



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE  
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

---

Corso di Laurea magistrale in ingegneria meccanica

Sviluppo di sistemi epossidici per la  
produzione di pre-impregnati a fibra lunga di  
carbonio e relativa caratterizzazione termica e  
meccanica

Development of epoxy systems for the  
production of long carbon fiber prepreg and  
related thermal and mechanical  
characterization

Relatore:

**Prof. Ing. Forcellese Archimede**

Tesi di Laurea di:

**Marco Pirani**

Correlatori:

**Ing. Giovannelli Andrea**

**Ing. Leonardi Linda**

A.A. 2019/2020

*«The most exciting phrase to hear in science,  
the one that heralds new discoveries,  
is not “Eureka!” (I found it!) but “That's funny ...” »*  
Isaac Asimov (1920 - 1992)

# Sommario

Normative .....	5
Introduzione.....	6
Obiettivi .....	7
CFRP .....	9
Fibre .....	10
Ud.....	10
Plaine.....	11
Twill 2x2 .....	12
Satin 4h .....	13
Tow.....	13
Stratificazione .....	14
Matrice.....	15
Matrici polimeriche termoindurenti.....	15
Matrici polimeriche termoplastiche .....	22
Tack .....	23
Tack life .....	24
Nanoparticelle.....	24
Meccanica dei compositi .....	25
Metodi e strumentazione .....	27
Calcolo della composizione.....	27
Creazione della ricetta .....	29
Strumentazione.....	29
Procedimento .....	30
DSC.....	32
Procedimento: .....	33
Reometro .....	33
Produzione del prepreg .....	34
Linea di impregnazione.....	35

Laminazione .....	37
Ciclo di cura.....	37
Campioni .....	38
Prove meccaniche .....	39
Equazioni.....	40
1. Studio della $T_g$ .....	42
2. & 3. Simulazione cura e rilassamento entalpico.....	48
Calcolo rilassamento entalpico .....	52
Calcolo calore specifico di reazione.....	53
Risultati .....	56
Tempo costante .....	59
30 minuti.....	59
60 minuti.....	60
90 minuti.....	62
120 minuti.....	64
Conclusioni.....	66
Temperatura costante .....	67
125°C.....	67
135°C.....	69
140°C.....	70
Conclusioni.....	72
4. Reologia .....	74
5.1 Tack della resina.....	76
Conclusioni.....	78
5.2 Tack Life .....	79
Conclusioni.....	81
6. Aggiunta di nano-cariche .....	82
Metodo diretto .....	83
TOPEM .....	85
Conclusioni.....	88

7.1 Creazione campioni .....	89
Nuova Formulazione .....	92
Grafico DSC + Valori in uscita da DSC .....	92
7.2 Produzione campioni .....	95
7.3 Prove meccaniche .....	100
8. Conclusioni, riflessioni e sviluppi futuri .....	101
Elenco immagini.....	104
Simboli .....	109
Bibliografia e sitografia .....	111

## Normative

- ASTM D790
- ASTM D2344M
- DSC ASTM D3418

# Introduzione

Il mondo del carbonio è un sistema tanto complicato quanto affascinante. È un materiale che rompe totalmente le regole imposte dalle leghe metalliche (materiali più comuni nell'ambito strutture), aprendo a nuove possibilità ma portando con sé nuovi problemi. L'interesse per gli argomenti trattati in questo lavoro nasce dalle applicazioni d'avanguardia e di pregio in cui è utilizzato il carbonio e dal corso di Tecnologie e Sistemi di lavorazioni per i Manufatti in Composito. La crescita del mercato del Carbonio è esponenziale, scoperta la fibra lunga ad elevate prestazioni alla fine degli anni '50, i filamenti puri del sesto elemento della tavola periodica sono stati inizialmente una sfida tecnologica dalle applicazioni quasi esclusivamente sperimentali ma sono progredite sino ai giorni d'oggi in cui sono uno dei materiali di punta per la meccanica fredda. La crescita iniziale è stata lenta a causa delle difficoltà che comporta questo materiale: la sua unicità inevitabilmente ha affiancato ai pregi numerose difficoltà dalle soluzioni non scontate. Ad oggi automotive, aerospace, sport, hobbistica, costruzioni civili e molti ambienti quotidiani sono stati raggiunti. La produzione si è raffinata negli anni diminuendone i costi ed aumentando l'interesse di quasi tutti i settori produttivi. L'automazione dell'intera catena produttiva è l'obiettivo tecnologico dei prossimi decenni. Ad oggi l'opzione più vantaggiosa come rapporto prestazioni/costo/tempo è il prepreg: un semi-prodotto pronto alla modellazione il cui processo è facilmente automatizzabile. Garantisce le caratteristiche meccaniche ideali, riduce al minimo i difetti ed è progettabile ad-hoc per la richiesta del cliente. Il prepreg è in seguito laminato accoppiando il numero di strati da progetto e poi curato. La laminazione può essere manuale o automatizzata (soluzione alla quale sono associati investimenti molto importanti), la cura usuale è eseguita in autoclave con cicli che possono differire di molto a seconda della matrice, ma generalmente non supera i 200°C e le 8 ore di stasi. Può seguire un ciclo di post-cura fuori autoclave. Il seguente elaborato è la conclusione del tirocinio svolto presso il laboratorio R&D di Nanotech Spa (con sede inizialmente ad Osimo poi ad Ascoli Piceno) con il contributo aggiuntivo del reparto produzione. Alcuni dati e grafici sono oscurati per privacy industriale.

# Obiettivi

L'obiettivo di questo lavoro consiste nello sviluppo e studio di una matrice epossidica da accoppiare con un tessuto di carbonio a fibra lunga, in particolare per prepreg. Ciò richiede che siano raggiunti degli obiettivi e/o standard che riguardano sia le proprietà finali dei componenti creati con questo prepreg, sia la lavorabilità della resina durante la sua produzione ed il suo accoppiamento con il tessuto. Lo studio effettuato è stato soggetto a delle variazioni durante il suo svolgimento, alcune dovute a degli ostacoli creati dal lockdown a causa del virus Covid-19, altre a causa di risultati inaspettati che hanno modificato o aggiunto obiettivi. Il filo conduttore dell'intero progetto è l'ottimizzazione del quantitativo di indurente amminico in una matrice a base epossidica partendo da una di riferimento fornita dall'azienda. Ciò è ottenibile perseguendo i seguenti obiettivi (definiti tramite esperienza dei collaboratori e studio del mercato attuale):

1. Ottenere una Tg superiore ai 120°C. Essa è calcolata tramite DSC seguendo la normativa ASTM di riferimento DSC D3418
2. Definire il ciclo di cura in autoclave ottimale. È opportuno avere una cura completa della resina, una Tg che sia anche in questo caso superiore ai 120°C, una distribuzione omogenea ottenibile con un minimo della viscosità complessa che sia inferiore ai 10 Pa\*s. Le prove sono state effettuate tramite DSC e Reometro.
3. Annullare il fenomeno del rilassamento entalpico (o capire quale sia il minimo che si può ottenere). Questo punto è stato aggiunto a causa di un risultato inaspettato a seguito dello studio dei cicli di cura
4. Una viscosità minima di 10 Pa\*s a temperatura compresa tra 90 e 120°C ed un Gel time a cavallo tra i 120 e 140°C. questi valori, calcolati tramite un'analisi reologica della resina, sono utili sia per il ciclo in autoclave, sia come riferimento del processo di filmatura ed impregnazione.
5. Una tack elevata. Essa è necessaria per il processo di laminazione. Inoltre, scoprire se è possibile quantificarla numericamente tramite uno studio in DSC della Tg del fresco della resina non curata.
6. Verificare la possibilità di aggiungere nanotubi di carbonio (CNT) e calcolare la loro influenza sulla conducibilità termica della matrice.
7. Prove meccaniche di flessione e ILSS, seguendo le rispettive normative, su twill 2x2 200gsm superiori rispettivamente a 700 MPa e 50 Mpa con percentuale di resina in peso di 43 % +- 3 %. Le prove sono state eseguite

da un'azienda esterna. I campioni sono stati realizzati tramite laminazione manuale con il prepreg prodotto nella linea di impregnazione Hot-mele.

# CFRP

I materiali compositi a fibra lunga di carbonio o CFRP (Carbon fiber Reinforced Polymer) sono composti da due componenti principali: fibra (o rinforzo) + matrice. I filamenti di carbonio sono prodotti in continuo tramite il processo di grafitizzazione. La materia può variare tra varie molecole organiche a catena lunga (il PAN è la più comune) la quale viene prima allungata (tesa) così da formare dei filamenti fini e poi riscaldata sino a 2000°C in atmosfera inerte per 30 minuti o più. Il processo è definito grafitizzazione e serve a irrigidire il filamento e a renderlo puro sino al 96%, esso può essere ottimizzato con temperature più elevate raggiungendo una purezza maggiore del 99% di C. Il risultato sono delle fibre lunghe anche centinaia di metri e di diametro dell'ordine dei micron. Il diametro così piccolo riduce la probabilità di difetti interni alle fibre (ogni materiale è caratterizzato da difetti interni di punto e di linea che ne diminuiscono le proprietà meccaniche rispetto a quelle ideali) che in concordanza con l'elevata purezza conferiscono proprietà meccaniche elevatissime. Nei casi limite si possono raggiungere i 600 GPa di modulo elastico o i 4 GPa di resistenza a rottura, a seconda di quale parametro si vuole incrementare. L'assenza di difetti non fa innescare fenomeni di incrudimento, di conseguenza la plasticizzazione delle fibre è trascurabile.

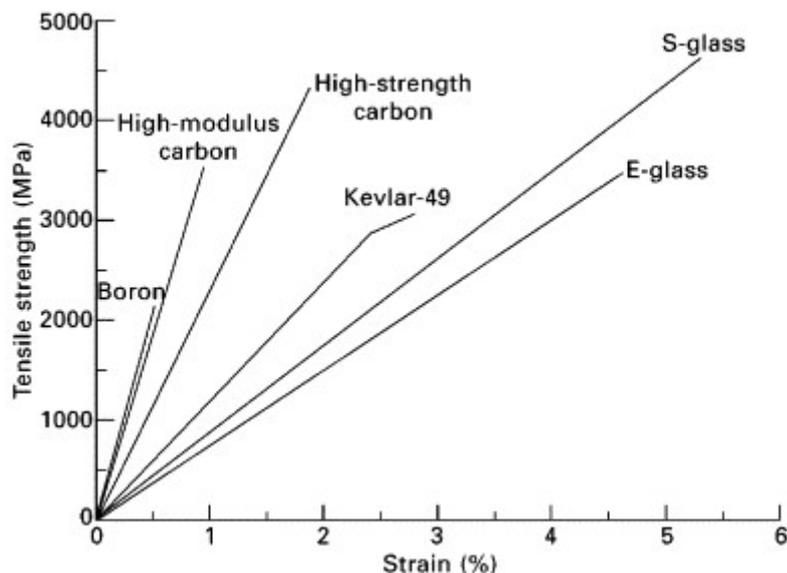


Figura 1, confronto curva di trazione tra carbonio ed altre fibre (Woodhead Publishing, 2012)

Il materiale ha un andamento tensione/deformazione elastico-lineare sino a rottura. Tensione di snervamento e di rottura coincidono.

## Fibre

Le fibre sono ottimali se sottoposte a trazione, nelle altre direzioni le proprietà meccaniche sono inferiori di diversi ordini di grandezza rendendole quasi inutilizzabili. Per questo motivo esse vengono vendute non solo come unidirezionali (Ud) ma sono sempre più comuni anche i tessuti: le fibre sono dapprima raggruppate in tow (ne aiuta la lavorabilità) e poi intrecciate tra loro a formare una trama e ordito così da ottenerne risultati ad hoc per le diverse necessità. Le possibilità sono potenzialmente infinite, l'avanzamento degli studi sviluppa ogni anno prodotti differenti: Ud, Plaine weave, twill 2x2, twill 4x4, 4h satin, 5h satin, 8h satin, hexagon, diamond woven, etc...

## Ud

La disposizione delle fibre intrinsecamente garantisce proprietà meccaniche elevate in una sola direzione. L'Ud ha tutte le fibre parallele ed affiancate così da creare uno strato compatto che minimizza i vuoti e massimizza le proprietà meccaniche lungo una direzione. È progettato per mantenere le fibre rettilinee azzerando i disturbi geometrici. Le principali applicazioni prevedono componenti in cui la resistenza e la rigidità sono le caratteristiche principali da progetto come intelaiature, tubazioni, etc.

Mechanical properties of fiber reinforced composites obtained from tension, compression and shear tests.

