



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE  
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

---

Corso di Laurea triennale in **Ingegneria Meccanica**

**STUDIO DEL COMPORTAMENTO FESSURATIVO DI RESINE  
TERMOINDURENTI PER APPLICAZIONI NAVALI**

**STUDY OF THE CRACKING BEHAVIOR OF THERMOSETTING  
RESINS FOR NAVAL APPLICATIONS**

Relatore:  
Prof. **Tiziano Bellezze**

Tesi di Laurea di:  
**Lorenzo Concetti**

Correlatori:  
Prof. **Francesca Tittarelli**  
Ing. **Chiara Giosuè**

A.A. 2019/2020

# INDICE

1. INTRODUZIONE.....	1
2. GENERALITÀ SUI MATERIALI POLIMERICI.....	2
2.1. CRISTALLINITÀ DEI MATERIALI POLIMERICI.....	5
3. RESINE EPOSSIDICHE .....	7
3.1. PROCESSO DI RETICOLAZIONE.....	9
3.2. TIPI DI RITIRO.....	11
3.3. SVILUPPO DI STRESS E DISTORSIONE DURANTE LA RETICOLAZIONE.....	11
3.3.1. PRIMA DELLA GELIFICAZIONE.....	12
3.3.2. TRA LA GELIFICAZIONE E LA VETRIFICAZIONE.....	12
3.3.3. DOPO LA VETRIFICAZIONE.....	13
4. TECNICHE DI ANALISI TERMICA E METODI DI STUDIO DELLA COMPOSIZIONE CHIMICA.....	14
4.1. ANALISI TERMICA DIFFERENZIALE.....	14
4.2. CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE.....	15
4.3. ANALOGIE TRA DTA E DSC.....	15
4.4. LA SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA A TRASFORMATA DI FOURIER.....	16
4.5. MONITORAGGIO DEL PROCESSO D'INDURIMENTO .....	16
5. LAYOUT DI UN'IMBARCAZIONE .....	20
5.1 I PRIMER .....	21
5.2 PROGETTAZIONE DEGLI SCAFI.....	22
5.3 I RIVESTIMENTI .....	24
5.3.1 PROBLEMI LEGATI AGLI EFFETTI TERMICI.....	26
5.3.2 PROBLEMI LEGATI ALL'ASSEMBLAGGIO .....	27
6. CRACKING DEGLI STUCCHI .....	29
6.1 INFLUENZA DELLA RETICOLAZIONE.....	31
6.2 INFLUENZA DEL CICLO TERMICO.....	33

6.2.1 INFLUENZA DELL'AGENTE INDURENTE.....	36
6.2.2 INFLUENZA DELLA GEOMETRIA DELLO STAMPO. ....	37
7. CONCLUSIONE E SVILUPPI FUTURI.....	39
BIBLIOGRAFIA .....	41

# 1. Introduzione

Gli obiettivi del seguente studio sono quelli di qualificare i materiali utilizzati per i rivestimenti navali e descrivere il loro comportamento fessurativo tramite delle prove sperimentali specifiche.

Dopo aver classificato e caratterizzato, in maniera generale, il materiale polimerico, vengono discusse le varie conformazioni che la catena può assumere nello spazio.

Le resine epossidiche sono dei polimeri termoindurenti che oggi trovano applicazione in vari campi, come ad esempio quello aeronautico, automobilistico e navale. Il processo d'indurimento, che vede il materiale da uno stato liquido iniziale presentarsi in uno rigido finale, risulta essere di fondamentale importanza per definire le proprietà meccaniche.

In questo lavoro di tesi, vengono, quindi, illustrati vari problemi legati all'insorgenza di sollecitazioni nella catena polimerica che origineranno danni permanenti alla struttura molecolare.

La seconda fase dello studio, invece, approfondisce l'uso della resina epossidica nel campo navale. L'esposizione a radiazioni solari o i delicati processi di allestimento dello scafo provocano dei gradienti termici che tendono a fratturare e degradare il materiale. Infine vengono proposti dei test sperimentali per caratterizzare la fessurazione della resina e quindi riconoscere se il materiale è soggetto a shock termico.

## 2. Generalità sui materiali polimerici

A differenza dei materiali metallici o ceramici, quelli polimerici si presentano con una struttura molecolare assai più complessa che fornisce loro proprietà differenti e differenti meccanismi di reagire alle sollecitazioni meccaniche.

I polimeri (dal greco *polymerés* “che ha molte parti”) sono sostanze dall’elevato peso molecolare formate da grandi molecole, simili a catene, che derivano dall’unione di piccoli costituenti chiamati meri o unità strutturali.

Il processo che porta alla formazione della macromolecola prende il nome di polimerizzazione. I monomeri, cioè le molecole di partenza, rompono i legami e si collegano tra di loro in modo da formare delle catene polimeriche (termoplastici) o delle “catene polimeriche” tra loro reticolate (termoindurenti), fino al punto in cui queste ultime catene risultano non “più distinguibili”.

La classificazione adottata da Flory del 1953, basata sui meccanismi di reazione che si verificano durante il processo di polimerizzazione, vede dividere i tipi di polimerizzazione per i materiali termoplastici in:

- Polimerizzazione a stadi;
- Polimerizzazione a catena.

Questi due processi si possono facilmente distinguere. Nella polimerizzazione a stadi il processo si avvia anche senza l’ausilio di un iniziatore, cosa che non si verifica in quella a catena.

I prodotti di queste due tipologie di polimerizzazione possono appartenere alla classe dei materiali polimerici termoplastici. I termoplastici polimerizzano a catena o a stadi e possono essere riscaldati e modellati un certo numero di volte senza alterazioni delle loro proprietà meccaniche.

Esistono poi i termoindurenti, che polimerizzando per reticolazione, si trasformano in materiali rigidi, insolubili e infusibili; una volta modellati non possono essere riscaldati per un rinnovo della geometria, in quanto rischierebbero di degradarsi o decomporsi se venissero esposti ad una temperatura troppo elevata.

La catena polimerica può avere diversi tipi di configurazione e struttura:

- **Polimeri lineari.**

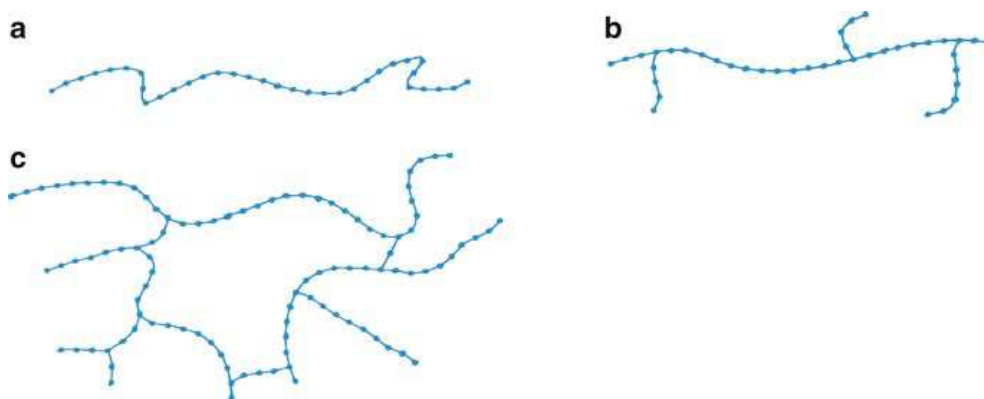
Come ne suggerisce il nome, sono costituiti da una lunga catena di atomi con gruppi laterali collegati. Alcuni esempi possono essere il polietilene, polivinilcloruro e polimetilmetacrilato (PMMA). Nella *Figura 2.1(a)* è possibile notare l'avvolgimento e la flessione delle catene della loro configurazione;

- **Polimeri ramificati.**

Dalla *Figura 2.1(b)* è facile notare che dalla catena principale partono delle ramificazioni laterali che vanno a ridurre le capacità d'impacchettamento della macromolecola e quindi della sua densità. La ramificazione del polimero può avvenire con in un polimero lineare e altri tipi di polimero;

- **Polimeri reticolati.**

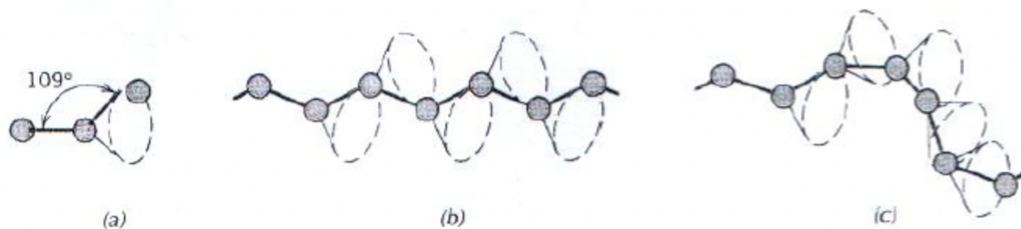
In questo caso, le molecole della catena sono legate a quelle di un'altra; vedi *Figura 2.1(c)*. Il collegamento incrociato di catene molecolari si traduce in una rete tridimensionale. La reticolazione rende difficile lo scorrimento delle molecole una accanto all'altra; quindi tali polimeri sono forti e rigidi.



**Figura 2.1** Tipi di catene polimeriche

La disposizione nello spazio delle catene polimeriche dipende principalmente dalle forze dei legami chimici e dai “gruppi laterali” in esse presenti.

Presentando un numero elevato di legami lungo la catena (grado di polimerizzazione) e un minor numero di gruppi laterali, a diverso “ingombro”, risulterà maggiore l’attitudine della stessa catena ad assumere conformazioni diverse da quelle termodinamicamente più probabili in assenza di sforzi applicati . Questa caratteristica del materiale prende il nome di flessibilità; il suo opposto quello di rigidità. La struttura finale raggiunta dalla macromolecola, quindi, è quella in cui sono presenti minime interazioni ed energia. La catena principale può presentare una disposizione atomica a zig-zag (*Figura 2.2 (b)*) oppure la sua geometria può essere alterata dalla possibilità di rotazione e flessione da parte dei legami come è possibile osservare dalla *Figura 2.2(a) alla Figura 2.2(c)*.



**Figura 2.2** *Disposizione degli atomi nello spazio in una catena polimerica*

Ciò fa intendere che una singola molecola della catena può assumere un numero elevato di conformazioni così da ridurre notevolmente la distanza totale tra capo e coda rispetto alla stessa catena linearizzata.

La valutazione della conformazione e della disposizione delle molecole nello spazio risulta di fondamentale importanza per la caratterizzazione delle proprietà macroscopiche del materiale quali possono essere la viscosità, l’elasticità e la viscoelasticità.

## 2.1 Cristallinità dei materiali polimerici.

Al raggiungimento di una determinata temperatura, che prende il nome di punto di fusione,  $T_m$ , il materiale puramente cristallino osserva un passaggio di stato: la fase liquida si trasforma in solida caratterizzata da una struttura spaziale ordinata.

I materiali polimerici, a differenza dei cristallini puri, non presentano una temperatura di fusione ben definita, ma un intervallo limitato.

Quando un liquido polimerico viene raffreddato, si contrae. Questo fenomeno si verifica a causa di una diminuzione della vibrazione termica delle molecole e a causa di una riduzione dello spazio libero; cioè, le molecole occupano lo spazio meno liberamente.

