura che dei laminati. La resina epossidica pura ha evidenziato la T_g più

elevata pari a 71,4 °C nel caso di resina fine reticolata in camera climatica a 25 °C con 50% di umidità. Per quanto riguarda i laminati, quello che ha mostrato il valore di Tg massimo, pari a 74,53 °C, è stato quello sottoposto alle condizioni di reticolazione di 10 °C con il 75% di umidità.

La tecnica combinata TG/DTA è stata effettuata solamente sulle resine pure sottili, che mostravano evidenti variazioni a seconda delle condizioni di reticolazione. Tale prova ha consentito di valutare la stabilità termica intrinseca del materiale, le cinetiche di degradazione, la perdita di massa alle alte temperature, oltre a fenomeni endotermici ed esotermici, dimostrando come la storia termo-igrometrica di cura iniziale del campione influenzi la resistenza del materiale all'aumentare della temperatura. Tutti i campioni hanno evidenziato una stabilità iniziale della massa fino a 300 C-350 C, oltre la quale inizia la decomposizione.

Ulteriore analisi utile ai fini della tesi è risultata essere l'Analisi Termomeccanica (TMA), che ha permesso di fornire informazioni preziose sulle proprietà dimensionali dei laminati. L'analisi effettuata mostra, in linea generale, delle variazioni dilatometriche molto contenute, nell'ordine di 10^{-3} rispetto alla lunghezza iniziale. I provini più critici risultano essere quelli curati a 10 °C, perché mostrano un ritiro chimico (contrazione) all'aumentare della temperatura di prova, prevalendo sull'espansione termica, ad indicare un indurimento incompleto. A 25 °C, invece, si registra un comportamento dilatometrico più regolare da parte dei campioni; infatti, raggiunta la Tg, il materiale aumenta il coefficiente di espansione termico, quindi si dilata. Nelle condizioni di reticolazione a 35 °C, l'andamento è più irregolare, specialmente con alte umidità, dove si può osservare una contrazione del materiale. Questo comportamento è possibile assimilarlo ad un intrappolamento di umidità che ha generato nel campione ritiri prolungati e quindi un degrado maggiore, anche se per effetto dell'elevata temperatura, c'è energia termica sufficiente per accelerare la reticolazione.

Per avere informazioni sulle variazioni strutturali e composizione chimica dei materiali a seguito delle condizioni di reticolazione, è stata adoperata la Spettroscopia infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR). La tecnica ha esaminato i laminati reticolati in camera climatica che a seguito del processo avevano riscontrato un aspetto biancastro, e appiccicoso. Tale condizione si è osservata in tutti i laminati sottoposti ad una umidità pari al 90%. Infatti, questi laminati, specialmente quello a 10 °C, hanno evidenziato la presenza di picchi che segnalano la

presenza di carbonati di ammonio, che si può ritenere siano attribuibili alla reticolazione tra l'indurente e l'anidride carbonica dell'aria.

Sulla base di quanto ottenuto dalle analisi effettuate, è evidente che la resina idonea per applicazioni in ambito strutturale dipende fortemente dalla temperatura e dall'umidità durante la fase di indurimento. Le basse temperature non consentono una completa reticolazione del laminato, e nel momento in cui superficialmente manifestano una certa grado di 'appiccicosità' possono compromettere l'aderenza al calcestruzzo e quindi l'efficacia del rinforzo.