Reinforcement type	Volume of fiber $V_f$	Density $[\text{g}/\text{cm}^3]$	Elasticity module [MPa]	Shear module [MPa]	Poisson ratio [-]	Tensile strength [MPa]	Tensile strength/density	Shear strength [MPa]	Compression strength [MPa]	Elongation at break
Woven carbon	30	1.31	42 000	12350	0.32	340	259.5	180	118	0.009
Unidir. carbon (0°)	30	1.31	78 715	2195	0.4	826	630.5	20	118	0.0100
Unidir. carbon (90°)	30	1.31	4 930	2195	0.25	37	28.2	20	27	0.0130

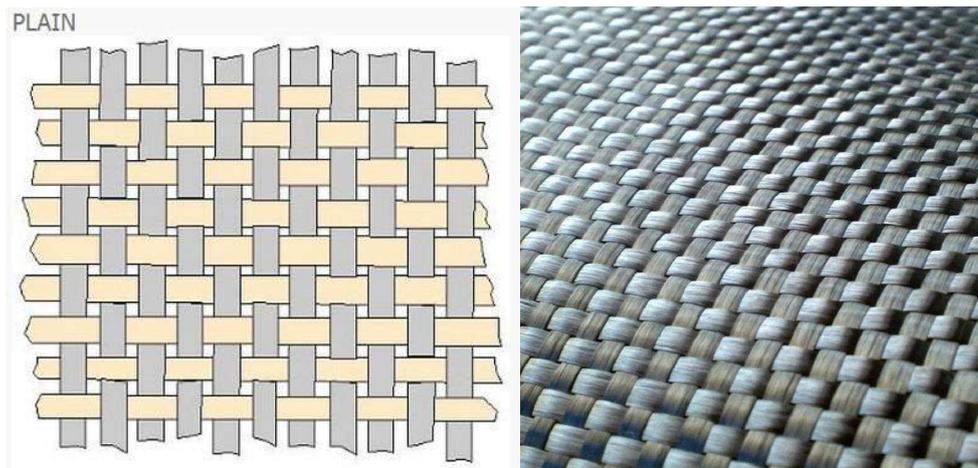
Tabella 1, confronto tra carbonio intrecciato Plaine ed Unidirezionale, matrice epossidica non specificata con cura a  $T_{amb}$ , (Ekşi & Genel, 2017). I dati risaltano le differenze in

*termini di proprietà meccaniche a trazione, compressione e taglio che si hanno sia per lo stesso tessuto Ud in direzioni diverse ovvero 0° (sforzo parallelo alle fibre) e 90° (sforzo perpendicolare alle fibre), sia tra un tessuto intrecciato Plaine.*

L'Unidirezionale è il prepreg dalle proprietà più anisotrope. Sovrapporre strati con fibre disposte con angoli differenti tra loro è la soluzione più usata per produrre componenti dalle caratteristiche che si avvicinano all'ortotropia, lo studio della stratificazione sarà affrontato più avanti in questo elaborato.

## Plaine

È un tessuto in cui i tow sono intrecciati secondo lo schema sopra – sotto – sopra – sotto. Ne risulta uno schema simmetrico a 0 – 45 – 90° che massimizza l'omogeneità delle tensioni.



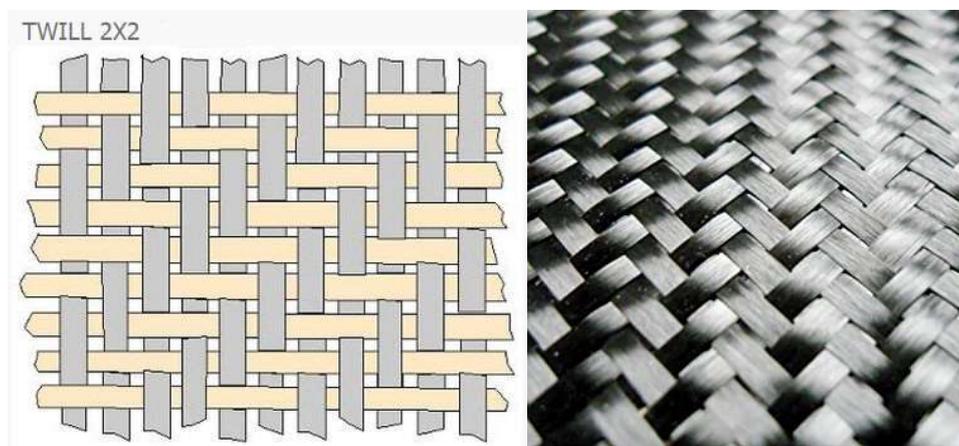
*Figura 2, Plaine weave pattern*

È il tessuto che massimizza gli intrecci dei tow e quindi la non linearità della fibra. Questo comporta un calo delle proprietà meccaniche. Il Plaine non è ottimale per applicazioni strutturali. Questo materiale trova mercato per le applicazioni estetiche: il carbon look (carbonio a vista con resina lucida trasparente) è un design molto apprezzato in una rosa di ambiti sempre maggiore. Il Plaine ha la particolarità di essere perfettamente omogeneo alla vista, questo lo rende particolarmente adatto ad essere usato come pelle di rivestimento nei componenti facenti parte degli assemblaggi o incollaggi poiché nasconde eventuali imprecisioni negli accoppiamenti. A rinforzo di questa tesi gli intrecci dei tow aumentano la stabilità della fibra, tra i tessuti più comuni il Plaine è quello in

cui i tow sono più stabili, garantendo una resa estetica senza fibra “pizzicata” (scostata dalla sua posizione lineare originale).

## Twill 2x2

Il Twill 2x2 prevede un intreccio ogni 2 tow: sopra – sopra – sotto – sotto – sopra. Il primo numero indica per quanti tow la trama rimarrà sopra l’ordito, il secondo è riferito alla permanenza sotto l’ordito. Ne deriva una trama con lo stesso numero di filamenti nelle due direzioni, quindi omogenea dal punto di vista della resistenza agli sforzi.

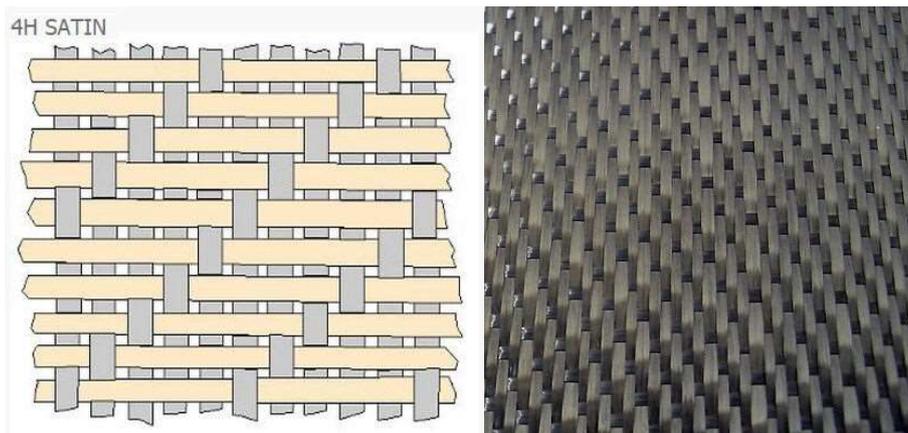


*Figura 3, Twill 2x2 weave pattern*

Riduce della metà gli intrecci rispetto al satin. Migliora le prestazioni meccaniche pur mantenendo l’omogeneità delle tensioni. Alla vista ci sono delle linee preferenziali che ne conferiscono un’estetica caratteristica ma che allo stesso tempo può creare problemi nell’accoppiamento dei componenti: è difficile far combaciare perfettamente queste linee. Diminuendo gli intrecci si possono ottenere twill 4x4, 6x6, etc. Le prestazioni meccaniche aumentano ma le fibre sono più facili da pizzicare, inoltre in pezzi piccoli o molto curvi si perde parte dell’uniformità delle tensioni. Maggiore è il numero di twill più accentuate saranno queste caratteristiche. I twill sono comuni sia come estetici che come semi strutturali.

## Satin 4h

Il satin 4h prevede un intreccio del tipo: sopra – sopra – sopra – sopra – sotto – sopra. Il numero indica quanti tow di trama deve superare l'ordito prima di un intreccio, e viceversa.

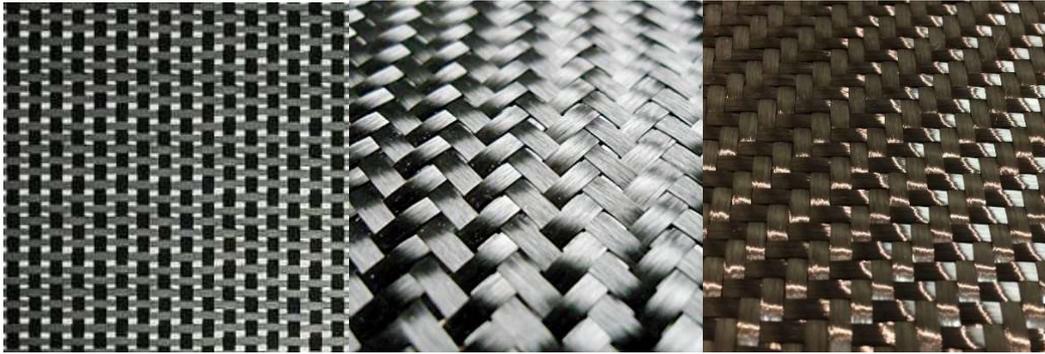


*Figura 4, Satin weave, 4h alla sinistra, 8h alla destra*

Il satin riduce gli intrecci così da avere delle elevate prestazioni meccaniche, inoltre gli intrecci "singoli" fa sì che i tow siano più resistenti a sforzi laterali e quindi più difficili da pizzicare. Poco usati nella pelle estetica ma molto usati nei componenti strutturali e semi-strutturali.

## Tow

Produrre e progettare tenendo in conto le singole fibre è impossibile, per questo esse vengono raggruppate in tow. I tow sono un insieme di fibre che macroscopicamente si comportano come un unico filamento, possono contenere quantità diverse di fibre conferendo proprietà meccaniche differenti. Principalmente la variabile è il numero di fibre in ogni tow, con questo il peso e la dimensione.



*Figura 5, confronto tra carbonio con diverso peso per metro quadro (gsm = grams per square meters). Dalla sinistra la prima è un 150gsm riconoscibile dai grandi spazi libero tra trama e ordito; la seconda è un 200gsm, presenta una struttura più compatta e meno spazio libero; la terza è un 600 gsm, è compatto, i filamenti sono più spessi ed occupano completamente lo spazio disponibile.*

Maggiore è il peso del rinforzo maggiori saranno le caratteristiche meccaniche che ne risulteranno nel prodotto finito. A conferma di questa tesi si ha che più è grande un tow, più è basso il numero di intrecci tra trama ed ordito a parità di pattern di tessuto e lunghezza considerata. Gli strati leggeri più comuni sono 90 – 150 – 200 gsm e sono applicati come pelli esterne (funzione estetica e non strutturale) o componenti in cui l'importanza della leggerezza è prevalente sulle prestazioni meccaniche. 200 – 380 – 600 gsm sono i più comuni tra gli strati usati su componenti strutturali o come pelli interne.

## Stratificazione

È possibile (e in molti casi consigliato) disporre gli strati superiori in modo tale da avere un angolo tra i rinforzi, così da ottenere l'ortotropia del componente (isotropia non è ottenibile vista l'impossibilità di disporre fibre nella terza direzione). Anche per materiali simmetrici è consigliato applicare gli strati con angoli intermedi (a quello di simmetria) se si vuole massimizzare questa caratteristica. Questo processo può essere approfondito per compensare l'utilizzo di un tessuto non simmetrico e ricavarne ugualmente un comportamento meccanico pressoché identico in ogni direzione. Un procedimento molto comune per componenti strutturali a vista è quello di applicare strati intermedi con tessuti dalle proprietà meccaniche maggiori seppur non esteticamente appaganti e poi aggiungere come ultimo strato esterno un carbonio più adatto al carbon look.

## Matrice

Le sole fibre di carbonio non sono utilizzabili nella pratica. Troppo malleabili, non hanno una forma ben definita, sono molto sensibili all'ambiente circostante. Hanno la necessità di una componente ausiliare che le aiuti a svolgere la loro funzione, questa è la matrice. La matrice ha il compito di tenere assieme le fibre, di trasferire e distribuire i carichi trasversali al rinforzo, assorbire gli urti, proteggere il rinforzo dall'ambiente. È lei che sostiene i carichi perpendicolari alle fibre (conferisce la tenacità al composito), è dunque fondamentale anche per quanto riguarda i carichi. La matrice caratterizza e differenzia i compositi rinforzati con fibre lunghe in carbonio. Essa è composta da varie componenti ognuna delle quali modifica una o più proprietà del pre-impregnato: la tack, la tenacità, il colore, la fluidità, le proprietà meccaniche, conducibilità termica o elettrica, lo smorzamento delle vibrazioni, resistenza al calore, all'umidità, ai raggi UV, lucentezza, peso e densità, ciclo produttivo, costo, etc... Devono essere miscelate in quantità differenti mantenendo i valori stechiometrici ottimali e ricercando le proprietà finali desiderate. Nel mio caso l'esperienza e la conoscenza dei miei collaboratori sono state il punto di partenza del mio prodotto. La fascia di prezzi e di caratteristiche termico-meccaniche è molto ampia (per un prepreg il range di prezzo è compreso tra i 15 €/m<sup>2</sup> ed i 200 €/m<sup>2</sup>). Il trasferimento del carico avviene per tensioni di taglio all'interfaccia con il rinforzo. La fibra lunga ha una grande area di interfaccia visto l'elevato rapporto superficie/volume, ed è fondamentale che la matrice aderisca bene alla fibra. Per questo motivo un fattore molto importante della matrice è la sua viscosità: il componente finito deve avere una forma ben definita (semi-solida), ma durante le fasi produttive essa deve essere liquida così da impregnare completamente le fibre. Ad oggi esistono due tipologie principali di matrici: termoindurenti (thermoset) o termoplastiche (thermoplastic).