Un polimero termoplastico è generalmente semicristallino, cioè costituito da una fase cristallina ordinata e da una fase amorfa dove prevale una configurazione spaziale disordinata e casuale.

I polimeri amorfi, in fase di raffreddamento, vedono la loro fase liquida continuare a contrarsi fino a una temperatura, “meno definita” della  $T_m$ , che prende il nome di temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ .

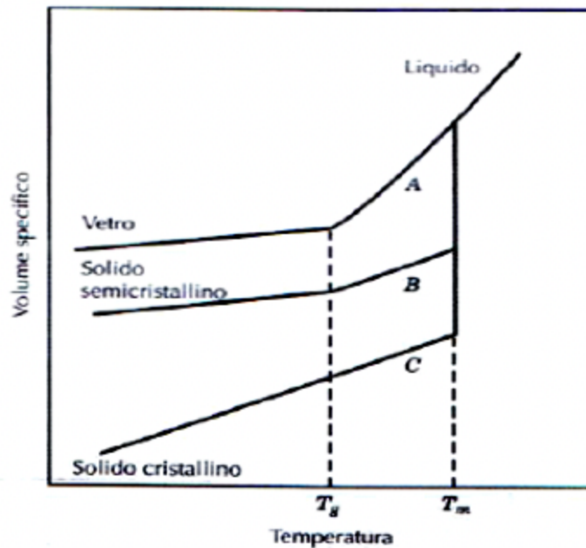
In corrispondenza di questo valore, la contrazione subisce una variazione di pendenza in quanto risulta essere funzione della temperatura.

Sotto la  $T_g$ , il materiale amorfo diventa un polimero “liquido super raffreddato” che risulta piuttosto rigido e solido a causa della viscosità molto elevata.

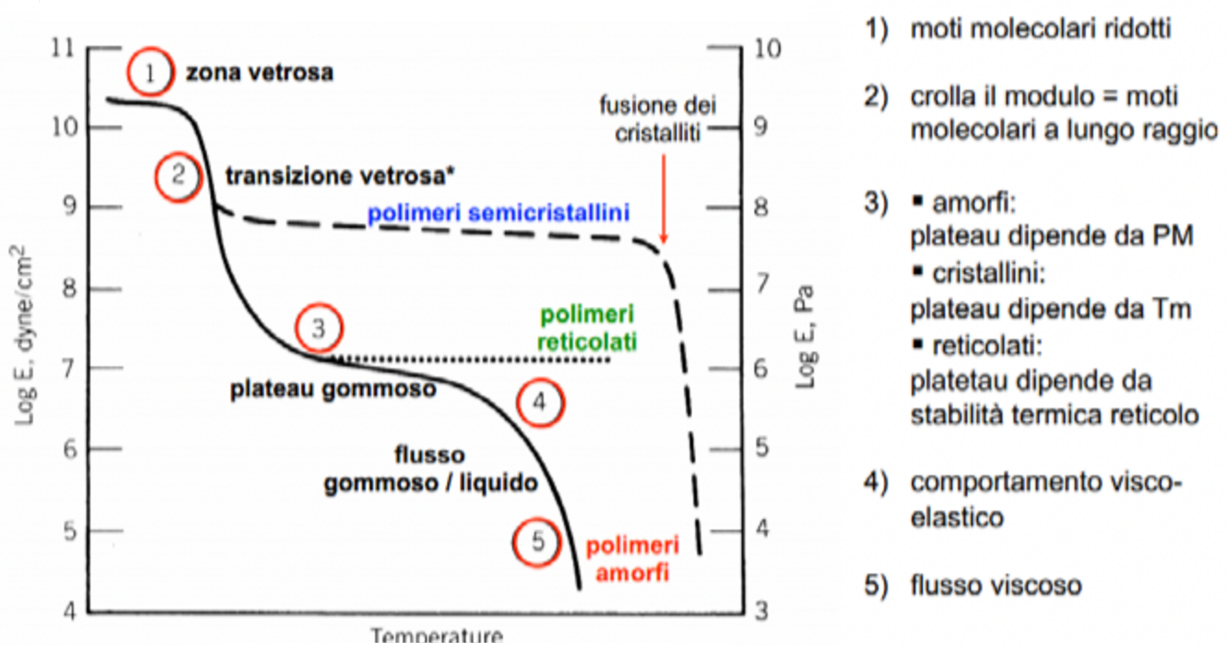
La  $T_m$  e la  $T_g$  risultano essere dei parametri fondamentali per i processi industriali di formatura dei materiali polimerici, perché vanno a definire le condizioni di lavorazione degli stessi.

Tali valori vengono determinati graficamente nelle *Figure 2.3 e 2.4* riportando il volume specifico (o altre proprietà sensibili alla temperatura come il  $\log E$ , dove con  $E$  viene indicato il modulo elastico) in funzione della temperatura.





**Figura 2.3** Variazione del volume specifico in funzione della temperatura.



**Figura 2.4** Variazione della rigidità del materiale in funzione della temperatura.

Lo studio della temperatura di transizione vetrosa risulta utile poiché al raggiungimento della stessa, molte proprietà fisiche come ad esempio la viscosità, la capacità termica, il modulo elastico e il coefficiente di espansione cambiano notevolmente.

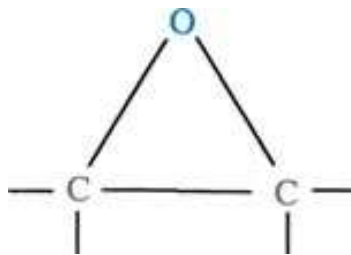
Ottenere un composto cristallino al 100% nell'ambito dei materiali polimerici risulta praticamente impossibile. Per questi materiali, il grado di cristallinità si stabilizza in un intervallo variabile dal 30% fino al 90%.

Il problema primario legato all'ottenimento della struttura ordinata è principalmente dovuto alla struttura a catena lunga delle macromolecole.

All'aumentare della percentuale di cristallinità il polimero vedrà migliorare le sue prestazioni meccaniche come la rigidità e la resistenza.

### 3. Resine epossidiche

Si definisce resina epossidica quella catena polimerica contenente almeno un gruppo epossidico, cioè un gruppo funzionale ciclico formato da un atomo di ossigeno collegato a due di carbonio (v. *Figura 3.1*).

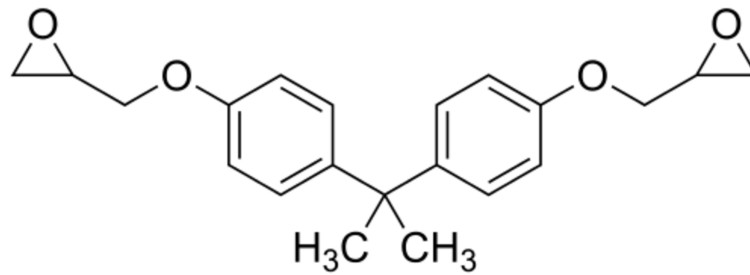


**Figura 3.1** Gruppo epossidico

Le resine epossidiche sono polimeri termoindurenti, ovvero dei composti che presentano molecole reticolate. Quando è possibile individuarla, mostrano una transizione vetrosa, con il materiale sempre e comunque meccanicamente rigido.

Tuttavia, la reticolazione, indipendentemente dalla temperatura, rende difficile lo scorrimento dei segmenti di catena, poiché quest'ultimi sono fortemente legati tra loro.

Il liquido organico dal nome Diglicil Etere Bisfenolo A (con l'acronimo DGEBA), come quello mostrato in *Figura 3.2* è un esempio di resina epossidica, in quanto polimero con ai lati due gruppi epossidici.



**Figura 3.2** Diglicil Etere Bisfenolo A (DGEBA)

Le resine bicomponenti sono costituite da una resina epossidica (componente A) e da un agente indurente, principalmente a base amminica (componente B); una volta miscelati in proporzioni appropriate, si reticolano formando prodotti infusibili, insolubili e rigidi. Spesso, si utilizzano vari additivi per modificare le caratteristiche degli epossidici. Ad esempio, i diluenti vengono utilizzati per ridurre la viscosità. Alcuni agenti vengono usati per rendere più flessibile la resina epossidica. Altri, invece, utilizzati per proteggere il materiale dall'esposizione alle radiazioni ultraviolette.

A differenza delle altre resine termoindurenti, che utilizzano un catalizzatore per innescare il processo di reticolazione, quelle epossidiche si consolidano dopo una corretta e conforme miscelazione con l'agente indurente.

Gli indurenti sono dei composti organici, che reagendo con i gruppi epossidici e idrossilici presenti nelle catene adiacenti, vanno a reticolare la macromolecola.

Un comune agente indurente per il Diglicil Etere Bisfenolo A (DGEBA) è la dietilene-triamina (DETA). Inoltre, le resine epossidiche presentano una migliore resistenza all'umidità, un minore restringimento alla vulcanizzazione (circa il 3%) e una temperatura di utilizzo superiore rispetto a quelle termoindurenti.

Nella *Tabella 3.3* vengono riportati alcuni valori che qualificano le resine epossidiche.

**Tabella 3.3** Proprietà delle resine epossidiche

Densità, $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Resistenza, $\sigma$ (MPa)	Modulo, E (GPa)	Coefficiente di Poisson, $\nu$	CTE, $\alpha$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Temperatura di utilizzo (°C)
1.2-1.3	50-125	2.5-4	0.2-0.33	50-100	150

Esse sono caratterizzate da una bassa viscosità a temperatura ambiente; una volta reticolate offrono anche una buona resistenza agli agenti chimici.

Poiché presentano delle temperature di esercizio relativamente modeste, una moderata resistenza a rottura e varie difficoltà legate alla riparazione, le resine epossidiche non possono essere applicate in tutti i campi di utilizzo.

### 3.1 Processo di reticolazione

Il processo attraverso cui si svolge la reticolazione della matrice polimerica prende il nome di indurimento (in inglese si usa il termine “curing”).

Questo può essere diviso in tre diversi stadi:

- **Stadio di flusso.**

Nella fase iniziale, il materiale liquido vede i monomeri, di cui è composto, aggregarsi e formare delle catene polimeriche lineari.

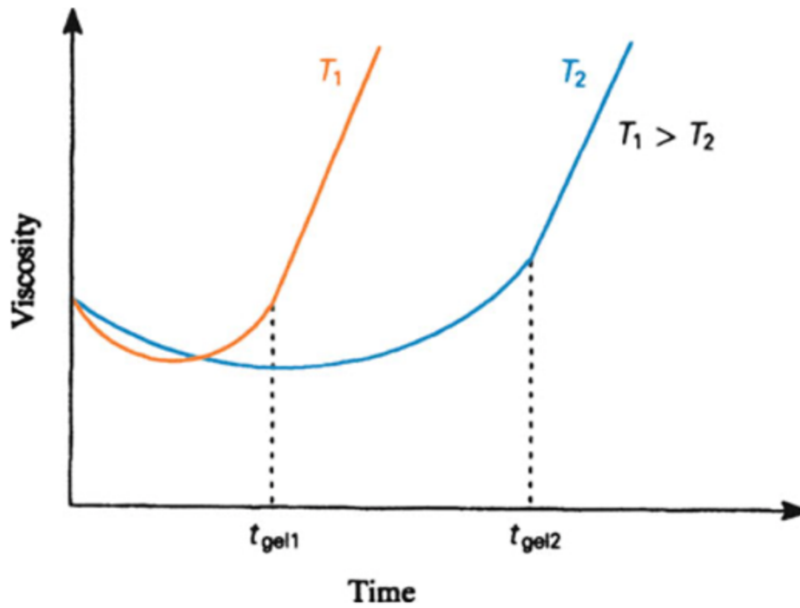
- **Stadio di gel (gelificazione).**

Questa seconda fase è responsabile della trasformazione della resina dallo stato liquido ad uno stato gommoso. Quindi, una parte del materiale risulterà già solidificata mentre l'altra si presenterà ancora liquida.