Bibliografia

- [1] Güneri Akovali, “Handbook of Composite Fabrication”, Rapra Technology Ltd., 2001
- [2] P.K. Mallik. “Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing and Design, third edition”, CRC Press Taylor & Francis Group LLC, 3rd 2007
- [3] Daniel Gay, “Composite Materials: Design and Applications”, CRC Press Taylor & Francis Group LLC, 4th ed., 2023
- [4] B.Ellis, “Chemistry and Technology of Epoxy Resins”, Springer-Science+Business Media, B. V., 1st ed., 1993
- [5] Curt Augustsson, “NM Epoxy Handbook”, Nils Malmgren AB, 3rd ed., 2004
- [6] Clayton A. May, “Epoxy Resins: Chemistry and Technology”, Marcel Dekker, INC, 2nd edition 1988
- [7] Francesco Ascione, Luigi Granata, Liberata Guadagno, Carlo Naddeo, “Hygrothermal durability of epoxy adhesives used in civil structural applications”, Composite Structures, 2021
- [8] Fan-Long Jin, Xiang Li, Soo-Jin Park, “Synthesis and application of epoxy resins: A review”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015
- [9] H. Sukanto, W.W. Raharjo, D. Ariawan, J. Triyono, M. Kaavesina, “Epoxy resins thermosetting for mechanical engineering”, De Gruyter, 2021
- [10] Filipa A. M. M Gonçalves, Marta Santos, Teresa Cernadas, Patrícia Alves, Paula Ferreira, “Influence of fillers on epoxy resins properties: a review”, Journal of Materials Science vol. 55, 2022
- [11] Ayushi Gupta, Narendra Kumar, Anish Sachdeva, “Factors affecting the ageing of polymer composite: A state of art”, Polymer Degradation and Stability, 2024
- [12] Junfei Long, Weibin Zhu, “Advancing carbon fiber reinforced epoxy composites with enhanced mechanical properties and liquid oxygen compatibility”, Composites Part B, 2026
- [13] B. Paige Blackburn, J. Tatar, E. P. Douglas, H. R. Hamilton, “Effects of hygrothermal conditioning on epoxy adhesives used in FRP composites
- [14] <https://fibrenet.it>
- [15] <https://fibrenet.it/wp-content/uploads/STC-BETONTEX-FB-RC01.pdf>
- [16] <https://fibrenet.it/wp-content/uploads/STC-BETONTEX-FB-GV420U-HM.pdf>

- [17] Bryan Bilyeu, Witold Brostow, Kevin P. Menard, “Epoxy Thermosets and their Applications II- Thermal Analysis”, Journal of Materials Education Vol. 22, 2000
- [18] Dabdatta Ratna, “Handbook of Thermoset Resins”, iSmithers, 2009
- [19] Paola Stagnaro, Giorgio Luciano, Roberto Utzeri, “La calorimetria differenziale a scansione e l’analisi termogravimetrica nella caratterizzazione termica dei materiali polimerici”, Istituto per lo Studio delle Macromolecole del CNR, ISMAC-CNR sede di Genova
- [20] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.J. Flammersheim, “Differential Scanning Calorimetry”, Springer-Verlag, 2nd ed, 2003
- [21] Pooria Gill, Tahereh Tohidi Moghadam, Bijan Ranjbar, “Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience”, Journal of Biomolecular Techniques Vol.21, 2010
- [22] <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/products/differential-scanning-calorimeter-dsc-differential-thermal-analyzer-dta>
- [23] <https://analyzing-testing.netzsch.com/it/footer/legacy-products/dsc-214-polyma>
- [24] <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/products/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry-sta-tg-dsc>
- [25] <https://hha.hitachi-hightech.com/en/blogs-events/blogs/2022/08/03/what-is-simultaneous-thermogravimetric-analysis-sta/>
- [26] <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/footer/legacy-products/sta-449-f3-jupiter>
- [27] <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/products/thermomechanical-analysis-tma>
- [28] <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/footer/legacy-products/tma-402-f1-f3-hyperion>
- [29] Brian C. Smith, “Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, CRC Press Taylor & Francis Group LLC, 2nd ed., 2011
- [30] https://it.wikipedia.org/wiki/Spettroscopia_infrarossa
- [31] <https://www.studysmarter.it/spiegazioni/chimica/chimica-organica/spettroscopia-ir/>
- [32] <https://www.argo-lab.com/it/product/climatest-ch-250-camera-climatica-250lt#tab=specs>