### Matrici polimeriche termoindurenti

Sono resine generalmente liquide a temperatura ambiente (25°C), ma che con l'aumentare della stessa sono sottoposte ad una reazione chimica (polimerizzazione o cura) che le cambia irreversibile e le solidifica. La matrice è

principalmente suddivisibile in “parte A” a cui si delegano le principali proprietà e “parte B”, responsabile della cura e quindi costituita, in maggior parte, da indurente ed accelerante. Inizialmente si formano alcuni legami tra i vari monomeri (cross-link), fino a raggiungere lo stato solido in cui ogni molecola è collegata con le altre formando un reticolato non omogeneo, resistente ma fragile. La reazione di cura è esotermica, favorendo così il continuo della polimerizzazione stessa. I tempi possono variare da qualche secondo ad ore a seconda del processo e della resina. Bisogna porre attenzione al fatto che la cura avviene anche a temperatura ambiente (anche se per alcune è lentissima), i prepreg quindi possono essere caratterizzati da un tempo di scadenza ed essere stoccati in un frigorifero a -18°C. Le matrici termoindurenti sono molto usate perché garantiscono prestazioni di grande pregio e sono facili da reperire e con costi contenuti. Alle alte temperature queste macromolecole possono degradarsi segnando un limite di utilizzo per questi materiali. Possono essere additivate con nanoparticelle o altre resine per ottenere matrici ad hoc per ogni situazione, ad esempio le resine per le pelli esterne sono definite “estetiche” e sono additivate con elementi che ne garantiscono la trasparenza, lucentezza, protezione dai raggi UV e ambienti atmosferici aggressivi.

Le principali resine termoindurenti sono

- poliestere
- epossidiche (migliori proprietà meccaniche in rapporto con il prezzo)
- fenoliche
- siliconiche
- vinilestere
- bismaleimidiche (temperatura massima di utilizzo maggiore delle altre sino ai 400°C, costi molto elevati)

Proprietà	Poliestere	Epossidica	Fenolica	Siliconica	Termoplastica (Peek 45 G)
Densità (kg/m <sup>3</sup> )	1100 + 1460	1110 + 1400	1300 + 1320	1700 + 1900	1300
Modulo a trazione E (GPa)	2 + 4,5	2,3 + 3,9	3,1	-	3,8
Resist. a trazione (MPa)	42 + 68	28 + 91	41 + 62	20 + 48	100
Resist. a compressione (MPa)	90 + 186	100 + 175	86 + 103	62 + 124	-
Resist. a flessione (MPa)	58 + 117	106 + 129	75 + 117	67	-
Calore specifico (J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )					
Conducib. termica (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,21	0,21	-	-	-
Coefficiente di dilatazione termica (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	80 + 100	50 + 70	60 + 80	300	-
Temperatura di transizione vetrosa (°C)	100	120	-	-	143
Coefficiente di Poisson	0,34	0,20 + 0,34	-	-	-
Resilienza J (prove Izod)	0,27 + 0,54	0,2 + 2,3	0,3 + 0,5	5,5	-
Durezza (Rockwell M)	115	100 + 112	120	45	-
Assorbimento H <sub>2</sub> O (%)	0,15 + 0,60	0,08 + 0,15	0,3 + 1,0	0,2 + 0,5	-

*Tabella 2, Confronto delle resine termoindurenti più comuni presenti nel mercato in termini di proprietà meccaniche e termiche*

Temperatura di transizione vetrosa:  $T_g$

Tutte le resine termoindurenti sono caratterizzate dalla temperatura di transizione vetrosa comunemente abbreviata in " $T_g$ ". La  $T_g$  corrisponde alla temperatura alla quale la resina perda la sua stabilità fisica interna e passa dallo stato quasi-solido ad uno stato più amorfo, questo fa calare in modo improvviso le sue proprietà meccaniche. La transizione vetrosa è una proprietà tipica della porzione amorfa di un solido semi-cristallino. A basse temperature le regioni in cui il polimero è amorfo si trovano allo stato vetroso e le molecole hanno scarsa mobilità in quanto l'unico moto consentito è un debole moto vibrazionale e pertanto il polimero si mostra duro, rigido e fragile. Se il polimero viene riscaldato, quando raggiunge la temperatura di transizione vetrosa, le molecole possono iniziare a muoversi e così il polimero si trova in uno stato gommoso e mostra morbidezza e flessibilità. È un valore indicativo, in realtà si tratta di un insieme di valori (un periodo) ed un cambiamento non istantaneo ma prolungato. Il calo di proprietà meccaniche fa sì che la  $T_g$  sia il limite di temperatura alla quale il materiale possa essere utilizzato. Ovviamente nella pratica ci si pone un limite più restrittivo così da avere un range di sicurezza, generalmente almeno 50°C inferiore. È calcolata tramite la DSC con una dinamica della temperatura sia in

aumento che in calo, nel secondo caso spesso è più marcata. È riscontrabile in un flesso nella curva del flusso di calore fornito dal macchinario (Heat flow).

Reologia e Gel Time

Lo studio delle deformazioni e degli equilibri a seguito di sollecitazioni è un elemento cardine per tutti i materiali amorfi. Le resine sono delle lunghe catene polimeriche che, intrecciandosi l'un l'altra, limitano i propri spostamenti sino ad ottenere una forma ben definita ed un comportamento fisico-meccanico identico a quello di un solido. Con l'aumentare della temperatura gli atomi vibrano più energicamente spostando gli equilibri e favorendo il movimento delle molecole. La struttura polimerica non può essere descritta né come un vero e proprio solido, né come un liquido puramente viscoso ma un compromesso tra le due. Meccanicamente è descritta come una funzione che dipende da entrambi gli stati: I solidi ideali hanno un comportamento perfettamente elastico e reagiscono ad uno sforzo con una deformazione reversibile (se non si raggiunge la soglia plastica)

$$\tau = G' * \varepsilon$$

$\tau$  = tensione di taglio applicata [MPa]

$G'$  = modulo elastico [GPa] = Storage modulus = parametro di resistenza alla deformazione

$\varepsilon$  = indice di deformazione reale

I fluidi ideali hanno un comportamento perfettamente viscoso e reagiscono ad uno sforzo con una deformazione irreversibile (o scorrimento). La nuova conformazione è la condizione di contorno di partenza dello sforzo successivo. Il tempo è una variabile fondamentale da aggiungere all'equazione.

$$\tau = G'' * \frac{d\varepsilon}{dt}$$

$\tau$  = tensione di taglio applicata [MPa]

$G''$  = modulo di viscosità [Pa\*s] = Loss modulus = parametro di resistenza alla deformazione nel tempo

$d\varepsilon/dt$  = indice di deformazione reale derivato nel tempo = velocità di deformazione

La viscosità dipende non solo dalla natura chimico-fisica del materiale, dalla pressione, dalla temperatura ma anche dal gradiente di velocità e dal tempo (storia reologica). In questo studio è stato impostato un valore costante di velocità di rotazione pari a 10 rad/s (1,59Hz), questa velocità di rotazione è stata individuata tramite "frequency sweep"; si esegue un test di variazione della frequenza di deformazione della resina fino ad individuare un range in cui il comportamento della resina sia lineare. Per le matrici polimeriche i due fenomeni non sono separabili, i dati rilevati sono espressi in forma di visco-elasticità (viscosità complessa  $\eta^*$  o  $G$ ):

$$\eta^* = G = G' + iG'' = [Pa * s]$$

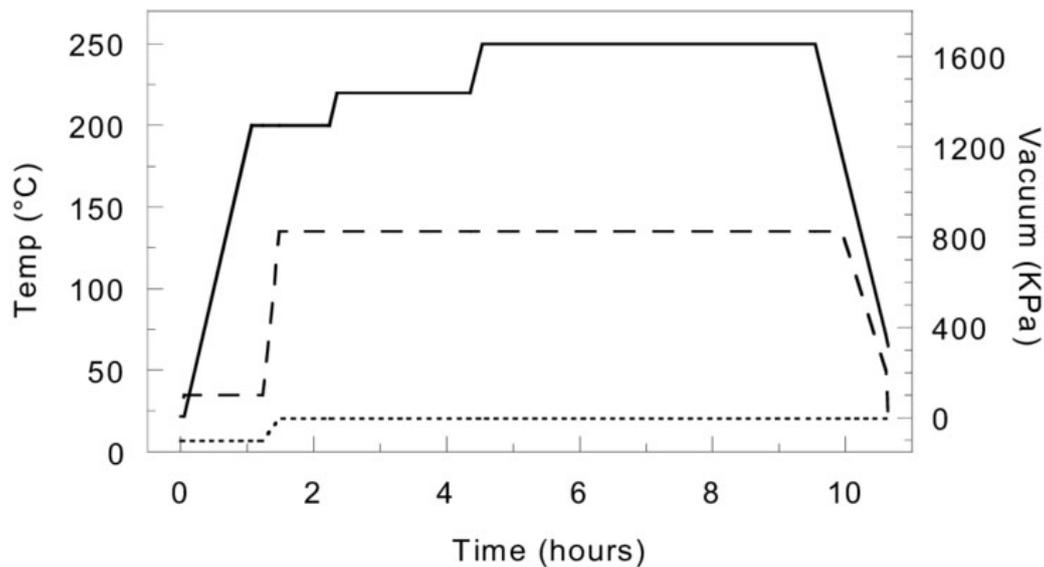
$$\tau = \eta^* * \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Noti  $G'$  e  $G''$  ed il loro andamento al variare del tempo o della temperatura è possibile calcolare anche il "Gel Time": A  $T_{amb}$  il Loss modulus (componente liquida) è preponderante e idealmente lo è sempre di più all'aumentare della temperatura, sino a quando la resina inizia a curare, in questo momento si rileva un repentino incremento della viscosità. La generazione dei legami cross-link tra i monomeri genera catene polimeriche lunghe dalla mobilità limitata, ciò entra in contrasto con la maggiore mobilità garantita dall'aumento del calore. Quest'ultimo agisce in modo pressoché lineare, invece la polimerizzazione è un processo fortemente non-lineare. Ne deriva che ad un certo valore di calore fornito (di temperatura) il valore di  $G'$  aumenta in modo vertiginoso superando  $G''$ . Si considera il gel time il momento in cui la resina "gella" ovvero lo Storage Modulus interseca, per poi superare, il valore del Loss. Il materiale risulterà un solido amorfo, generalmente fragile, irreversibilmente. Come per la transizione vetrosa, si prende un valore numerico come riferimento ma il fenomeno è distribuito nel tempo. Il gel time è un valore fondamentale in fase di progettazione

ed in fase di studio del ciclo di cura: in quel momento la resina dovrà essere completamente fluita all'interno delle fibre poiché da quel punto in poi la resina non si disperderà più in modo rilevante. Essendo dipendente sia dalla temperatura che dal tempo è necessario tenere in considerazione la rampa di riscaldamento e la sua velocità termodinamica.

#### Processo di cura

La cura più comune è in autoclave, è un processo costoso e lungo ma garantisce le migliori proprietà meccaniche (i prepreg sono costosi, di conseguenza sono valorizzati con procedimenti di cura adeguati). L'autoclave è un forno cilindrico chiuso a stagno di dimensioni anche molto elevate che permette di applicare una pressione uniforme sino a 10 bar al suo interno. È riempito di un fluido inerte, di solito CO<sub>2</sub> o azoto. Deve consentire una rapida variazione di temperatura durante il ciclo di cura, la sua uniformità in tutto il volume interno ed un controllo automatico costante, questo può avvenire con dei sensori applicati all'autoclave o direttamente sul componente (migliore precisione, annulla le disuniformità di temperatura rispetto al ciclo dovute alle inerzie termiche, particolarmente importanti se presenti anche contropiastre) Deve portare rapidamente il fluido alla pressione desiderata costantemente controllata. Deve essere dotato di un sistema per mantenere il vuoto all'interno del sacco o di un attacco esterno alla pompa del vuoto. I materiali di realizzazione degli stampi per autoclave sono diversi, dipendono dalla quantità di pezzi da dover realizzare e dalla pressione da usare in auto clave, posso andare dal gesso, poi a resine epossidiche rinforzate, sino all'acciaio per grandi numeri. Per precisioni elevatissime si usano stampi in resina epossidica rinforzata col carbonio: coefficiente di dilatazione termica nullo. Essi garantiscono la ripetibilità del prodotto. Il processo di cura in autoclave è progettato ad hoc per ogni componente. Prevede di partire dalla temperatura ambiente (25°C) e controlla l'intero processo sino al ritorno alla stessa temperatura, è quindi chiamato "ciclo".