- **Vetrificazione.**

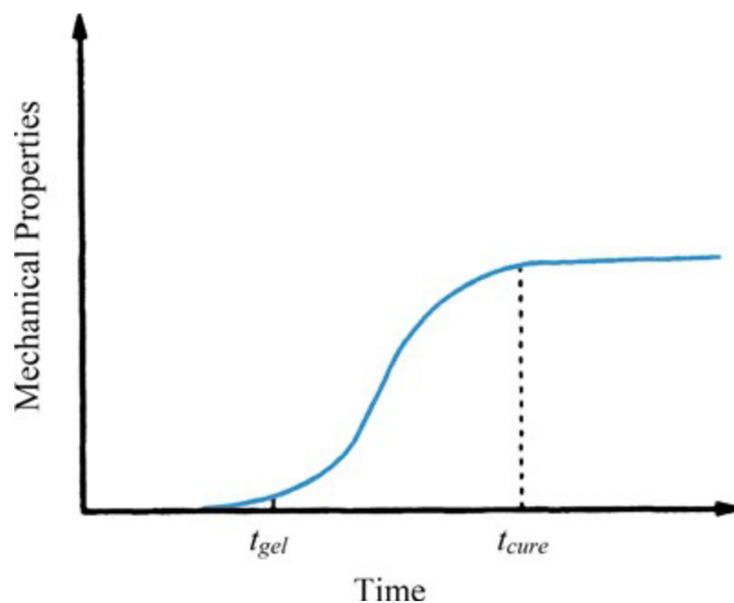
In questa ultima parte si assiste alla trasformazione del polimero da uno stato gommoso fino al raggiungimento di quello dal carattere vetroso.

Nella *Figura 3.4* è possibile osservare la variazione della viscosità in funzione del tempo del materiale termoindurente esposto a due diverse temperature ( $T_1 > T_2$ ). Nella fase iniziale si verifica una leggera diminuzione della viscosità a causa del calore generato dalla reazione di reticolazione esotermica. Con il susseguirsi della reticolazione, la massa del termoindurente tende ad aumentare; la viscosità aumenta inizialmente lentamente e poi molto rapidamente.



**Figura 3.4** Variazione della viscosità ( $\eta$ ) in funzione del tempo ( $t$ ) per un termoindurente a due differenti temperature ( $T_1 > T_2$ ).

La *Figura 3.5*, invece, mostra la variazione delle proprietà meccaniche in funzione del tempo di indurimento. Dopo un tempo indicato  $t_{cure}$ , le proprietà meccaniche del materiale risultano non cambiare nel tempo.



**Figura 3.5** Studio delle proprietà meccaniche al variare del tempo.

## **3.2 Tipi di ritiro**

Durante i processi di lavorazione di una resina termoindurente si possono verificare due tipologie di ritiro.

La prima è legata alla riduzione di volume a causa della reticolazione e viene indicata come restringimento chimico (CS). Questo tipo di restringimento dipende esclusivamente dall'avanzamento del grado di indurimento (DOC) nella resina.

La seconda, invece, si verifica a seguito di un riscaldamento o un raffreddamento in quanto il materiale subisce una deformazione termica caratterizzata dall'opportuno coefficiente di dilatazione termica (CTE).

## **3.3 Sviluppo di stress residui e distorsione durante la reticolazione**

Fenomeni come il riscaldamento in fase di reticolazione, il restringimento chimico, il cambiamento delle proprietà della matrice durante il processo di indurimento e l'anisotropia caratterizzante del materiale polimerico portano allo sviluppo di stress residui.

Dopo aver supposto che non si verifichino delle sollecitazioni prima del raffreddamento e che le proprietà del materiale risultino costanti o variabili in maniera lineare, queste sollecitazioni vengono determinate calcolando la differenza di temperatura tra la temperatura di indurimento e quella ambiente.

Un fattore chiave che contribuisce allo sviluppo delle sollecitazioni residue è il restringimento chimico della resina durante la reazione di polimerizzazione per reticolazione.

Quindi, durante il processo di restringimento, questi stress possono produrre delle distorsioni del materiale che a loro volta si traducono in difficoltà nell'assemblaggio e nello sviluppo e formazione di cricche che ovviamente porteranno ad un aumento complessivo dei costi di produzione di vari manufatti. Numerosi sono i meccanismi che causano sollecitazioni e distorsioni residue, tra cui l'espansione termica differenziale e il

restringimento legato alla polimerizzazione. Questi operano durante tutto il ciclo di polimerizzazione, con l'importanza degli effetti che variano man mano che la resina passa attraverso le due fasi critiche di gelificazione e vetrificazione.

In uno studio riportato in letteratura vengono considerati dei campioni di dimensione 300x30x1 mm di un materiale composito dal nome commerciale AS4/8552 formato dall'unione di molecole di carbonio ed epossidico. Dopo essere stati posizionati in forno fino al raggiungimento di 1208°C, i laminati vengono raffreddati a temperatura ambiente in maniera molto rapida secondo la guida del produttore.

Generalmente, il raggiungimento della temperatura di gelificazione per la resina è considerato un criterio per la comparsa di sollecitazioni residue.

Si può, quindi, analizzare il fenomeno durante le tre fasi del processo di indurimento: prima della gelificazione, tra la gelificazione e la vetrificazione, dopo la vetrificazione.

### **3.3.1 Prima della gelificazione**

Nella prima fase d'indurimento la resina non può sostenere delle sollecitazioni significative. Il flusso del materiale e il consolidamento del laminato possono causare cambiamenti nella geometria che possono contribuire alla distorsione.

### **3.3.2 Tra gelificazione e vetrificazione**

Dopo la gelificazione la matrice si presenta in uno stato gommoso con un modulo elastico molto basso.

In questa fase d'indurimento, le sollecitazioni dovute agli effetti termici o al restringimento sono generalmente molto ridotte e pertanto non producono una distorsione significativa.

Considerato un laminato piano, le variazioni di volume da parte della resina possono essere compensate da una variazione di spessore che non va a produrre una distorsione.

Se viene considerato un laminato curvo indurito in assenza di afferraggi, le variazioni di volume attraverso lo spessore causano delle distorsioni, nonostante le basse

sollecitazioni. Questo tipo di fenomeno è dovuto al fatto che le deformazioni differenziali nel piano e attraverso lo spessore provocano un cambiamento nella curvatura del laminato.

Se, invece, il provino è vincolato da parti meccaniche di fissaggio, nella matrice si sviluppano delle piccole sollecitazioni di taglio che in larga scala possono generare degli sforzi apprezzabili. Quando il laminato viene rilasciato dall'utensile, queste sollecitazioni causano una distorsione equivalente a quella che si sarebbe verificata in una parte non vincolata.

### **3.3.3 Dopo la vetrificazione**

Quando la resina si vetrifica, sviluppando una rigidità significativa, può essere trattata come un solido puramente elastico.

La quantità di restringimento chimico, dopo la vetrificazione, è in genere piccola e quindi gli effetti termici normalmente prevalgono.

Poiché il materiale è elastico, eventuali sollecitazioni che si presentano saranno semplicemente restituite quando il laminato viene rimosso dalla parte meccanica di fissaggio: ciò testimonia l'assenza di distorsioni.



## **4. Tecniche di analisi termica e metodi di studio della composizione chimica**

Per un migliore e approfondito studio della lunga catena polimerica sono necessarie delle tecniche d'indagine specifiche atte a monitorare l'andamento del flusso del materiale. Tra queste si possono utilizzare l'analisi termica differenziale (DTA) la calorimetria differenziale a scansione (DSC) e la spettrofotometria infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR).

### **4.1 Analisi termica differenziale**

Le tecniche di analisi termica si basano sulla misurazione di proprietà sia fisiche che chimiche in funzione della temperatura.

L'analisi termica differenziale, anche denominata DTA (dall'inglese *Differential Thermal Analysis*), si basa sulla registrazione in funzione del tempo  $t$  della differenza di temperatura che si registra tra due campioni, quello preso in esame ed uno di riferimento, mentre vengono sottoposti ad un identico regime di temperatura in un ambiente riscaldato o raffreddato a velocità costante.

Finché nel campione preso in esame non avvengono dei significativi eventi termici come ad esempio la fusione, la decomposizione, la variazione della fase cristallina, la temperatura registrata sarà uguale a quella del materiale di prova.

### **4.2 Calorimetria a scansione differenziale**

La calorimetria a scansione differenziale, nota anche sotto la sigla DSC (dall'inglese *Differential Scanning Calorimetry*) insieme all'analisi termica differenziale (DTA), risulta essere la principale tecnica di analisi termica per monitorare la temperatura e il flusso di calore associato alle transizioni che avvengono in un determinato provino di materiale polimerico.

La prova consiste nell'effettuare una misura del differenziale di flusso termico tra un campione di riferimento e quello preso in esame, essendo entrambi sottoposti ad un programma controllato di temperatura.

Dopo aver predisposto la macchina di due crogioli uguali, in uno dei due vengono inseriti dai 4 ai 10 mg del campione da sottoporre alla prova mentre nell'altro del materiale termicamente inerte che servirà come riferimento per la misura (abbastanza comunemente si utilizza un crogiolo vuoto). Una volta chiusa ermeticamente la fornace si imposta il programma termico cioè una rampa lineare di temperatura. Il calore ceduto dalla fornace riscalda nella stessa maniera sia il campione che il provino di riferimento. Ogni variazione di temperatura che si manifesta tra i due è dovuta a dei fenomeni che si presentano nel materiale da analizzare. Se dovesse presentarsi una reazione esotermica, questa innalzerà la temperatura del campione in esame a differenza di una endotermica che tenderà a farla abbassare.

Durante il corso di tutta la prova un sistema di termocoppie invierà dei segnali ad un computer che tramite un apposito e specifico software li tradurrà in grandezze di natura calorimetrica.

Questo tipo di misurazione differenziale fa sì che il segnale risultante in uscita sia indipendente dalle condizioni di prova.

### **4.3 Analogie tra DTA e DSC**

Essendo entrambe tecniche di indagine dinamica permettono di rilevare nel corso della prova delle variazioni di temperatura per la DTA mentre variazioni di entalpia per la DSC. Entrambe, inoltre, possono essere definite come delle tecniche differenziali poiché sono rivolte alla determinazione della "differenza" tra il calore dal campione in esame "c" e quelle di un sistema di riferimento "r". Questo tipo di misura differenziale risulta avere un'elevata importanza in quanto il segnale che ne risulta all'uscita può essere studiato indipendentemente dai fattori esterni al campione poiché si trova nelle stesse condizioni di prova del riferimento.