*Figura 6, esempio di ciclo di cura in autoclave per un materiale in fibra di carbonio, (Composites, 2015), la linea continua indica l'andamento della temperatura, la linea a tratteggio lungo la pressione in autoclave, la linea a tratteggio corto la pompa da vuoto*

Il ciclo ha una rampa iniziale con pendenza non eccessiva, l'autoclave deve essere in grado di seguire la rampa mantenendo la temperatura omogenea all'interno. Prima di arrivare alla temperatura ideale di cura si eseguono delle stasi intermedie, possono essere una o più. Esse vengono scelte in corrispondenza del minimo di viscosità della resina (valore noto con l'analisi al reometro) ed hanno la funzione di disperdere la resina tra le fibre. È importante che la matrice fluisca bene e non lasci vuoti, zone non impregnate, accumuli etc. La durata della stasi dipende dal tipo di tessuto, dalla resina e dall'esperienza ottenuta negli anni, in ogni caso il limite massimo è dato dal gel time della resina. Una volta che la viscosità è calata si applica pressione. Anch'essa ha il compito di aiutare la resina a fluire ed impregnare completamente il carbonio, oltre a quello di mantenere compatto il laminato. La pompa da vuoto non smette mai di agire. Successivamente si alza la temperatura sino a raggiungere la cura ottimale e la si mantiene costante per un tempo necessario alla cura completa. Questo valore può dipendere da vari fattori: il costo da attribuire al processo, il tempo a disposizione, la  $T_g$  che si vuole ottenere, etc. Una temperatura più alta diminuisce esponenzialmente il tempo utile della stasi e, in linea generale, aumenta la  $T_g$ . Allo stesso tempo si presenta il rischio di innalzamento dei costi, degradamento della resina, etc. La pressione non smette mai di agire, in questo caso la funzione è quella di mantenere il materiale compatto durante la polimerizzazione, cristallizzando la forma e lo spessore. Completata la cura segue una rampa decrescente continua sino a tornare a 25°C.

La pressione continua ad agire finché la temperatura è elevata poi l'autoclave è riportato a pressione atmosferica. La pompa da vuoto continua a lavorare anche a seguito del ciclo di cura poi è staccata manualmente durante l'operazione di estrazione del pezzo.

## Matrici polimeriche termoplastiche

Si tratta di materiali nei quali il riscaldamento dopo l'indurimento per polimerizzazione porta a una diminuzione di viscosità passando dallo stato vetroso a quello fluido in maniera reversibile senza subire alcuna variazione a livello chimico (seguono la logica della liquefazione e solidificazione classica). Anche da liquide hanno generalmente una viscosità maggiore delle termoindurenti a causa dell'elevato peso molecolare, nonostante la loro temperatura di liquefazione (250-400°C) è solitamente superiore a quella di cura delle concorrenti (100-150°C). Solidificano in tempi brevi perché non avvengono reazioni chimiche, il solido che ne risulta è tenace. I prepreg sono solidi, non appiccicosi ma di difficile laminazione. Possono subire più processi di formatura, con una successione di fusioni/solidificazioni, senza che si registrino evidenti variazioni delle prestazioni. La loro applicazione è ostacolata dalla bassa T di esercizio dovuta dalla liquefazione della matrice. Queste loro caratteristiche le rendono ideali in alcune applicazioni ed inoltre consentono il riutilizzo del componente dopo il suo fine-vita. Il loro impatto ambientale nell'arco dell'intero ciclo di vita è nettamente inferiore rispetto le concorrenti termoindurenti, questo aspetto negli ultimi anni ha fatto sì che esse siano sotto le luci dei riflettori e quindi di interesse per l'R&D sia dei laboratori che delle aziende. Ciononostante, il loro fine-vita non è infinito: Ogni ciclo di lavoro genera un grado di degradazione nella matrice a cui si aggiunge l'eventuale deperimento dovuto al tempo, all'esposizione agli ultravioletti, agenti chimici, atmosfere corrosive, etc. Garantiscono purtroppo delle prestazioni meccaniche non paragonabili alle termoindurenti, per questo hanno trovato poco spazio nel mercato, ma rimangono una sfida tecnologica oggetto di molte ricerche. Ad oggi la loro principale applicazione consiste nella produzione di componenti dalle geometrie molto complesse (la fusione della matrice permette di riempire bene gli spazi e raggiungere ogni punto dello stampo) in maniera semplice e veloce, alle quali però non sono richieste prestazioni meccaniche elevate. Le loro migliori qualità sono la riciclabilità, la rapidità dei processi, una materia prima più economica, la saldabilità, lo stoccaggio semplice ed economico.

Materiale	Temperatura inflessione (1.82MPa) [°C]	Resistenza a trazione [MPa]	Modulo elastico trazione [GPa]	Resistenza impatto [J/m]	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]	Costante dielettrica @60Hz
ABS	99	41	2.3	347	1.18	3.0
LDPE	43	11.6	0.17	NB	0.92	2.3
HDPE	74	38.2	—	373	0.95	2.3
PP	102	35.8	1.6	43	0.90	2.2
PS	93	45.1	3.1	59	1.05	2.5
PVC- rigido	68	44.4	2.75	181	1.4	3.4
PVC- flessibile	—	9.6	—	293	1.4	5.5
PMMA	92	72.4	3	21	1.19	3.7
LCP	311	110	11	101	1.70	4.6
Nylon6	65	81.4	2.76	59	1.13	3.8
Nylon6/6	90	82.7	2.83	53	1.14	4.0
PBT	54	52	2.3	53	1.31	3.3
PC	129	69	2.3	694	1.20	3.2
PEEK	160	93.8	3.5	59	1.32	—
PEI	210	105	3	53	1.27	3.2
PES	203	84.1	2.6	75	1.37	3.5
PET	224	159	9.96	101	1.56	3.6
PPS	260	138	11.7	69	1.67	3.1
PSU	174	73.8	2.5	64	1.24	3.5

*Tabella 3, Confronto delle resine termoplastiche più comuni presenti nel mercato in termini di proprietà meccaniche e dielettriche*

## Tack

La resina deve essere applicata a dei rotoli di tessuto carbonio. Il modo in cui questi vengono utilizzati per la creazione dei componenti crea delle necessità particolari. I prepreg subiscono il processo di laminazione, ciò consiste nella sovrapposizione di strati su di uno stampo sino al raggiungimento dello spessore desiderato. I vari ply devono aderire bene l'uno sull'altro, non devono scorrere, devono aderire bene anche allo stampo ma poi devono essere staccati con facilità nel momento dell'estrazione. La pelle a contatto con lo stampo può essere aiutata tramite l'utilizzo di appositi distaccanti o film adesivi. Non è possibile fare lo stesso discorso per le altre pelli le quali devono usufruire della sola resina liquida per mantenere l'accoppiamento. Tale grado di adesione è definito, in termine tecnico, "tack" e non è esclusivamente collegata alla viscosità della resina, è una proprietà che la caratterizza e che va studiata separatamente. Il controllo ultimo è eseguito manualmente in quanto è poi l'uomo l'operatore finale che deve eseguire la

laminazione. Allo stesso tempo può essere utile sfruttare i macchinari a disposizione per conferire un valore numerico ed un metodo scientifico/matematico al calcolo della tack. Nella resina non curata è riscontrabile un fenomeno molto simile alla transizione ad amorfo di alta temperatura del componente curato. Questo è definito “Tg del fresco” e consiste in un riordino molecolare che avviene a temperature basse, solitamente prossime allo 0. Minore è questo valore e migliore dovrebbe risultare la tack. In particolare, valori minori di 5°C dovrebbero risultare ottimali: tack elevata.

## Tack life

I rotoli di prepreg devono essere conservati in cella frigorifera a -18°C. Ciononostante, è importante conoscere quanto un rotolo può essere esposto alla temperatura ambiente prima di diventare inutilizzabile: per la lavorazione il rotolo è mantenuto a temperatura ambiente per diverse ore, queste vanno contate ed accumulate sino al raggiungimento del limite del materiale. È importante non solo che non avvenga la cura della matrice ma anche che sia mantenuta una tack sufficientemente elevata per permetterne la lavorazione. La “Tack life” è il tempo massimo di permanenza a temperatura ambiente, oltre il quale il calo della tack non permette la laminazione. Anche questo valore è principalmente rilevato a mano, ma, dato il riscontro positivo della precedente analisi, si è cercato di calcolarne il valore tramite DSC così da avere un riferimento numerico ed un metodo Scientifico/matematico.

## Nanoparticelle

Molte resine sviluppate negli ultimi anni sfruttano tecnologie nanometriche ad esempio nanoparticelle di silicio, Argento, Rame, nanotubi di Carbonio (CNT) che a loro volta si dividono in Multi Walled (MWCNT) e Single Walled (SWCNT), Grafene, etc. Le nanoparticelle sono particelle dell'ordine di poche o decine di nanometri ed hanno un elevatissimo rapporto Superficie/Volume aumentando le proprietà “trasmesse”, inoltre diminuiscono la viscosità rispetto a particelle più voluminose aiutando la dispersione. (Spitalsky et al., 2010),(Chen et al., 2017),

(Davis et al., 2010),(Yokozeki et al., 2009). Per questo lavoro sono stati miscelati dei nanotubi di carbonio multistrato: MWCNT (Multi-walled Carbon Nanotubes). I nanotubi hanno il diametro di pochi nanometri ma hanno una lunghezza sino a decine di micrometri. Sono un avanzamento tecnologico importante che presenta ancora molti misteri per quanto concerne la loro interazione con i materiali in cui sono immersi. Essi idealmente possono modificare in modo significativo numerose proprietà sia meccaniche che fisico-chimiche. È stato deciso di analizzare il loro contributo per quanto concerne la Conducibilità termica (C), fattore fondamentale per la dissipazione del calore (Ciecierska et al., 2013), (Hone et al., 2002). Il carbonio puro ha una conducibilità termica di circa 1400 W/m\*K, per una resina epossidica comune è compresa tra circa 0,1 e 10 W/m\*K. È quindi previsto un aumento di questo valore all'aumentare della presenza dei CNT.

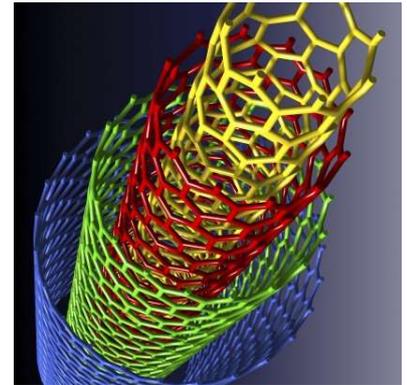


Figura 7, rappresentazione di MWCNT

## Meccanica dei compositi

Nei materiali compositi le proprietà sono dipendenti sia dalla componente di rinforzo, sia dalla matrice in cui è inserito e dalla loro interazione. In linea generale maggiore sarà la percentuale di un componente maggiore sarà la sua influenza sulle meccaniche. Elementi additivi come nanoparticelle (silicio, grafene, nanotubi, etc...) hanno un contributo minimo sul peso e sul volume, ciononostante il loro impatto sulla matrice può influenzare notevolmente le meccaniche poiché hanno un'elevata superficie di contatto. Per questi materiali le meccaniche vanno studiate caso per caso. È consuetudine effettuare prove per le meccaniche con diverse percentuali di elementi additivi così da creare una linea di tendenza specifica per quel materiale (in generale non hanno un andamento lineare). Per materiali compositi "semplici", ovvero con soli rinforzi a fibra lunga e matrice, le proprietà meccaniche sono calcolate, con buona accuratezza, tramite la seguente formula: Legge proporzionale delle proprietà dei compositi

$$\rho = \rho_m * V_m + \rho_f * V_f$$

$\rho$  = grandezza considerata

$V_m$  = frazione in volume della matrice

$V_f$  = frazione in volume delle fibre

Macroscopicamente questo tipo di materiali è trattato senza differenze rispetto una lamiera in metallo.

# Metodi e strumentazione

In questo lavoro è stato sviluppato un sistema epossidico tenacizzato con lo scopo di aumentare la tenacità del pre-impregnato senza diminuirne le altre proprietà meccaniche. In particolare, il progetto di ricerca è rivolto alla valutazione di due diverse componenti, al variare del loro contenuto in percentuale, nelle performance finali del prodotto: il primo è un tenacizzante che a temperatura ambiente si presenta liquido ma molto viscoso (esso influenza in modo preponderante rispetto le altre componenti la tack del prepreg), il secondo è l'indurente della resina. L'indurente è stato precedentemente miscelato con una percentuale 50-50 con la resina epossidica base ed è mantenuto in freezer a  $-18^{\circ}\text{C}$ . In questo modo è stato creato un master-batch che può essere disperso facilmente nella formulazione velocizzando il processo. A temperatura ambiente ha un aspetto pastoso ma facilmente modellabile.

## Calcolo della composizione

La base della teoria consiste che la resina epossidica sia una catena molecolare composta dalla ripetizione dello stesso monomero. La lunghezza dipende dalle necessità di viscosità ma non cambia il ragionamento dietro alla reazione di polimerizzazione. I monomeri di partenza

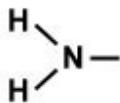


Figura 8, gruppo amminico

hanno uno o più gruppi radicali liberi detti appunto "gruppo epossidico". I

gruppi epossidici creano legami forti con i gruppi amminici. Per questo motivo la parte B della resina è principalmente composta da molecole le cui componenti radicali sono gruppi amminici. Esistono anche resine che usano reazioni differenti ma non saranno oggetto di questa tesi.