## **4.4 La spettrofotometria infrarossa a trasformata di Fourier**

La spettroscopia IR a trasformata di Fourier, o anche chiamata in forma abbreviata FT-IR, è una tecnica che dà informazioni sulla natura chimica del polimero attraverso l'ottenimento del suo spettro di assorbanza o trasmittanza, in funzione del numero d'onda della radiazione infrarossa che va a interagire con esso. Questa tecnica viene effettuata grazie ad un interferometro che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. Questa scansione, quindi, risulta essere possibile grazie a uno specchio semitrasparente che muovendosi crea una differenza di cammino ottico originando un'interferenza costruttiva o distruttiva con il raggio riflesso dallo specchio fisso. Ottenuto l'interferogramma si applica la trasformata di Fourier per ottenere lo spettro infrarosso.

Oltre a garantire prestazioni più elevate rispetto alla classica spettroscopia infrarossa, il principale vantaggio della FT-IR è che presenta una grande disponibilità di energia che si traduce in un rapporto segnale-rumore nettamente migliore.

## **4.5 Monitoraggio del processo d'indurimento**

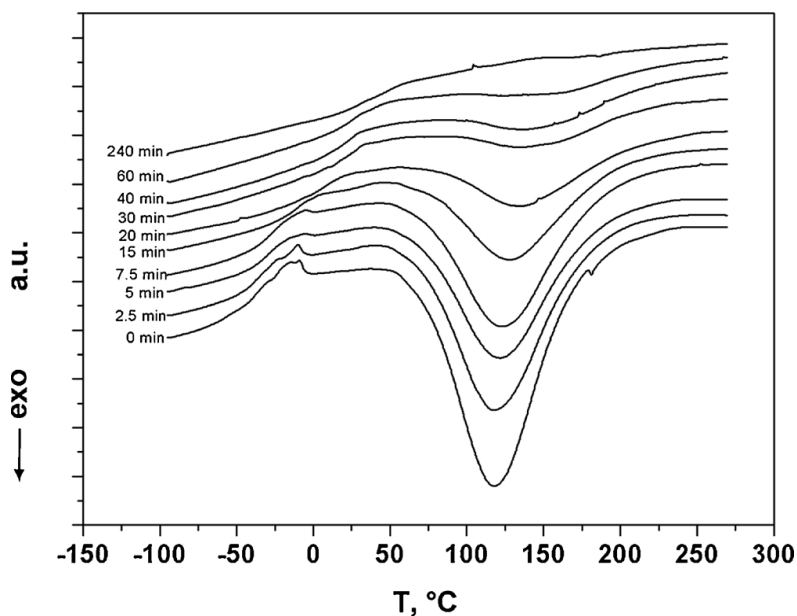
Il tipo e la concentrazione dell'indurente, la temperatura e l'umidità dell'ambiente di applicazione influiscono sul processo di indurimento delle resine epossidiche. Inoltre, il grado di indurimento ha un forte impatto sulle proprietà fisiche, meccaniche e chimiche dei sistemi epossidici.

In uno studio trovato in letteratura [1] viene considerata una resina bicomponente composta da Diglicil Etere Bisfenolo A e da una miscela d'indurente poliammidico. Una volta miscelati i due componenti in proporzione 2 a 1, essi vengono lasciati in un forno alla temperatura di 80°C per diversi intervalli di tempo (2,5, 5, 7,5, 15, 20, 30, 40, 60, 240 min.) e al raggiungimento del tempo di permanenza, dopo aver posto la miscela in un bagno di azoto liquido, vi è stata eseguita l'analisi DSC.

Il programma termico di questa analisi DSC è stato impostato da -100 ° C a 280 ° C, con una velocità di riscaldamento di 20 ° C / min.

Grazie a questa tecnica si è in grado di ottenere delle curve caratteristiche per ciascun campione nei diversi tempi d'indurimento.

I grafici DSC del profilo di riscaldamento dei diversi campioni di resina sono riportati nella *Figura 4.1.* e i rispettivi valori registrati nella *Tabella 4.2.*



**Figura 4.1** Grafici DSC delle resine conservate in forno a 80°C in intervalli che variano da 0 a 240 minuti. <sup>[1]</sup>

**Tabella 4.2** Valori del DSC e valutazione dell'indurimento a diversi tempi di trattamento (t) in forno a 80 °C. <sup>[1]</sup>

t, min.	$\Delta H$ , J/g	TG, °C	CD, %
0	197.0	-37.5	0
2.5	152.5	-32.8	22.6
5	128.4	-29.8	34.8
7.5	125.2	-24.9	36.4
15	83.7	-9.8	57.5
20	51.0	7.3	74.1
30	25.2	25.0	87.2
40	26.4	22.9	86.6
60	12.8	30.4	93.5
240	0.9	40.3	99.5

Dove con “t” s’intende il tempo di permanenza in forno da parte del provino, con “ΔH” la variazione di Entalpia della reazione, con “Tg” è la temperatura di transizione vetrosa e con “CD” il grado di reticolazione. Per definire quest’ultimo valore, ci si avvale dell’equazione:

$$CD\% = \left( \frac{\Delta Hr - \Delta Ht}{\Delta Hr} \right) \times 100$$

Dove ΔHr è l'entalpia totale della reazione misurata prima della permanenza in forno e ΔHt indica le entalpie di reazione residue dopo diverso tempo di permanenza nel forno. I dati testimoniano il fatto che aumentando il tempo di trattamento nel forno, il valore registrato dalle entalpie di reazione diminuisce, mentre le temperature di transizione vetrosa aumentano a causa dell'aumento della reticolazione nelle resine termoindurenti.

Inoltre, per valutare il grado di reticolazione dei campioni induriti nelle diverse condizioni di temperatura e umidità sono stati effettuati i test (v. Tabella 4.3) su:

- campioni induriti a 25 ° C e umidità assoluta 1 g/Kg o umidità relativa (UR) 7%, (ambiente asciutto) per 24, 48, 72, 96 e 168 h;
- campioni induriti a 25 ° C e umidità assoluta 6 g / Kg o UR 30% per 24, 48, 72, 96 e 168 h;
- campioni induriti a 10 ° C e umidità assoluta 1 g/Kg o UR 7% (ambiente secco) per 24, 48, 72, 96, 168 e 336 h;
- campioni induriti a 10 ° C e umidità assoluta 6 g / Kg o UR 80% per 24, 48, 72, 96, 168 e 336 h.

**Tabella 4.3 Risultati del DSC per i diversi campioni.** [1]

t, h	25°C, UR 7%			25°C, UR 30%			10°C, UR 7%			10°C, UR 80%		
	$\Delta H$ , J/g	Tg, °C	CD, %	$\Delta H$ , J/g	Tg, °C	CD, %	$\Delta H$ , J/g	Tg, °C	CD, %	$\Delta H$ , J/g	Tg, °C	CD, %
<b>0</b>	197.0	-37.5	0	197.0	-37.5	0	197.0	-37.5	0	197.0	-37.5	0
<b>24</b>	10.9	36.7	94.4	7.6	36.5	95.9	68.2	-2.7	65.5	65.3	0.4	79
<b>48</b>	10.2	42.8	94.9	5.4	40.7	97.5	37.1	19.8	81.2	39.8	19.7	79.7
<b>72</b>	5.4	43.9	97.5	1.4	42.3	99.5	39.6	23.3	79.7	36.7	25.0	81.2
<b>96</b>	2.4	44.1	99.0	3.9	45.1	98.0	26.8	28.6	86.3	25.1	27.1	87.3
<b>168</b>	0.7	47.9	99.5	1.2	47.9	99.5	21.0	33.7	89.3	19.1	31.8	90.3
<b>336</b>	-	-	-	-	-	-	16.1	36.0	91.9	13.0	38.6	93.4

Dai dati registrati è emerso che il grado di reticolazione ottenuto varia tra il 93 e il 99%, rispettivamente per 10 ° C e 25 ° C. I campioni reticolati a 25 ° C raggiungono il massimo grado di indurimento in una settimana indipendentemente dall'umidità; al contrario, i campioni polimerizzati a temperatura più bassa, anche dopo due settimane, non raggiungono la reticolazione completa.

È evidente che l'umidità non influenza l'indurimento a 25 ° C, mentre ha un leggero effetto a temperature più basse (10 ° C).

## 5. Layout di un'imbarcazione

Se schematizzassimo lo scafo dall'esterno fino al raggiungimento della parte più interna troveremo degli spessori così suddivisi:

- Top Coat;
- Strato di Primer;
- Stucco con micro granuli per riempire le porosità;
- Stucco di spessore variabile;
- Primer;
- Lamiere di alluminio saldate alla costolatura (*Figura 5.1*);
- Struttura portante dello scafo.

Quindi, per una corretta posa e adesione da parte del primer, si è soliti levigare la superficie esterna delle lamiere di alluminio fino ad ottenere una rugosità di 40 (Grid). Il processo che vede la reticolazione del primer inizialmente e dello stucco successivamente, viene iniziato intorno al mese di novembre e portato a termine in circa due mesi. Passando al processo di levigatura e al deposito della vernice, questa seconda fase richiederà circa un mese di lavorazione al personale specializzato che si sposterà tra cantieri al chiuso e quelli a cielo aperto.



**Figura 5.1** Vista interna dello scafo. <sup>[9]</sup>

## 5.1 I Primer

Avendo definito con il termine di primer, quel materiale che ha lo scopo di fungere come fissativo per la giusta applicazione del rivestimento e della verniciatura, protettivi dalla corrosione, deve essere in grado di soddisfare i seguenti requisiti:

- fornire un'adeguata protezione dalla corrosione durante la costruzione navale;
- essere irrorabile in un film sottile continuo di spessore uniforme;
- avere un tempo di manipolazione a secco molto breve per il trasporto di parti in acciaio mediante rulli trasportatori, gru magnetiche o paranchi a vuoto senza presentare danni;
- essere pienamente compatibile con i processi avanzati di saldatura / taglio;
- avere un effetto scarso o nullo sull'omogeneità e sulla resistenza delle saldature;
- essere in grado di resistere a una manipolazione meccanica approssimativa dell'acciaio, compresa la flessione;
- essere adatto come base per i sistemi di rivestimento finali;
- essere altamente resistente all'acqua e compatibile con i sistemi di protezione catodica (resistente alle condizioni alcaline);
- non avere effetti negativi sull'ambiente durante l'applicazione e l'uso.

Con il passare degli anni i primer rinforzati a base di resine fenoliche sono stati sostituiti da quelli a base epossidica, sia perché contenendo cromato producevano fumi pericolosi emessi durante i processi di saldatura o di taglio, sia perché non erano completamente compatibili con i sistemi di protezione catodica.

Sono ricoperti principalmente con ossido di ferro e altri pigmenti attivi come zinco e solfati di calcio; il cromato di zinco, che ne migliorava la resistenza a corrosione, non viene più utilizzato in Europa in quanto è risultato tossico per la salute degli operatori.

Negli ultimi anni sono sufficienti dei materiali con un ridotto contenuto di zinco in quanto l'imbarcazione viene costruita sotto copertura e non più in cantieri a cielo aperto. L'opzione migliore sarebbe quella di sviluppare un tipo di primer ricco di zinco capace di



contenere i fumi nel momento della saldatura o ideare un tipo di saldatura specializzata per il tipo di primer.

## 5.2 Progettazione degli scafi

La maggior parte dei super yacht con una lunghezza complessiva di oltre 30 metri, sono costruiti con delle strutture portanti in acciaio e sovrastrutture in lega leggera. Per quelle ad alte prestazioni, dove il peso complessivo gioca un ruolo determinante, sia lo scafo che le strutture sono progettate in alluminio in quanto lega leggera.

Ogni componente viene collegato all'altro tramite il processo di saldatura che, sviluppando alte temperature, tende a distorcere la forma della struttura; nelle imbarcazioni leggere, dove sono installate delle lastre di alluminio, questo fenomeno si manifesta ancora più accentuato a causa del basso peso specifico.

Il motivo principale che vede la scelta di un rivestimento epossidico rispetto ad uno fenolico è che il primo va a migliorare quelle qualità e quelle prestazioni meccaniche che uno scafo prodotto con resine fenoliche non avrebbe.

Grazie ai progressi tecnologici portati avanti negli ultimi anni, soprattutto nelle tecniche d'infusione della resina e nella gestione delle proprietà meccaniche tramite un controllo dettagliato dell'indurimento, i produttori di barche stanno beneficiando di una produzione di scafi sempre più leggeri con delle ottime prestazioni e con delle finiture superficiali prive di imperfezioni anche su scafi di colorazione scura (*Figura 5.2*).



**Figura 5.2** Scafo di colorazione scura. <sup>[3]</sup>

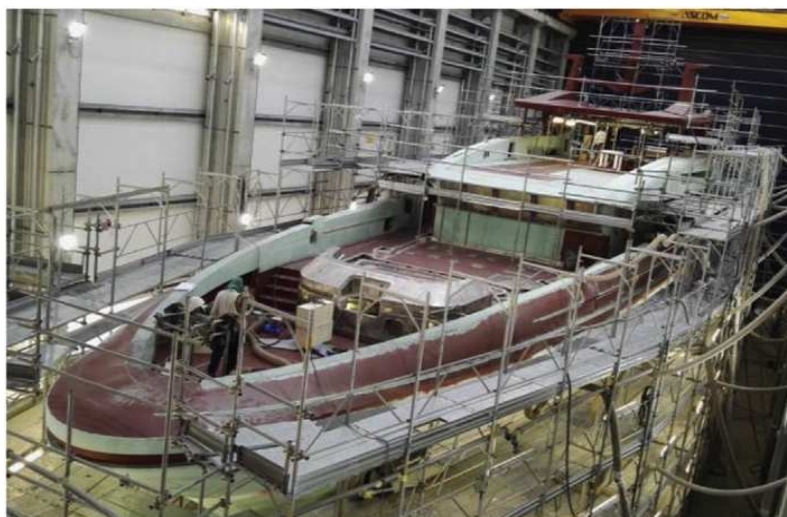
La produzione di scafi di colorazione scura è risultata, negli ultimi anni, la maggiore sfida da superare per avere delle imbarcazioni esteticamente impeccabili, prive di difetti e con una superficie esterna completamente liscia.

Il vantaggio principale delle resine epossidiche per la produzione di scafi neri è che, dopo il processo di sgrossatura, richiedono poca o nessuna finitura secondaria; questo garantisce dei tempi di lavorazione decisamente ridotti e una produzione complessiva più rapida. Un altro beneficio rispetto alle altre resine, è che in quelle epossidiche la polimerizzazione avviene ad una temperatura inferiore eliminando la necessità di indurire il materiale in autoclave.

Il materiale polimerico, quindi, mostra alte proprietà meccaniche come una buona resistenza a trazione e un'elevata rigidità. Ciò implica che i fabbricanti di barche tendano a ridurre il numero di strati di rivestimento, così da avere un maggior risparmio dei costi di produzione senza influire sulla resistenza e sulle prestazioni dello scafo. Essendo presenti meno strati, il peso complessivo dell'imbarcazione risulta assai ridotto. Conferendo, quindi, una maggiore leggerezza alla struttura, ciò si traduce in un minor consumo complessivo di carburante e una maggiore velocità massima raggiungibile.

### 5.3 I rivestimenti

Dopo aver allestito enormi impalcature per rendere accessibile il passaggio degli operatori attorno alla nave, la lavorazione più difficile, accurata e che porta via molto tempo risulta essere quella di levigare a mano tutta la struttura portante per far in modo che lo stucco aderisca alla carena come mostrato dalla *Figura 5.3*.



**Figura 5.3** Impalcatura in un cantiere navale. <sup>[9]</sup>

Dopo aver depositato un primo livello spesso di resina, viene applicato un secondo strato di materiale polimerico che risulta differente a quest'ultimo, in quanto si presenta più duro e più adatto a proteggere lo scafo esterno da urti e graffi.

Come accade nella fase iniziale, dopo aver depositato il secondo strato, avviene una meticolosa seconda levigatura a mano per poi passare alla fase di verniciatura.

La *Figura 5.4* mostra gli operatori nella fase di levigatura della resina.



**Figura 5.4** Levigatura finale dello scafo. <sup>[9]</sup>

La verniciatura viene eseguita in un ambiente ben controllato, dove temperatura, umidità e qualità dell'aria devono rispettare condizioni limite molto severe. Quindi viene applicato un primo strato di vernice generalmente di colore scuro che ha il compito di evidenziare difetti, irregolarità e altre potenziali aree problematiche.

La verniciatura dello scafo, con il colore definitivo, chiude questa operazione impegnativa, costosa e che richiede tempo. Lo strato finale più esterno, anche noto con finitura superficiale, è in poliuretano e dona un'eccezionale brillantezza alla nave.

Normalmente le finiture contengono assorbitori UV con il compito sia di proteggere il rivestimento dall'esposizione solare sia di mantenere la ritenzione del colore a lungo termine. Nonostante il processo di verniciatura risulti molto accurato, a volte queste superfici subiscono delle alterazioni indesiderate a causa dell'eccessivo riscaldamento dovuto, ad esempio, a una lunga esposizione alle radiazioni solari. Il fenomeno può causare leggerissime distorsioni superficiali che ad occhio nudo sono percepite come difetti. L'esito potrebbe diventare particolarmente critico quando lo scafo viene dipinto con colore scuro, poiché quest'ultimo tende ad accumulare più calore e raggiungere delle temperature più elevate rispetto ad uno scafo di colorazione chiara. Per questo motivo il colore classico degli yachts convenzionale è sempre stato bianco o crema, *Figura 5.5*.



**Figura 5.5** Yacht bianco.

### 5.3.1 Problemi legati agli effetti termici

In base alla posizione della nave nelle acque, il babordo e il tribordo, che sono rispettivamente la parte sinistra e quella destra dell'imbarcazione, possono essere esposti a delle radiazioni solari in maniera non simmetrica; ciò ne consegue lo sviluppo, da parte della struttura, di un gradiente termico.

L'accumulo di questi carichi termici può portare, nelle ore più calde della giornata, a delle distorsioni locali da parte del guscio facendogli perdere quella perfezione estetica voluta inizialmente.

Le condizioni ambientali come l'intensità della radiazione solare, il tempo di esposizione alla luce, le temperature dell'acqua e dell'aria circostante, la temperatura dell'aria e dei liquidi all'interno della nave e altri gli effetti come quelli del vento e delle onde rappresentano le principali cause di questo tipo di fenomeno.

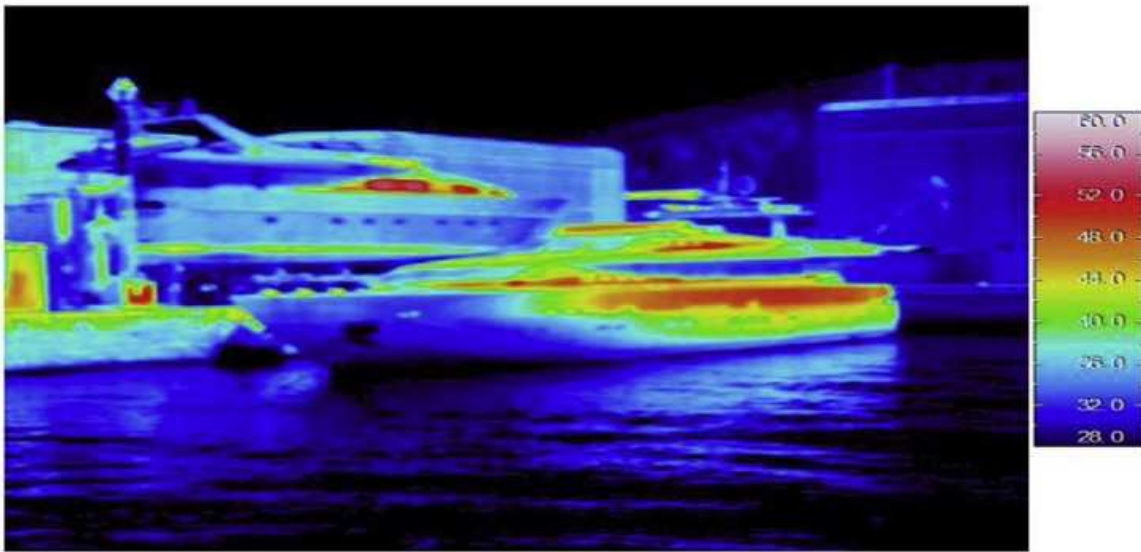
Oltre a queste cause, il fenomeno può essere dovuto anche al tipo di struttura dello scafo infatti lo spessore delle piastre del guscio, la geometria della struttura e le sollecitazioni residue dopo il processo di saldatura possono portare a delle alterazioni della parete più esterna.

L'intensità dei carichi termici, oltre a questi due fenomeni, dipende anche dal tipo di colore dello scafo in quanto caratterizza la capacità delle lastre più esterne di trattenere il calore; un colore scuro risulterà meno efficiente di uno chiaro poiché tenderà a far aumentare in maniera significativa la temperatura superficiale dello yacht fino al raggiungimento di una distorsione plastica dei pannelli dello scafo.

Tramite l'ausilio delle telecamere termiche è stato possibile studiare il comportamento degli scafi esposti ai cicli termici.

Dopo aver effettuato una serie di misurazione in scala reale della temperatura ai bordi degli yacht, è stato testimoniato come il colore dello scafo sia importante caratterizzante per la trattazione.

La *Figura 5.3.1* mostra le distribuzioni dei carichi termici lungo le superfici esterne di due yacht, uno con rivestimento chiaro e uno con il rivestimento scuro.



**Figura 5.3.1** Confronto tra immagini termiche di due scafi: una nave bianca (in alto) e una blu scuro (in basso). <sup>[9]</sup>

Inoltre, è stato dimostrato che le temperature più elevate ai lati dello yacht si manifestano in inverno piuttosto che in estate come s’immaginerebbe, poiché il gradiente termico tra l’ambiente esterno e lo scafo risulta essere maggiore.