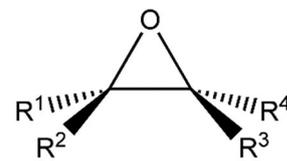


Figura 9, gruppo epossidico generale

- Amine → indurente → parte B
- Epoxy → resina → parte A

Il numero che regola la reazione è il "phr = parts per hundred of resin". Esso indica le parti dell'agente indurente necessarie per curare 100 parti della resina con un rapporto stechiometrico 1:1. Nel datasheet della resina sono indicati

rispettivamente il peso equivalente delle ammine AHEW ed il peso equivalente dell'epossidico EEW, questi indicano quanti gruppi radicali sono presenti in una molecola. Tramite questo rapporto è possibile calcolare la quantità, in peso, necessaria per curare appieno la parte A in analisi (le terminologie sono lasciate in inglese per continuità di nomenclatura con la letteratura).

$$\begin{aligned} \text{Amine Hydrogen Equivalent Weight} &= \text{AHEW} \\ &= \frac{\text{molecular weight of amine}}{\# \text{ of amine hydrogens}} \end{aligned}$$

$$\text{Epoxide Equivalent Weight} = \text{EEW} = \frac{\text{molecular weight of epoxy}}{\# \text{ of epoxy groups}}$$

$$\text{parts per hundred of resin} = \text{phr} = \frac{\text{AHEW}}{\text{EEW}} * 100$$

$$\text{AHEW of curing agent blend} = \frac{(\text{total blend weight})}{\left(\frac{\text{weight}_a}{\text{AHEW}_a}\right) * \left(\frac{\text{weight}_b}{\text{AHEW}_b}\right) * \dots}$$

$$\text{EEW of epoxy resin blend} = \frac{(\text{total blend weight})}{\left(\frac{\text{weight}_a}{\text{EEW}_a}\right) * \left(\frac{\text{weight}_b}{\text{EEW}_b}\right) * \dots}$$

Noti il peso e le molecole facenti parte della parte A si può procedere al calcolo della parte B necessaria. Sono state utilizzate le seguenti formule:

$$\begin{aligned} &\frac{\text{Total weight of part A}}{\text{molecular weight of epoxy}} * \# \text{ of epoxy groups} \\ &= \frac{\text{Total weight of part A}}{\text{EEW}} \\ &= \# \text{ of epoxy groups in all the blend of part A} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \# \text{ of epoxy groups in all the blend of part A} & * \frac{\text{phr}}{100} * X \\ & = \# \text{ of total amine hydrogens needed} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\# \text{ of total amine hydrogens needed}}{\# \text{ of amine hydrogens}} * \text{molecular weight of amine} \\ & = \# \text{ of total amine hydrogens needed} * \text{AHEW} \\ & = \text{Weight of hardener} \end{aligned}$$

$$\text{Total weight of part B} = \text{weight of hardener} + \text{weight of additives}$$

Nella pratica la reazione di cura tra gruppi amminici ed epossidici non è l'unica reazione che avviene, per questo motivo il rapporto di stechiometria 1:1 usato per il calcolo del phr non è ottimale (è ideale solo dal punto di vista matematico). La matrice di partenza fornita ha un rapporto diverso che non posso espletare per motivi di privacy industriale. Il mio compito è quello di aumentare e diminuire la componente amminica rispetto a quella di riferimento ed analizzare i rispettivi cambiamenti del prodotto finale. L'incognita "X" nelle formulazioni sta ad indicare la variabilità della proporzione tra le 2 parti.

## Creazione della ricetta

### Strumentazione

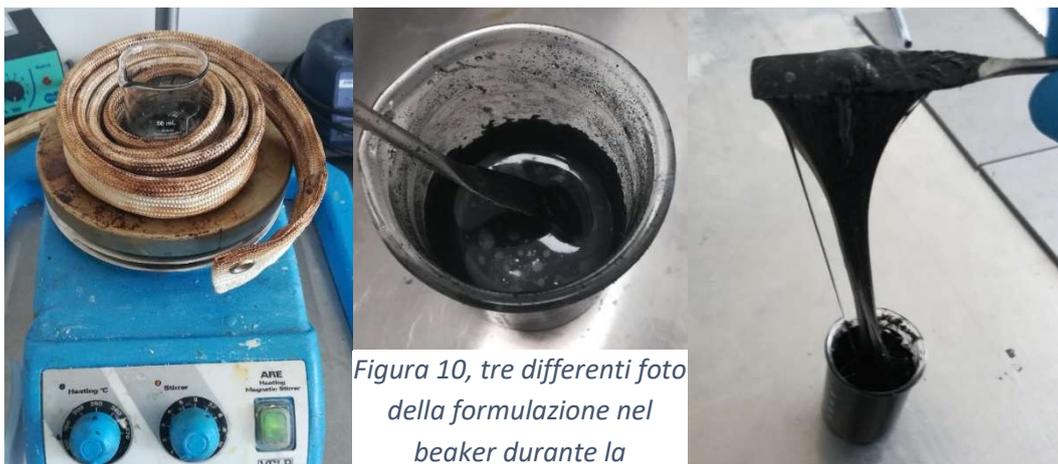
Per la miscelazione delle ricette è stata utilizzata la seguente attrezzatura:

- beaker graduati di vetro
- palette di metallo inossidabile o di legno
- termometro in mercurio con range -10 – 250°C e risoluzione di 2°C

- combinazione di piatto caldo ed ancoretta magnetica per miscelare
- cintura riscaldata
- bilancia da laboratorio con risoluzione del centesimo di grammo
- forno (usato per preriscaldare) con settaggio del ciclo di temperatura con variabili T, t e precisione del decimo di grado
- freezer per la conservazione a  $-18^{\circ}\text{C}$  (non prevede la misura della temperatura ma solo della potenza in entrata, è stato quindi controllato e tarato con una termocoppia per assicurarsi che la temperatura sia rispettata)
- carta siliconata (usata a fine lavoro per versarsi la ricetta e conservarla, non si degrada a basse temperature e facilita l'utilizzo della resina)
- buste sigillabili (ognuna contiene a sua volta un contenitore di carta siliconata ed è codificata, evita che durante lo scongelamento l'umidità esterna entri in contatto con la resina)

## Procedimento

Per prima cosa si scongelano le componenti che sono nel freezer, vengono lasciate sigillate a temperatura ambiente. Si prepara il forno alla temperatura di preriscaldamento necessaria a seconda della resina che devo aggiungere. Si prende un beaker, si inserisce l'ancoretta, si pesa e tara la bilancia. A questo punto si aggiunge un componente alla volta, ogni volta ritarando la bilancia.



Tra una pesata e l'altra, ogni volta, si sposta il becher sul piatto caldo e lo si costringe nella cintura riscaldante così da omogeneizzarne il flusso di calore. Le resine hanno una loro temperatura ottimale a cui essere miscelate: minore è la viscosità, migliore è la dispersione, inoltre alcuni legami sono fortemente

influenzati dal calore. È quindi essenziale scaldarle e controllarne la temperatura. Entrambi gli strumenti hanno dei sensori di controllo della sola potenza, la temperatura è controllata esternamente tramite un termometro a mercurio da laboratorio inserito nella ricetta. Esso è un ostacolo alla miscelazione, quindi deve essere spostate di tanto in tanto e controllare che non si creino grumi. Tutte le resine sono conservate in contenitori sigillati (da sigillare nuovamente dopo ogni prelievo) per evitare che umidità ed altri fattori atmosferici ne influenzino la resa. Prima dell'apertura devono essere portati alla temperatura di miscelazione (da leggere nel datasheet). L'aggiunta della parte B rende la resina molto più viscosa. Questa proprietà è caratteristica dei prepreg (uno dei primi riscontri per giudicare la qualità della resina è proprio la sua fluidità): a  $T_{amb}$  la resina deve rimanere adesiva alle fibre senza fluire al di fuori del rotolo. Fornire calore durante la lavorazione (con l'obiettivo di facilitarla) è un'operazione da eseguire con temperature e tempi strettamente controllati poiché la resina ha un range di utilizzo prima della cura dopo la quale non è più modellabile. L'ancoretta del piatto caldo non è in grado di miscelare liquidi troppo viscosi, di conseguenza è necessario completare l'operazione a mano. Con l'utilizzo di una paletta di metallo inox si miscela la resina sino al punto in cui il colore sarà diventato omogeneo e non c'è più alcun agglomerato. La quantità totale prodotta è sempre di 25g, abbastanza da far lavorare correttamente l'ancoretta ed avere pesate corrette (alcuni componenti prevedono solo alcuni decimi di grammo e l'aggiunta è eseguita a mano con un errore medio del 0,03g, se la quantità da pesare di una determinata componente è inferiore a 0,6g l'errore può superare il 5% generando incertezze nel risultato finale). È importante anche che non si crei una quantità eccessiva di materiale sia per evitare sprechi sia per facilitare la miscelazione manuale. Il materiale è prelevato nelle giuste quantità per i principali test. L'eccesso è svuotato sulla carta siliconica e conservato in una busta sigillata e posta nel freezer a  $-18^{\circ}\text{C}$ . Tutti i test sono stati eseguiti entro un mese dalla creazione della ricetta. Le miscele sono state scongelate solo se necessario e solo le rispettive d'interesse. Per le resine nano-caricate è necessario creare un master batch ovvero una seconda ricetta a parte nella quale sono dispersi i nanotubi. I cnt sono complicati da distribuire omogeneamente nella resina. Si utilizza un macchinario che sfrutta un sistema brevettato dalla Nanotech-spa che però necessita di una quantità superiore ai 50g per funzionare correttamente. Creo un batch che rispecchia il valore minimo, da cui ne prelevo la quantità necessaria di volta in volta. La resina base è la stessa di tutte le formulazioni, così da poterla riutilizzare.

## DSC

### Strumentazione:

- Mettler Toledo – DSC3 con Stare System: differential scanning calorimetry (calorimetro a scannerizzazione differenziale)
- Mettler Toledo – XSR105 (max 120g, risoluzione 0,01 mg): bilancia da laboratorio

La DSC è un avanzato strumento di analisi termica. È il riferimento della tecnologia moderna, il più preciso e comune nello studio dei materiali innovativi. Scannerizzazione differenziale indica che, numerose volte al secondo, il macchinario misura la temperatura ed il suo cambiamento (tramite la derivata nel tempo) e tenendo conto del calore fornito precedentemente ricalcola e adatta in retroazione il calore da fornire successivamente per mantenere la T o la rampa impostata. I valori sono calcolati per differenza con un campione di riferimento sottoposto allo stesso ciclo. Questo strumento utilizza un sensore brevettato e innovativo a 120 termocoppie, offrendo una sensibilità incomparabile. La DSC è trasparente a tutti i materiali che non hanno cambiamento dal punto di vista del  $C_p$ , cambiamenti di stato, esotermie, etc. Misura fenomeni termodinamici di qualsiasi tipologia che influenzano la quantità del calore fornito. Il fenomeno della cura è esotermico, questo risulta in un picco negativo nella curva (positivo nel mio grafico che è invertito per semplicità di raffigurazione). La cura comporta anche un cambiamento dello stato fisico modificando il  $C_p$  del materiale, quindi dall'analisi alla DSC è rilevabile se la cura è avvenuta appieno o se la resina si è degrada a causa delle alte temperature, perdendo la sua solidità e vedendo prevalente la sua parte amorfa. Questa possibilità è sfruttata, ad esempio, per il calcolo della Tg del "fresco", valore utile per attribuire un riscontro numerico alla "tack" del prepreg.



*Figura 11, foto dello strumento DSC*

Procedimento:

La resina è inserita in un contenitore di alluminio dal volume di 4ml, detto crogiolo, attraverso normali stuzzicadenti in legno o di aghi in alluminio. Ogni crogiolo è pulito prima e dopo le misure con un panno imbevuto di acetone. Per la pesatura è stata usata una bilancia estremamente precisa fornita in combinazione con la DSC: XSR105 soglia massima 120g, risoluzione 0,01 mg. Si inserisce il fondo del crogiolo nella bilancia, si tara, a seguito si versa manualmente la resina e si prende nota del peso, poi si salda fondo e coperchio con un pressatore. La quantità ottimale a cui lavora la DSC è tra i 4 e gli 8 mg (crogiolo escluso). Il coperchio è forato con un ago per evitare di chiudere a stagno il contenitore e così consentire la fuoriuscita di eventuali gas. Infine, l'elemento è inserito nell'apposito spazio nella DSC la quale, automaticamente, lo preleva ed esegue l'analisi. La fibra invece è trasparente all'analisi quindi non comporta differenze rilevanti, ad eccezione dell'aumento del peso: possono essere eseguite analisi anche sui prepreg o laminati già curati ma è necessario aumentare il peso sino a 15-20 mg per ottenere un grafico analizzabile.