### 5.3.2 Problemi legati all’assemblaggio

A causa delle alte temperature a cui è sottoposto lo scafo nei processi di saldatura, il rivestimento esterno risente fortemente di questi fenomeni cambiando quindi la sua configurazione iniziale. Essendo evidenti i segni delle operazioni post assemblaggio, come ne dimostra la *Figura 5.3.2*, uno dei modi per oscurarli sembra quello di mandare il pezzo in rettifica aumentando quindi i tempi e i costi di fabbricazione.

Oltre ai segni evidenti di giunzione, la saldatura causa anche una generica distorsione del guscio causata dall’isteresi del materiale che subendo degli sbalzi di temperatura, dovuto al riscaldamento e raffreddamento, fa propagare le sollecitazioni fino al raggiungimento da parte del materiale di una deformazione plastica permanente.

Questa deformazione dipende dalla resistenza del materiale, dagli spessori delle lastre e dagli intervalli di rinforzo sia trasversali che longitudinali presenti nella geometria

costruttiva. Quindi, più risultano essere grandi le dimensioni dei pannelli e maggiore risulterà la deformazione.

Per quelle strutture in lega di alluminio, questo fenomeno può essere contenuto tramite l'ausilio di saldature intermittenti al fine di ridurre l'apporto di calore.

Inoltre, può essere mantenuto entro i limiti accettabili anche tramite delle sequenze di saldatura adeguate, che richiedono un'ottima formazione professionale da parte dei saldatori.



**Figura 5.3.2** Segni evidenti di saldatura negli scafi. <sup>[9]</sup>

## 6. Cracking degli stucchi

Presentandosi sia con un basso ritiro dopo l'indurimento sia con un basso assorbimento di umidità, la resina epossidica si predispone a resistere alle sollecitazioni dovute ai carichi ciclici.

Con l'avanzare del processo di accumulo, da queste sollecitazioni potrebbero avviarsi cricche che propagandosi dall'interno mettono fuori servizio il materiale.

Questo fenomeno è particolarmente favorito dai difetti presenti nelle catene polimeriche generate nella fase di produzione del materiale e da fattori geometrici legati alla forma finale della resina epossidica indurita.

La velocità di propagazione della frattura da fatica dipende da diversi fattori come ad esempio: la lunghezza della fessura, l'ampiezza della sollecitazione, la sollecitazione media, la frequenza e temperatura a cui è esposto il materiale.

Rispetto ai metalli, le resine epossidiche risultano presentare una resistenza a frattura dalle 10 alle 100 volte inferiore.

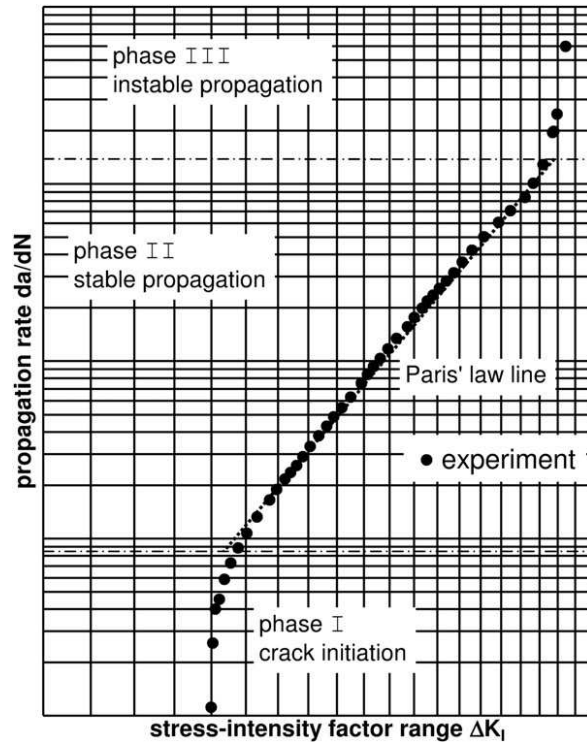
Durante il processo di monitoraggio della propagazione della cricca sotto carichi ciclici, sia per materiali metallici che polimerici, si possono notare tre fasi:

- innesco della cricca;
- propagazione stabile della cricca;
- propagazione instabile della cricca.

La seconda fase, cioè quella di propagazione stabile della cricca, caratterizza le proprietà a fatica del materiale.

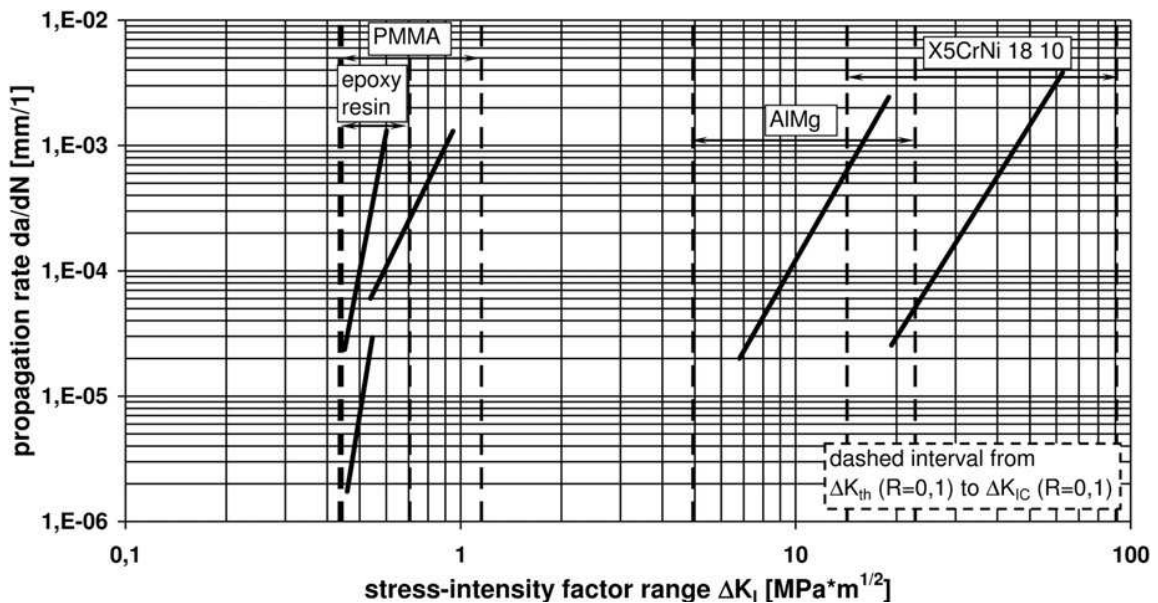
La *Figura 6.1* mostra le tre fasi di propagazione della cricca in un materiale. Nel grafico, con "a" s'intende la lunghezza della fessura, con "N" il numero dei cicli di carico che il materiale subisce e  $da/dN$  definisce la velocità di propagazione della cricca in relazione al numero dei cicli di sollecitazione a fatica. Inoltre, con  $\Delta K$  è indicato fattore d'intensità dello sforzo.





**Figura 6.1** Fasi di propagazione della cricca. <sup>[11]</sup>

La *Figura 6.2* mette in luce che, per un polimero, al contrario di un metallo, la velocità di propagazione della cricca al valore soglia potrebbe essere piccola: circa  $10^{-6}$  mm/ciclo.



**Figura 6.2** Andamento sperimentale della velocità di propagazione in funzione dell'ampiezza di intensificazione dello stress. <sup>[11]</sup>

Considerando, quindi, la legge di Paris, la quale sostiene che  $\frac{da}{dN} = f(\Delta K)$ , le pendenze delle linee dei materiali polimerici appaiono relativamente elevate rispetto a quelle dei materiali metallici. Ciò testimonia che risulta difficile avere una precisa misurazione della velocità di propagazione stabile della cricca nel materiale polimerico fragile.

## 6.1 Influenza della reticolazione

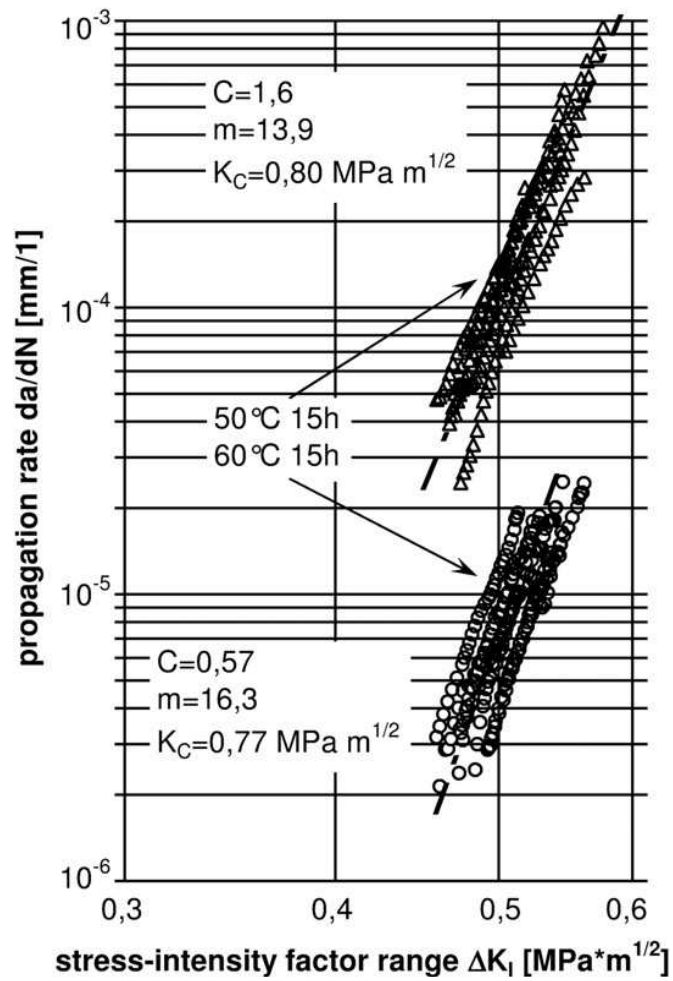
In uno studio presente in letteratura [11] viene ideato un provino di resina epossidica rispettivamente di 50x72x5 mm. Il campione è prodotto tramite la tecnica di stampaggio ad iniezione con l'ausilio della resina commerciale Momentive EPIKOTE MGS L 285 che ha come indurente MGS H 287. Prima d'iniziare la prova di fatica, il provino viene inciso a metà altezza, con una sega diamantata, per una profondità complessiva di 3 mm.

Considerate quindi due diverse temperature d'indurimento, rispettivamente di 50 ° C e 60 ° C, per una durata complessiva di 15 ore, è stata misurata la propagazione della cricca per i due provini. Nella Tabella 6.3 vengono riportate le proprietà meccaniche della due resine alla fine di ogni processo.

**Tabella 6.3** Proprietà del materiale epossidico per differenti processi d'indurimento. [11]

Temperatura e tempo d'indurimento	Grado d'indurimento (%)	Modulo di Young (MPa)	Resistenza a trazione (MPa)	Resistenza a rottura (N/mm)	Resistenza alla frattura (MPa*m <sup>05</sup> )
60 °C 15h	94.8	3075	68.7	0.177	0.77
50 °C 15h	92.8	3097	67.5	0.173	0.80

Sebbene la resistenza alla frattura risulta essere quasi la stessa per entrambi i due campioni, la velocità di propagazione della cricca per il materiale indurito a 50 ° C si rivela 10 maggiore rispetto a quello indurito a 60 ° C e quindi, come mostra la *Figura 6.4*, il numero dei cicli di carico a rottura appare 10 volte più alto.