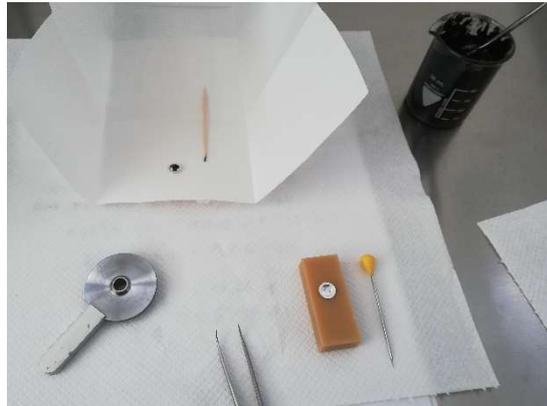


Figura 13, foto del riempimento del crogiolo per DSC



Figura 12, bilancia e pressatore per DSC

Reometro

Nello specifico:

- Anton Paar – MCR 102

Questo strumento analizza la reologia della resina. È costituito da un contenitore con fondo piano di alluminio su cui versare porzioni di circa 1g di resina ed un utensile dall'estremità "usa e getta" piana oppure con una punta di 1° di angolo (invisibile ad occhio nudo). L'intero sistema può essere sia riscaldato che raffreddato. La sensoristica della temperatura offre una precisione del centesimo di grado in un range dai -20 ai 400°C. È possibile impostare sia temperature costanti sia rampe lineari che esponenziali. Nello specifico l'utensile è portato a contatto con la resina lasciando un gap (spessore) tra sé ed il piattino base. Compie un movimento rotatorio attorno al proprio asse di simmetria applicando una coppia, questa è ostacolata dalla resina che, per attrito interno, si oppone al movimento. Maggiore è la viscosità della resina, minore è la rotazione effettuata a parità di coppia oppure maggiore è la coppia necessaria per mantenere costante la velocità di rotazione. Le analisi possono essere effettuate in controllo di temperatura, di tempo, di tensione, di velocità di rotazione. In questo caso i test sono condotti in controllo della temperatura. Tramite il Reometro è possibile calcolare  $\eta^*$  (viscosità complessa),  $G'$ ,  $G''$ ,  $\tan \delta$  ed il gel time.



Figura 14, foto del Reometro utilizzato

## Produzione del prepreg

Una volta ottenuta la resina con le caratteristiche desiderate è necessario creare dei laminati per verificarne la resa pratica. I possibili problemi del prodotto finale sono numerosi: impregnazione incompleta, miscelazione difficile per grandi quantità, spot sotto curati, colore che non restituisce la qualità estetica desiderata, tack non sufficiente o eccessiva, etc. Per massimizzare le prestazioni e diminuire al minimo le possibili variabili esterne il materiale non è stato impregnato manualmente ma tramite un macchinario apposito. Esso accoppia il tessuto a fibra lunga di carbonio con la resina. Per questo lavoro è stato utilizzato un tessuto twill 2x2 200gsm, un tessuto standard molto comune di cui è facile trovare valori di riferimento dei competitor. In generale, i vantaggi di usare il prepreg sono notevoli:

- Migliori proprietà meccaniche: il contenuto di resina è mantenuto vicino al valore ideale, se troppo poca non svolgerebbe bene il suo lavoro, se in eccesso si avrebbe un aumento del peso del componente
- Migliore controllo del peso finale
- Impregnazione uniforme in tutta la lunghezza del tessuto
- Semplicità e rapidità di lavorazione
- Pulizia della lavorazione (le resine sono molto viscosi, non liquide)
- Miglioramento delle condizioni di sicurezza del lavoro
- Possibilità di utilizzarli per la realizzazione di strutture a sandwich grazie alle eccellenti proprietà di adesione delle resine e alla loro bassa viscosità che garantiscono incollaggi ottimali con anime a struttura alveolare (honeycomb) di Al
- Ottimo controllo dei difetti e riproducibilità del prodotto finito grazie all'automatizzazione del processo

## Linea di impregnazione

La linea di impregnazione usata è definita "Hot melt", il prepreg è prodotto tramite i procedimenti di filmatura su carta prima e di impregnazione poi.

## Impregnazione con solvente

La principale alternativa è chiamata "impregnazione con solvente". La condizione iniziale è il tessuto di carbonio a fibra lunga secco, il primo processo prevede il passaggio in un bagno di resina miscelata con un solvente che la rende più fluida. Susseguono vari step di compressione tra calandre riscaldate, la resina in eccesso è espulsa e il solvente evapora. In un unico processo si ottiene il prepreg. A volte è disposta "a torre" (vasca di impregnazione a terra e sviluppo verticale) in questo modo la resina in eccesso riscalda nella vasca e non è sprecata. È più veloce ed assicura una totale impregnazione delle fibre, però è pressoché impossibile eliminare del tutto il solvente (con un conseguente calo delle proprietà meccaniche della resina e rischio di vuoti durante il ciclo di cura). Inoltre, durante lo stadio di riscaldamento si rischia che la resina inizi a curare. Il prepreg finale possiede un odore sgradevole. Un ulteriore deficit è il grande spreco di solvente.

Impregnazione “Hot melt”: filmatura

La filmatura consiste nello spargere la resina su di un rotolo di carta siliconata (o simili). La carta è fatta svolgere lentamente, un sistema composto di due calandre riscaldate che possono essere avvicinate o allontanate fa calare la giusta quantità di resina così da avere un film sottile, omogeneo e preciso lungo l'intero rotolo. Le stesse calandre ruotano e schiacciano leggermente la resina sulla carta assicurandosi che essa aderisca al foglio. La temperatura è un fattore fondamentale durante la colata: controlla la fluidità e la velocità del processo. In uscita dalla filmatura la carta ed il film sono raffreddati sino a temperatura ambiente tramite il passaggio su di un lungo piano lievemente ricurvo (per assicurare il completo appoggio) raffreddato esternamente. In ultimo il foglio è avvolto attorno ad un'anima di cartone.

Impregnazione “Hot melt”: adesione del film al tessuto

Questa seconda fase consiste nel far scorrere contemporaneamente e alla stessa velocità le fibre di carbonio scelte tra due fogli di carta siliconata (o simili) con il film. Tessuto e resina sono accoppiati con forza tramite il passaggio all'interno di calandre in acciaio inox perfettamente cilindriche e riscaldabili con controllo al grado. Ogni calandra è posizionata a coppia: una superiormente l'altra inferiormente. Ogni coppia è definito “step”, maggiore è il loro numero e migliore sarà la resa finale dell'impregnazione poiché i materiali sono accoppiati più dolcemente, allo stesso tempo mantengono la resina ad alta temperatura per un tempo maggiore generando problemi di cura anticipata e fluidità della resina. Segue il “piano freddo” della stessa tipologia della filmatura: carta, film e tessuto sono raffreddati sino a temperatura ambiente tramite il passaggio su di un lungo piano lievemente ricurvo (per assicurare il completo appoggio) raffreddato esternamente. A seguito del passaggio tra i rulli “motore” (rulli in gomma che per attrito trascinano il prepreg e regolano il funzionamento dell'intero macchinario) la carta superiore è sostituita con uno foglio di peel ply in plastica sagomata: un lato favorisce l'adesione al prepreg, l'altro lascia dei microvuoti che al contrario ne facilitano la separazione. Il prodotto finale è un rotolo di un singolo “ply” (strato o pelle) di prepreg di larghezza compresa tra i 50 ed i 150cm (dipendente dal tessuto di carbonio) e lunghezza variabile a seconda delle necessità. È imbustato, sigillato e stoccato in cella frigorifera a -18°C. Prima dell'utilizzo è spostato in una seconda cella a +4°C fino allo stabilizzarsi della temperatura e poi nuovamente a  $T_{amb}$ . Il film può essere presente in entrambi i rotoli di carta o soltanto su uno di essi, rispettivamente “two side” e “one side”. Il primo assicura un'impregnazione

completa e più uniforme minimizzando gli errori e le imperfezioni. One side predilige il risparmio diminuendo le ore di lavoro della filmatura, è però necessario creare un film dallo spessore doppio, per assicurare la completa impregnazione con la stessa quantità di resina. Ciononostante, se l'impregnazione non è eseguita ad hoc, può rimanere un lato con più resina dell'altro. Questa condizione non è sempre negativa ma dipende dalle applicazioni, ad esempio per le strutture sandwich il lato con meno fibra ha una migliore adesione al riempitivo.

## Laminazione

Il ply (o pelle) di prepreg andrà in seguito accoppiato (appoggiati più strati l'uno sull'altro assicurandosi una buona presa) sino al raggiungimento dello spessore desiderato (tenendo conto dello spessore perso durante la cura). Per questo lavoro non si potrà usufruire di un macchinario ad hoc e viste le piccole quantità di laboratorio i pannelli sono stati laminati a mano. Gli errori dati da questo processo sono drasticamente diminuiti grazie all'uso del prepreg, restano il problema del controllo della pressione e dell'allineamento delle fibre ma questi non dovrebbero comportare un calo eccessivo delle proprietà meccaniche se eseguiti con attenzione. Prima di inserirli in forno per il ciclo di cura i pannelli sono rivestiti di un film distaccante per facilitarne la separazione col resto, del "breather" il quale permette che la pompa a vuoto raggiunga tutto il pannello, ed infine dal sacco da vuoto. Un collegamento apposito permette alla pompa da vuoto di estrarre l'aria anche a forno chiuso. Delle contropiastre posizionate direttamente sui pannelli assicura una pressione omogenea ed un risultato lucido, inoltre aiutano a compensare la mancanza di pressione che invece è in grado di fornire una autoclave. Se necessario è possibile creare uno stampo dalla forma complessa per verificare l'adesione delle fibre negli spigoli e che esse non si muovano durante il ciclo. Il risultato finale è una lastra molto leggera ma resistente, con le fibre più o meno a vista a seconda della resina. I bordi sono frastagliati e disomogenei, con della resina in eccesso che fuoriesce, saranno scartati al momento del taglio.

## Ciclo di cura

La laminazione è seguita dalla cura del componente. È un processo di fondamentale importanza poiché esso deve dare la forma al componente e garantire le performance meccaniche. Essa consiste in un ciclo di variazione della temperatura tramite rampe e stasi ben definite e con scopi diversi. Ad esempio, è comune eseguire una stasi a temperatura vicina al minimo di viscosità della resina per massimizzarne il suo flusso e quindi omogeneità oltre alla fuoriuscita di aria in eccesso, una seconda più elevata per la polimerizzazione della resina che assicura la totalità della creazione dei legami ed una Tg quanto più elevata possibile. Se eseguito in autoclave è necessario calcolare anche il ciclo della pressione (generalmente mantenuta costante per l'intero processo) e del vuoto nel sacco (anch'esso costante). In questo lavoro alla fine del ciclo di cura si otterranno sia delle lastre di spessore circa 2 mm da cui tagliare i campioni per le prove meccaniche, sia dei componenti dalle forme complicate per verificare la resa del prepreg negli spigoli vivi.

## Campioni

Dalle lastre curate in autoclave verranno poi eseguiti dei tagli per ricavarne i campioni per le prove meccaniche. Il taglio verrà eseguito ad acqua (in questo caso da un'azienda esterna) poiché esso consiste un'ottima soluzione per pannellature in fibra di carbonio: Il taglio laser è molto preciso ma scalda eccessivamente il materiale rovinandone i bordi, il taglio tramite utensile "trancia" le fibre creando un contorno frastagliato inoltre sollecita fortemente i vari strati con una conseguente probabilità elevata di delaminazione. Il taglio ad acqua mantiene refrigerato il materiale e, se esso è eseguito partendo dall'esterno della lastra e con un'unica linea continua, riduce al minimo la possibilità di generare una delaminazione in prossimità del taglio; il bordo risulta con una tolleranza molto bassa (ordine delle centinaia di micron). Entrambi i test richiedono almeno 3 campioni e devono avere tutti uno spessore di circa 2 mm ma assolutamente non inferiore e sezione della base rettangolare. Per la flessione le dimensioni di riferimento sono 15x80 mm e 13x50 mm. Per l'ILSS esse sono 8x25 mm. È consigliato creare un numero maggiore del numero necessario poiché il pannello può avere dei difetti puntuale (come vuoti, difetto o eccesso di resina, resina pizzicata, etc.), in questo modo si ha la certezza di ricavare tre pannelli senza difetti.

## Prove meccaniche

I provini creati verranno sottoposti alle prove di flessione e resistenza a delaminazione (Inter-Laminar Shear Stress o ILSS). In questi test vengono esercitati degli sforzi perpendicolari alla stratificazione del provino (paralleli allo spessore). Nella direzione verticale le fibre non oppongono resistenza se non tramite l'interfaccia con la matrice (deformazioni differenti tra le due componenti comportano degli sforzi di taglio). È quest'ultima che ha la maggior influenza in queste prove, per questo motivo sono state scelte la flessione e l'ILSS come analisi delle performance meccaniche della resina. Sono normative sviluppate appositamente per materiali multistrato con rinforzo a fibra lunga. I test sono stati eseguiti da terzi esterni all'azienda a causa della mancanza dei macchinari necessari, essa certifica l'utilizzo di macchinari e metodi conformi alla normativa. L'esecuzione delle due prove è molto simile: in entrambe si ha che i provini sono appoggiati agli estremi del lato più lungo su degli appoggi cilindrici così da mantenere libera la deformazione per flessione del provino e non avere altri sforzi di disturbo all'analisi.

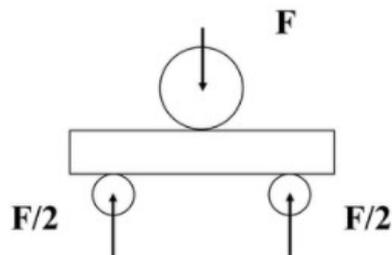


Figura 16, raffigurazione della configurazione di una prova 3-point-bending.

Un utensile dalla punta cilindrica spinge al centro dei provini generando la deformazione. Esso è controllato in retroazione per mantenere costante la velocità di abbassamento a 0,01 mm/mm/min. È misurata nel tempo la forza generata. Questa disposizione è definita "Three point bending" ed è rappresentata nella figura 15. Il test termina al raggiungimento della completa rottura del campione o al raggiungimento di una deformazione del 5%, valore che di rado

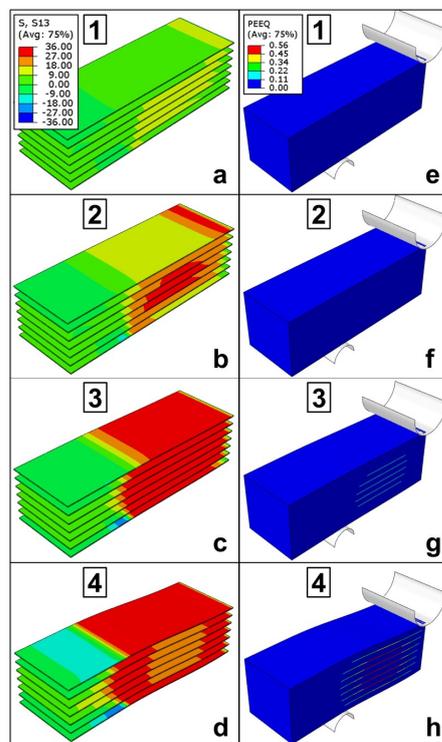


Figura 15, rappresentazione della distribuzione della tensione in diverse fasi del test.

viene raggiunto. La differenza più importante tra le due prove è la dimensione dei provini ed in particolare la proporzione tra spessore e lunghezza. Campioni più snelli favoriscono la rottura per flessione: la matrice raggiunge il limite a rottura per sollecitazione a flessione. La frattura avviene parallela allo spessore del campione ed è frastagliata. Campioni meno snelli hanno una maggior discrepanza tra le deformazioni generate su matrice e rinforzo, ciò genera degli importanti sforzi di taglio all'interfaccia tra le due componenti. La frattura avviene per raggiungimento del limite a taglio ed è visibile tramite una separazione netta di uno strato di tessuto da quello adiacente lungo il piano di laminazione. La differenza dovuta alle dimensioni è nota dalla teoria, tuttavia le normative non approfondiscono la questione bensì forniscono direttamente le lunghezze utili per i due test.

## Equazioni

La tensione è massima al centro del campione, dove è collocato l'utensile. Essa è calcolata come segue:

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

$$\tau_{ILSS} = \frac{3P}{2bh}$$

$\sigma_f$  = tensione generata nella flessione [MPa]

$\tau_{ILSS}$  = tensione di taglio generata nell'ILSS [MPa]

P = forza [N]

L = span del supporto [mm]

b = larghezza del provino [mm]

d = lunghezza del provino [mm]

h = spessore del provino [mm]

L'allungamento generato è anch'esso massimo in corrispondenza dello sforzo dell'utensile. Esso è calcolato allo stesso modo in entrambe le normative. È utilizzata la seguente formula:

$$\varepsilon_{f,ILSS} = \frac{6Dd}{L^2}$$

$\varepsilon_f$  = deformazione della superficie esterna nella flessione [mm/mm]

$\varepsilon_{ILSS}$  = deformazione della superficie esterna nell'ILSS [mm/mm]

D = massimo spostamento del centro del provino [mm]

d = lunghezza del provino [mm]

L = span del supporto [mm]

Il modulo è puramente elastico (per materiali in fibra lunga di carbonio le deformazioni plastiche sono trascurabili) ed è quindi lineare per tutta la corsa dell'utensile. È calcolabile con il rapporto tra tensione e deformazione:

$$E_{f,ILSS} = \frac{\sigma_{f,ILSS}}{\varepsilon_{f,ILSS}}$$

$E_f$  = modulo elastico a flessione [GPa]

$E_{ILSS}$  = modulo elastico per ILSS [GPa]

$\sigma_f$  = tensione generata [MPa]

$\varepsilon_f$  = deformazione della superficie esterna [mm/mm]

# 1. Studio della $T_g$

In questo elaborato si studia come cambia il valore della temperatura di transizione vetrosa in relazione con la percentuale di componente amminica nella formulazione. La prova di riferimento è una dinamica in temperatura con due cicli con partenza da 25°C sino a 250°C. La prova è eseguita seguendo la normativa di riferimento "DSC ASTM D3418". La stasi a temperatura ambiente ha lo scopo di annullare lo storico termico della resina analizzata e superare i tempi richieste dalle inerzie. Il primo ciclo prevede una rampa in salita a 10 K/min per assicurare la completa polimerizzazione, le altre rampe avvengo a 20 K/min ed hanno la funzione di mostrare esotermia residua ed il calcolo della  $T_g$ . Questa prima prova è un efficiente punto di partenza per una prima valutazione della qualità della matrice epossidica. Successive analisi richiederanno cicli più ricercati.

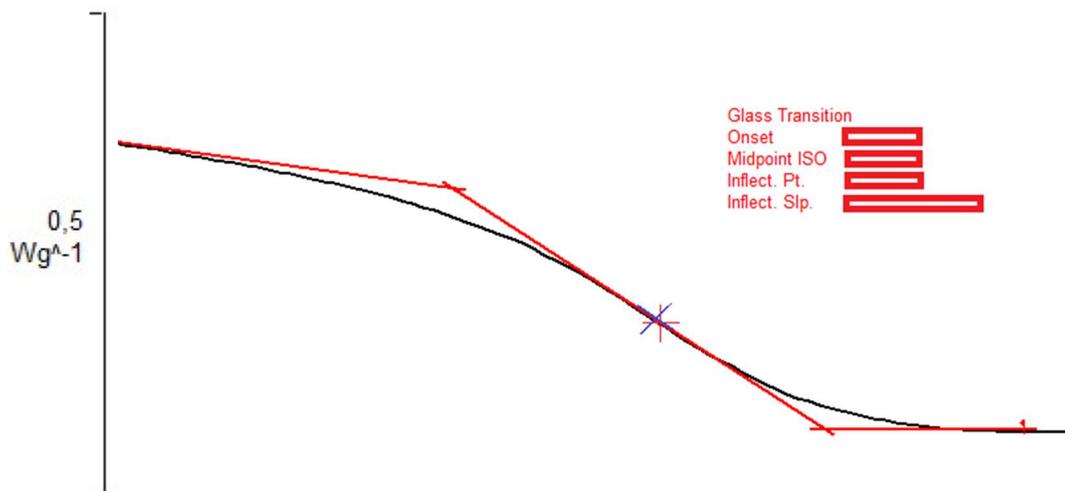
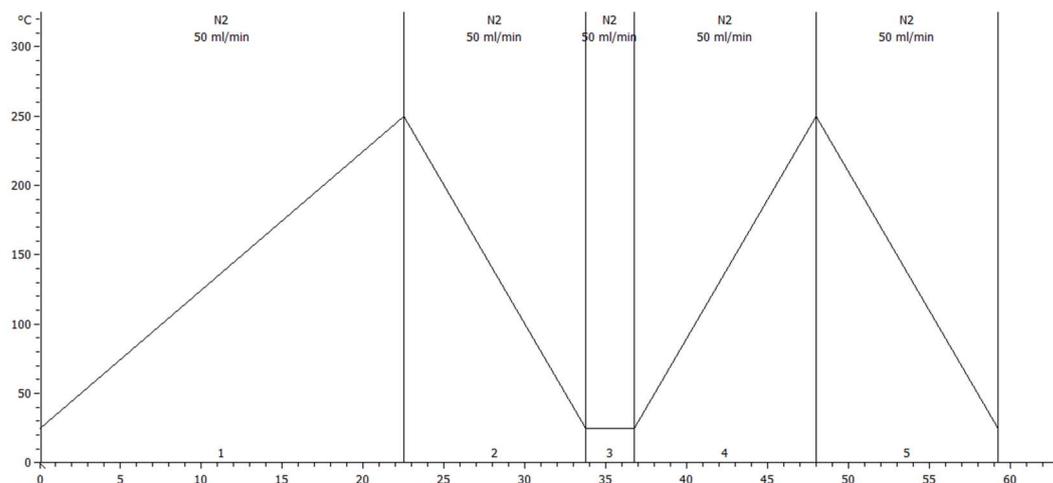


Figura 17, esempio di calcolo della  $T_g$ : un aumento improvviso della pendenza indica la transizione ad amorfo. Il software della DSC calcola automaticamente la DSC all'interno dell'area selezionata ma non è preciso, è necessario muovere le "flag" agli estremi così da delimitare più precisamente l'area interessata fino a far coincidere le due croci che il programma inserisce in automatica (qui evidenziate con forma più grande e colori rosso e blu). Le due linee che partono dagli estremi sono sempre tangenti al grafico in quel punto, la linea diagonale è automaticamente calcolata dal programma. I dati sono oscurati per privacy industriale. Sulle ascisse il tempo, sulle ordinate il flusso di calore specifico.



*Figura 18, grafico dell'andamento della temperatura in funzione del tempo scaricato dal software della DSC. Primo tratto da 25 a 250°C con incremento di 10K/min, a seguire discesa sino a 25°C a 20K/min, 3 minuti di stasi a 25°C, infine un ultimo ciclo 25 – 250 – 25 con rampe sia di riscaldamento che di raffreddamento ad una velocità di 20K/min*

Come riferimento, che verrà definito test reference, verrà utilizzata una formulazione proprietaria di Nano-Tech, nella quale il rapporto stechiometrico tra componente resine e componente indurente differisce dall'usuale 1:1.

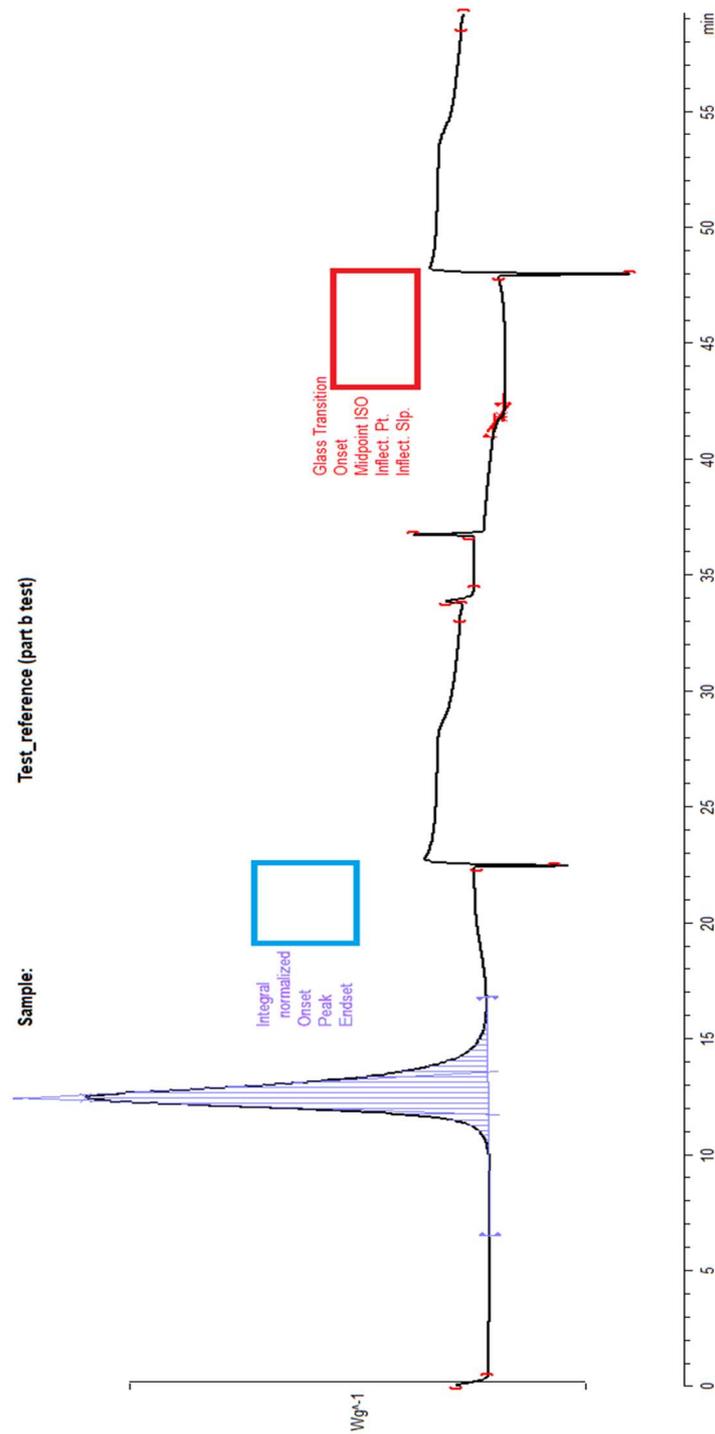


Figura 19, Risultato estrapolato dal software della DSC del ciclo descritto precedentemente. Il campione è il riferimento del mio lavoro. Le parentesi rosse indicano il cambio di segmento del ciclo, i dati al loro interno sono molto variabili e da non prendere in considerazione. L'area evidenziata in azzurro indica un integrale per calcolare l'area. Le linee rosse tra i 40 e 45 minuti sono state utilizzate per il calcolo della Tg, la figura 9 è un ingrandimento di quel periodo. I dati sono oscurati per privacy industriale. Sulle ascisse il tempo, sulle ordinate il flusso di calore specifico.