**Figura 6.4** Propagazione delle cricche e processo di cura. <sup>[11]</sup>

Nella *Figura 6.4*, per descrivere lo sviluppo della cricca viene utilizzata la legge di Paris a due fattori:

$$\frac{da}{dN} = C (\Delta K)^m$$

Con “C” s’intende un fattore costante, con “m” l’esponente di Paris e con “K<sub>c</sub>” il fattore d’intensità dello sforzo.

## 6.2 Influenza del ciclo termico

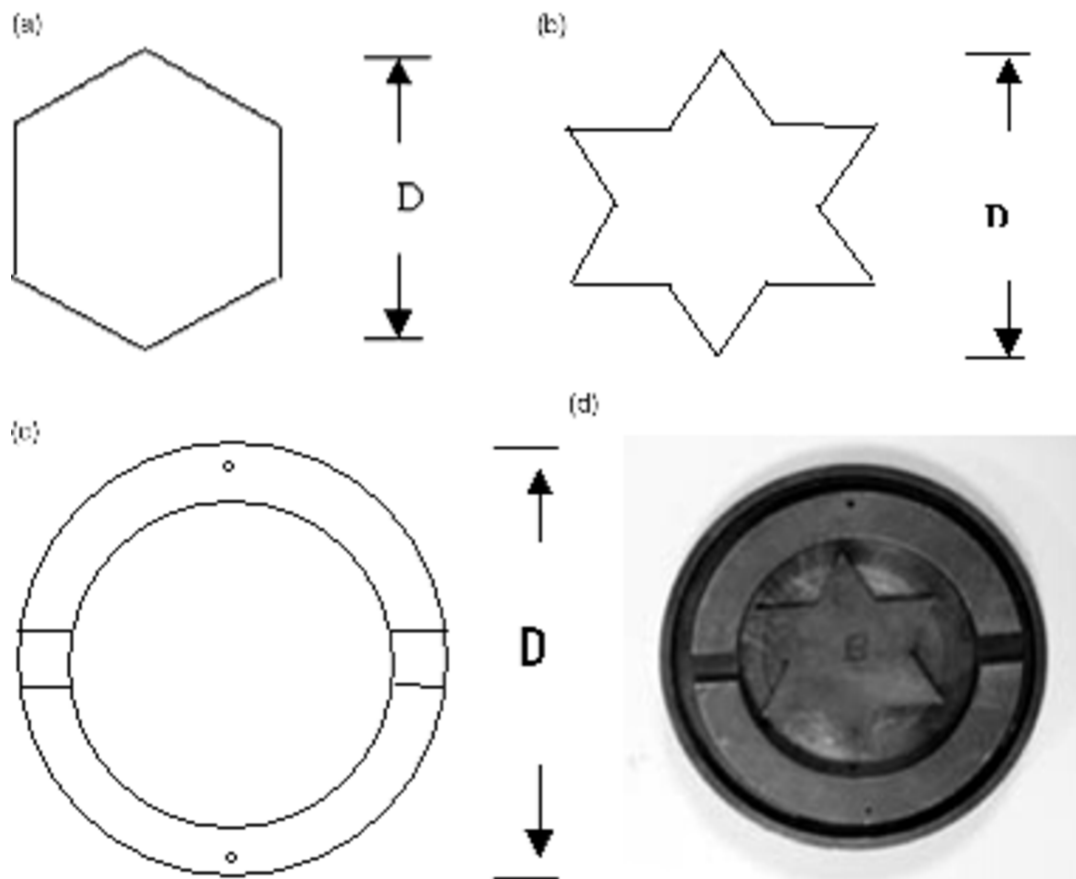
Nonostante i vari campi di applicazione e le eccellenti proprietà sia meccaniche che termiche, le resine epossidiche si presentano con una bassa resistenza all'innesco e alla propagazione di cricche sotto shock termico. Ciò significa che, prima di iniziarle ad utilizzare, risultano necessari dei test per verificare il loro comportamento sotto shock termico.

Nel corso degli anni sono stati sperimentati diversi metodi per valutare la resistenza a rottura dei materiali metallici, poche sono state le prove effettuate sulle resine termoindurenti. Tra queste, si cita quella che prevede il posizionamento sul materiale di un anello in acciaio legato ad un estensimetro per misurare la sua deformazione; sebbene efficace, non risulta un metodo diretto per valutare la resistenza alla rottura sotto shock termico in quanto va a misurare le sollecitazioni interne che il materiale subisce.

In letteratura [12], viene proposto un nuovo modo per esaminare la resistenza alle cricche delle resine epossidiche sotto shock termico. Dopo aver eseguito ripetuti test su resine di varia resistenza, ne è stata dimostrata la fattibilità. È stata studiata quindi l'influenza della geometria e delle dimensioni degli stampi sui risultati dei test di resistenza alla rottura.

Per la prova sperimentale vengono ideati due tipi di stampi in acciaio. Questi sono composti da un'anima interna esagonale o a stella e da un anello cilindrico esterno. La *Figura 6.5* (a) mostra l'anima a forma esagonale, la (b) quella a forma di "stella" (esagramma), la (c) il telaio esterno e la (d) l'assemblato finale composto dall'anima a stella e dalla corona circolare esterna.

La resina viene gettata nello spazio tra il nucleo interno e il telaio esterno. Lo spessore del campione risulta essere di 5 cm. Se è troppo sottile allora si spezzerà facilmente mentre se risultasse troppo spesso le temperature all'interno del campione saranno diverse e genereranno un gradiente termico.



**Figura 6.5** Stampi per test di resistenza alla rottura sotto shock termico.  
 (a) nucleo interno esagonale; (b) nucleo interno a stella ; (c) Cornice esterna.  
 (d) Foto dell'assemblaggio del nucleo interno a stella e del telaio esterno. <sup>[12]</sup>

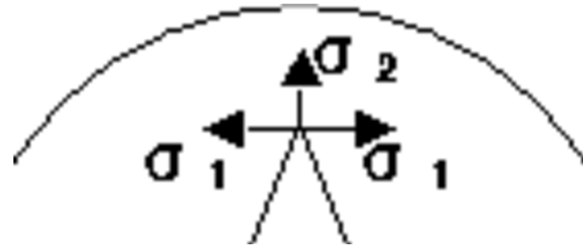
Nel test vengono utilizzate diverse anime a forma di stella con un diametro della circonferenza circoscritta  $D$  rispettivamente di 7, 5, 4 cm. Mentre il diametro esterno  $D$  della corona circolare risulta essere sempre di 8 cm.

A causa delle differenti temperature tra la resina epossidica e l'acciaio, verranno a formarsi delle sollecitazioni termiche  $\sigma$ . Queste dipenderanno dall'equazione:

$$\sigma = \Delta\alpha * E * \Delta T$$

Dove  $\Delta\alpha$  è la differenza del coefficiente di dilatazione termica tra resina epossidica e acciaio,  $E$  è il modulo della resina epossidica e  $\Delta T$  rappresenta la variazione di temperatura.

Nella *Figura 6.6* vengono mostrate le sollecitazioni che le resine subiscono quando è presente un nucleo interno a forma di stella.



**Figura 6.6** *Direzioni di sollecitazione dovute al carico termico.* <sup>[12]</sup>

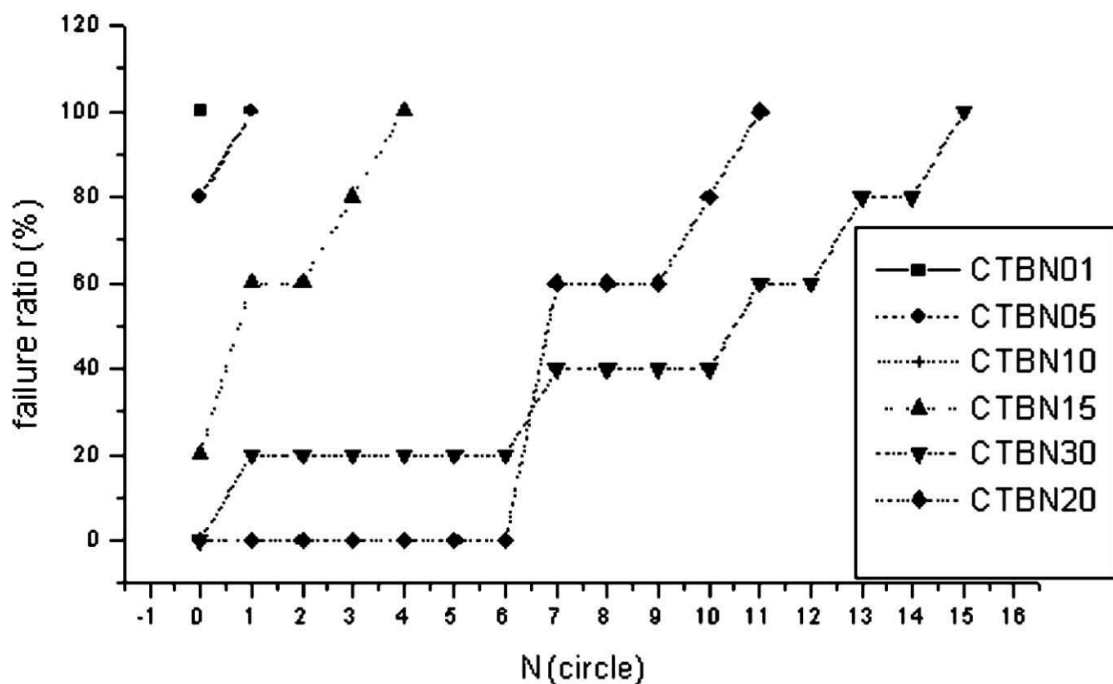
Sia lo stampo esterno che l'anima interna vengono puliti e lavati con acetone poi messi in forno ad una temperatura di 80 °C per 45 minuti. Tirati fuori, vengono bullonati e rimessi in forno a 140 °C per 2 ore in modo tale che l'agente di distacco dallo stampo di cui vengono ricoperti formi una membrana su di essi. Estratti una seconda volta dal forno, gli stampi vengono raffreddati ad una temperatura di circa 90°C. Quindi, la resina epossidica viene colata nella cavità e poi messi nel forno per la polimerizzazione. La procedura di indurimento è la seguente: 3 ore a 90 °C, 2 ore a 110 °C, 1 ora a 130 °C e quindi 12 ore a 140 °C.

Dopo averli tirati fuori ad una temperatura di 140 °C i campioni vengono lavati con acqua a 0 °C per un totale di 3 minuti. Vengono quindi messi in frigorifero ad una temperatura di -18 °C. Trascorse 3 ore, si estraggono gli stampi e si osserva se si rompono o meno. Se un campione si rompe, è sottoposto al ciclo di shock termico. I restanti vengono messi in forno a 50 °C per 2 ore, poi vengono portati fuori ed esaminati per vedere se sono presenti fratture. Un ciclo di prova per shock termico comprende un trattamento del materiale ad una temperatura di -18 °C per 3 ore e 50 °C per 2 ore. Il numero di campioni per ciascun composto epossidico è di cinque, se un campione si fessura dopo un ciclo allora la percentuale di incrinatura è del 20% e così via. I test di shock termico continuano fino alla rottura di tutti i campioni.

## 6.2.1 Influenza dell'agente indurente

È stato riscontrato sperimentalmente che utilizzando come agente indurente del Diglicil Etere Bisfenolo A il CTBN (copolimero butadiene acrilonitrile con terminazioni carbossiliche) l'aumento della resistenza alle cricche della resina risulta migliore grazie alla capacità di quest'ultimo di separarsi come fase elastomerica che contrasta la propagazione della cricca durante il processo d'indurimento.

Nello studio viene approfondita anche l'influenza che le quantità di CTBN ha sulla resistenza alle cricche della resina posta sotto shock termico. Sono stati prodotti 5 campioni con quantità di CTBN 1, 5, 10, 15, 20, 30 parti in peso per 100 parti di resina epossidica. I risultati mostrati nella *Figura 6.7* mettono in luce il fatto che maggiore è la quantità di CTBN, migliore è la resistenza alla rottura.



**Figura 6.7** Resistenza a rottura per resine indurite da quantità variabili di CTBN.<sup>[12]</sup>

Dalla *Figura 6.7* si deduce, infine, che per una maggiore la quantità di CTBN la resina epossidica riserva una maggiore resistenza a frattura.

## 6.2.2 Influenza della geometria dello stampo

Come ne dimostra la *Figura 6.5 (a) e (b)*, avendo creato due anime interne diverse, gli angoli alle punte dell'esagono risulteranno il doppio più ampi rispetto a quelli presenti nella geometria a stella. Per valutare l'influenza che quest'ultimi hanno sul materiale sottoposto a shock termico, viene preparata una resina epossidica formata da 90 parti di MeHHPA (metil esaidrofilico) 10 parti di gomma ZR (gomma commerciale), 6 parti di PEG400 (polietilenglicole) e 0,14 parti di BDMA (benzil dimetilammina) che funge da acceleratore.

Effettuati i test sia con nuclei interni esagonali che con i nuclei a stella, i risultati vengono riportanti nella *Tabella 6.8*.

**Tabella 6.8** Resistenza a rottura in base alla geometria dello stampo. <sup>[12]</sup>

Cicli	Anima esagramma	Anima esagonale
0	20%	0%
1	60%	0%
2	60%	0%
3	80%	0%
4	100%	0%

Considerati cinque campioni per ogni tipo di stampo, ogni volta che uno di questi si fessura, dopo essere stato sottoposto al ciclo di shock termico, viene considerata una percentuale di incrinatura del 20%.

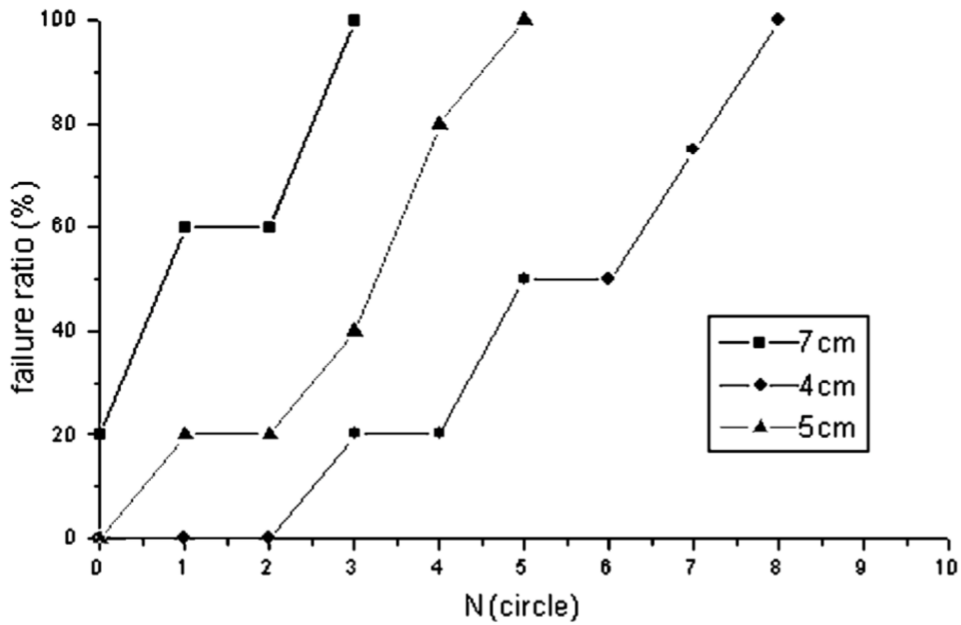
Risulta chiaro dalla *Tabella 6.8* che i cinque campioni con il nucleo interno a stella si fratturano tutti entro quattro cicli, mentre quelli con l'anima esagonale non presentano mai cricche. Ciò testimonia che gli angoli delle anime interne influenzano notevolmente l'innesco della cricca quando il materiale è sottoposto ad un ciclo di shock termico.

Per approfondire questo aspetto sono state ideate delle anime a stella con un diametro della circonferenza circoscritta D rispettivamente di 7, 5, 4 cm.



Dalla Figura 6.9 si evince il fatto che i campioni di resina diventano sempre meno soggetti alla fessurazione per cicli di shock termico man mano che il diametro (D) della circonferenza circoscritta dell'anima a stella diminuisce.

Dal grafico si deduce che il campione di resina con D pari 7 cm si frattura 6 cicli prima rispetto a quello con D pari a 5 cm.



**Figura 6.9** Resistenza a rottura della resina testata con anime di diversa larghezza. <sup>[12]</sup>

## 7. Conclusioni e sviluppi futuri

Lo scopo dell'elaborato è stato quello di analizzare il comportamento della resina epossidica in base alle diverse prove sperimentali a cui la si è sottoposta.

Nella prima parte della tesi vengono caratterizzate le proprietà del materiale polimerico; una volta indurito può essere impiegato in vari campi perché mostra buone proprietà meccaniche e un'ottima resistenza agli agenti chimici.

Nella seconda parte di studio, invece, ci si è concentrati sulle problematiche riservate alla resina nel campo navale. Dopo aver riportato tutte le procedure attuate per un corretto rivestimento a uso navale, sono stati discussi i problemi legati ai gradienti termici che si instaurano ai lati degli yacht, a causa di un'asimmetrica esposizione da parte dell'imbarcazione ai raggi ultravioletti. Tendenze recenti vedono gli acquirenti optare per colori scuri come il nero o il blu, che assorbendo molta più energia solare spesso provocano deformazioni plastiche che vanno a rovinare l'estetica dello yacht. Una soluzione ragionevole per evitare tali problemi potrebbe essere quella di allestire lo scafo con rivestimenti più rigidi e performanti, aumentando però di gran lunga i costi complessivi di produzione.

Nella parte conclusiva della tesi viene preso in esame il concetto di frattura per carico ciclico, confrontando i materiali metallici con quelli polimerici. Dopo aver visto le tre diverse fasi che portano alla messa fuori uso del materiale, quali: innesco, propagazione stabile e successiva propagazione instabile della cricca, alcuni studi presenti in letteratura hanno constatato che fattori come la geometria finale assunta, il tipo e la percentuale d'indurente della resina epossidica variano la capacità di resistenza alla cricca dopo un ciclo termico controllato in laboratorio.

Una possibile risoluzione del problema legato alla fessurazione potrebbe essere quella di utilizzare dei materiali auto riparanti, cioè dei materiali intelligenti in grado di recuperare, parzialmente o totalmente, un danno meccanico in maniera autonoma.

Sebbene questo metodo non possa essere utilizzato per danneggiamenti su larga scala, non appena viene originata una cricca, un agente indurente riparerrebbe la resina

epossidica e impedirebbe la crescita della cricca all'interno del materiale per evitare ulteriori danneggiamenti. Uno dei possibili modi di progettare un materiale auto riparante prevede l'inserimento di microcapsule all'interno di una matrice. Le microcapsule, costituite esternamente da una parete fragile, contengono al loro interno un monomero che svolge la funzione di riparazione. Una volta generata la cricca, le microcapsule si rompono provocando la fuoriuscita del monomero. Quest'ultimo prima si espande nella zona danneggiata e successivamente reagisce chimicamente per poter riparare la frattura. Talvolta all'interno della matrice si trova anche un catalizzatore che facilita la riparazione favorendo la reazione di polimerizzazione. Due agenti comuni utilizzati nel processo di incapsulamento sono diciclopentadiene (DCPD) e monomero epossidico. Il confronto dei risultati dei campioni rivela un aumento della resistenza alla trazione e dell'allungamento a rottura nel campione di resina epossidica DCPD quindi avrebbe un effetto positivo dovuto ad una migliore interazione con il sistema epossidico.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Delucchi , M. Castellano , S. Vicini , S. Vita , E. Finocchio , R. Ricotti , G. Cerisola, (2018). *A methodological approach for monitoring the curing process of fairing compounds based on epoxy resins*, Progress in Organic Coatings.
- [2] Christophe Baley , Yves Grohens , Frédéric Busnel and Peter Davies, (2004). *Application of Interlaminar Tests to Marine Composites. Relation between Glass Fibre/Polymer Interfaces and Interlaminar Properties of Marine Composites*, Applied Composite Materials.
- [3] Jim Hoge e Corbett Leach, (2016). *Epoxy resin infused boat hulls*, Reinforced Plastics Volume 60, Number 4.
- [4] A.M Berendsen, (1998). *Ship Painting: Current Practice and Systems in Europe*, Coatings Consultant.
- [5] Oleksandr G. Kravchenko, Sergii G. Kravchenko, R. Byron Pipes, (2016). *Chemical and thermal shrinkage in thermosetting prepreg*, Composites Part A.
- [6] J.Y.Lee, H.K. Choi, M.J. Shim, S.W. Kim, (2000). *Kinetic studies of an epoxy cure reaction by isothermal DSC analysis*, Thermochimica acta.
- [7] M.R. Wisnom\*, M. Gigliotti, N. Ersoy, M. Campbell, K.D. Potter, (2006). *Mechanisms generating residual stresses and distortion during manufacture of polymer–matrix composite structures*, Composites.

- [8] Youssef Abou Msallem, Frédéric Jacquemin, Arnaud Poitou, (2010). *Residual stresses formation during the manufacturing process of epoxy matrix composites: resin yield stress and anisotropic chemical shrinkage*.
- [9] D. Boote, G. Vergassola, D. Giannarelli, R. Ricotti, (2017). *Thermal load effects on side plates of superyachts*, Marine Structures.
- [10] S. Khostavan, M. Fazli, Abdollah Omrani, M. Ghorbanzadeh Ahangari, (2018). *Investigation of Capsulated Epoxy and DCPD in Epoxy Based Self- healing Composites - DFT Calculation and Experimental Analysis*, Mechanics of Advanced Composite Structures.
- [11] Volker Trappe, Stephan Günzel, Matthias Jaunich, (2012). *Correlation between crack propagation rate and cure process of epoxy resins*, Polymer Testing.
- [12] Shengguo Wang, Qingxiu Li, Wei Zhang, Hongwei Zhou, (2002). *Crack resistance test of epoxy resins under thermal shock*, Polymer Testing.