Dal grafico sono estrapolabili le seguenti informazioni:

- Nel primo segmento si nota un picco ben definito: esso rappresenta il rilascio di calore dovuto alla reazione esotermica tra gruppi epossidici ed ammine che determina la polimerizzazione della matrice. Più in dettaglio, calcolando con un'operazione di integrazione l'area sottesa dal picco è possibile risalire al calore rilasciato per grammo di matrice. Non è facile interpretare a modo gli estremi ideali dell'integrale, in ogni caso l'errore ricade nel 5% quindi è possibile fare un confronto qualitativo per verificare la cura della resina (grado di cura). L'onda solitamente termina prima della fine di questo segmento. Superare i 250°C può generare un degrado importante nella resina.
- Nel secondo segmento è possibile distinguere tre tratti: un primo tratto orizzontale che corrisponde al comportamento termico oltre la transizione vetrosa, un secondo più pendente che corrisponde alla  $T_g$  del materiale, infine il terzo è nuovamente orizzontale ma con le caratteristiche di una matrice non amorfa. Nel caso in cui il picco esotermico non termini con il primo segmento si riscontra una parte di essa all'inizio di questo tratto
- Il primo ciclo ha lo scopo di curare completamente la resina, ciò non sempre avviene solo nel primo tratto quindi si aggiunge un altro ciclo con il solo scopo di rilevare la  $T_g$ . In esso sono riscontrabili sia in ascesa che in discesa i tre tratti descritti precedentemente. La transizione è solitamente calcolata in salita per simulare una situazione reale ma a volte è più evidente in discesa, in entrambe le situazioni il risultato è lo stesso.

Diminuire la componente amminica, in linea teorica, dovrebbe comportare un cambiamento più rilevante (l'eccesso genera saturazione stabilizzando i risultati, il difetto dà origine ad un grado di cura inferiore che invece fa calare notevolmente le proprietà) quindi è stato deciso di eseguire una prova in eccesso e due in difetto. I campioni sono costosi e le prove lunghe da eseguire quindi non è stato possibile ampliare la ricerca ad un maggior numero di ricette. Le formulazioni create prevedono la seguente variazione della componente amminica:

- + 4%
- Test reference
- - 4%
- - 9%

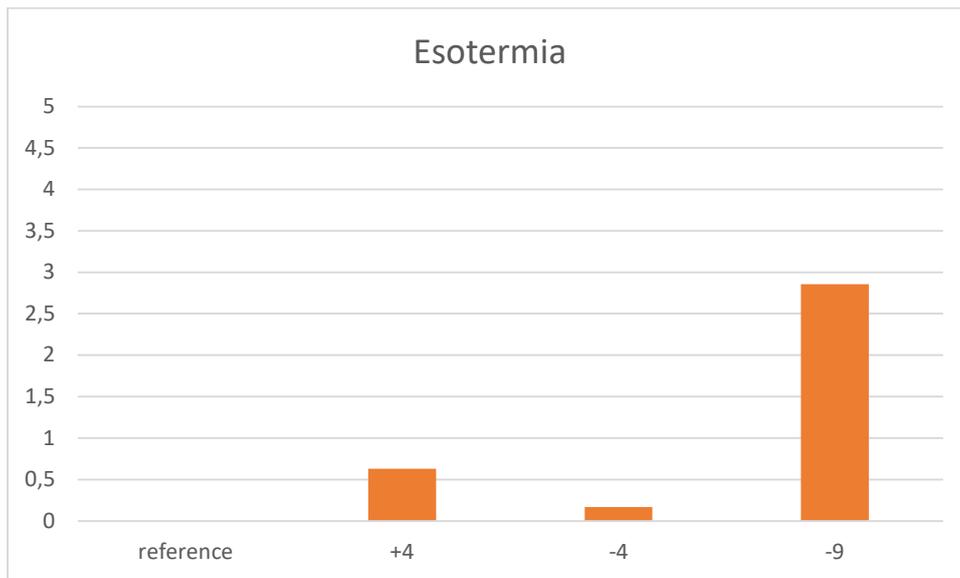


Figura 20, grafico che rappresenta i risultati per le 4 prove eseguite per quanto concerne il calore emesso dalle reazioni (e di conseguenza il grado di cura). Nelle ascisse è identificata la formulazione, nelle ordinate il distacco in percentuale rispetto alla Reference.

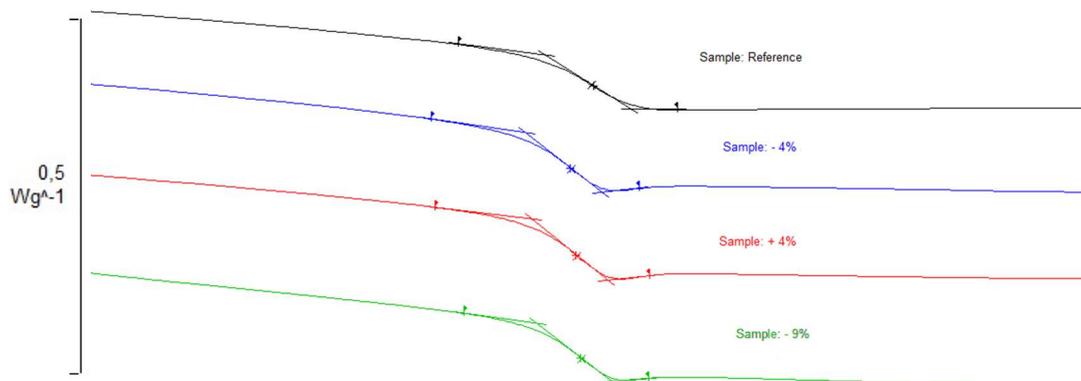
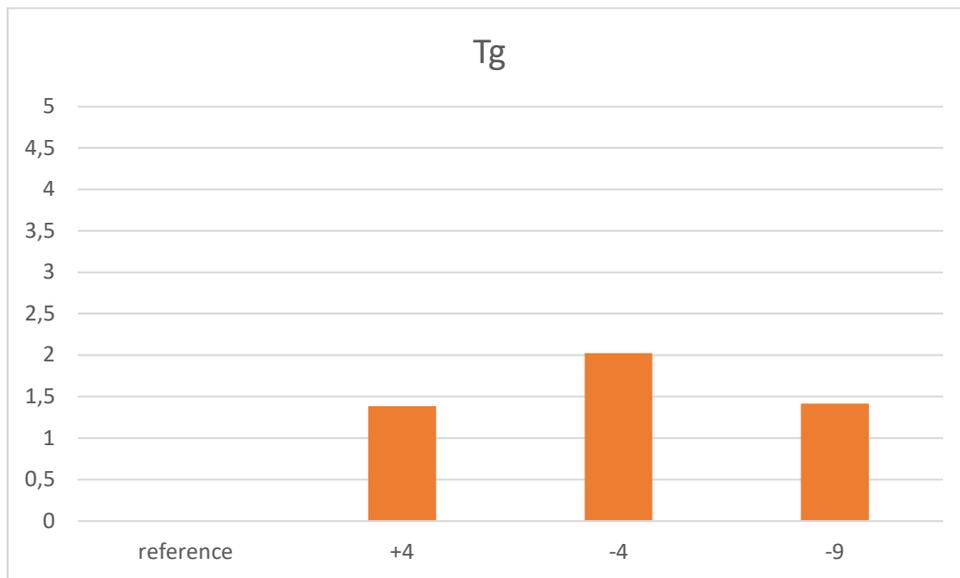


Figura 21, grafici del flusso di calore con zoom sul periodo utile per il calcolo della Tg. Dall'alto si ha la reference, la formulazione con -4%, +4% ed infine -9%. Sulle ascisse il tempo, sulle ordinate il flusso di calore specifico.



*Figura 22, grafico che rappresenta i risultati per le 4 prove eseguite per quanto concerne la Temperatura di transizione a stato amorfo. Nelle ascisse è identificata la formulazione, nelle ordinate il distacco in percentuale rispetto alla reference.*

La reference ha una Tg superiore a 120°C (Per privacy industriale non è scritto il valore preciso) Rispetta l'obiettivo imposto inizialmente. È stato considerato il 5% il valore limite al di sotto del quale la variazione è trascurabile in quanto diventano importanti i fattori di errore umano, imprecisione, etc... Ogni prova ha dato come risultati differenze minori al 3% e supera i 120°C imposti. Le quattro formulazioni rispettano i valori standard, di conseguenza sono tutte considerate idonee.

## 2. & 3. Simulazione cura e rilassamento entalpico

La dinamica 25-250°C è considerata la prova di riferimento per la determinazione della  $T_g$  del materiale, la situazione ideale. Nella pratica è necessario simulare il ciclo di cura reale a cui verrà sottoposto il materiale e valutarne le performance termiche. Il ciclo reale può creare problematiche diverse quali cura incompleta,  $T_g$  inferiore alle aspettative, etc... Per questo motivo, è eseguito esclusivamente a seguito del superamento della prima prova.

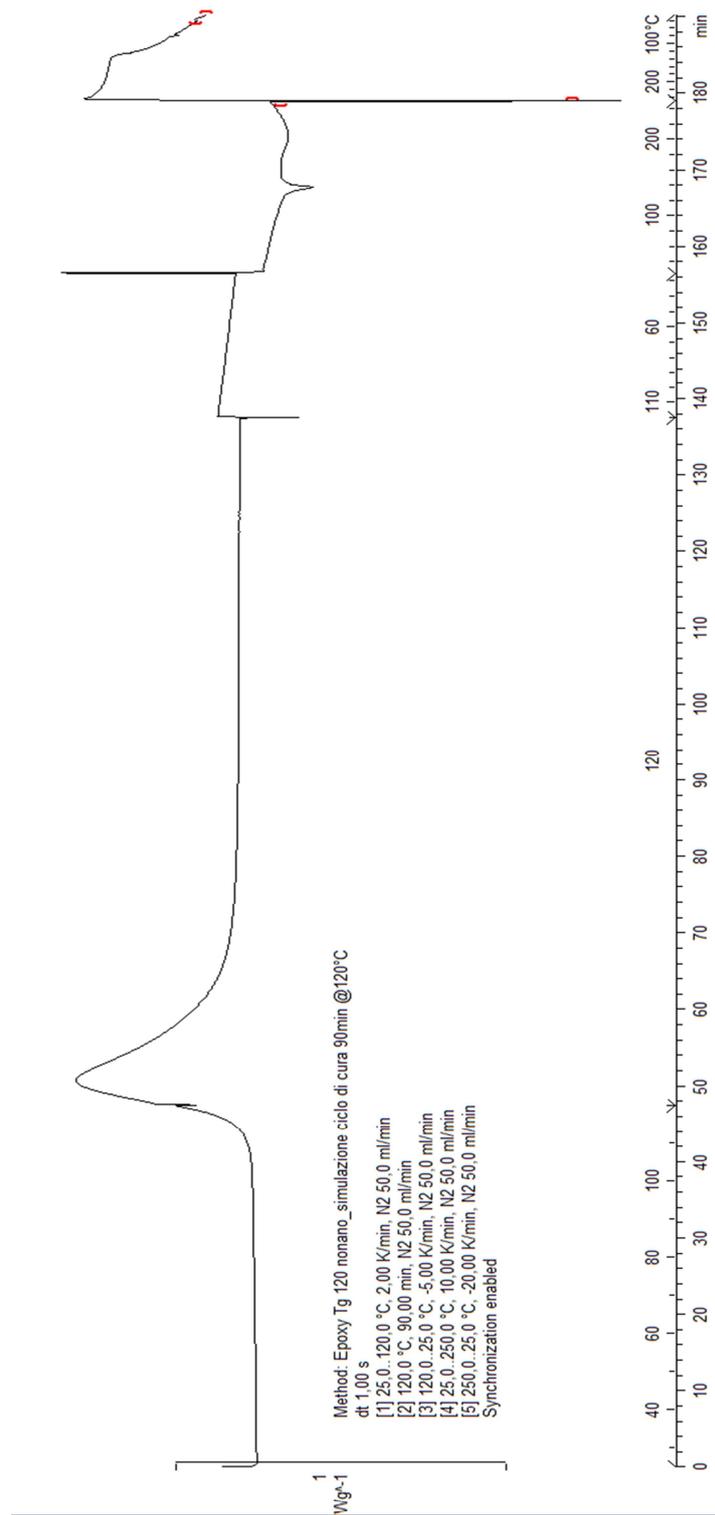


Figura 23, esempio di grafico grezzo del flusso di calore specifico in uscita dalla DSC. Nelle ascisse il tempo e la temperatura. Il ciclo vede una rampa 2K/min ed una stasi di 120°C di 90 minuti. In seguito, una dinamica 25-250 per calcolare la Tg e verificare eventuali esotermie ulteriori. Sulle ascisse il tempo e la temperatura al variare di esso, sulle ordinate il flusso di calore specifico.

Sono stati eseguiti dei cicli in DSC con rampe di 2K/min per simulare l'andamento in autoclave (dove a causa delle inerzie termiche non è possibile avere incrementi di temperatura repentini) seguite da stasi di 90 minuti a 120°C (ciclo standard suggerito dall'azienda per valutare la resina). Sono state analizzate le quattro resine a mia disposizione, purtroppo tutte le prove presentano il fenomeno del rilassamento entalpico il quale rende invalidi i risultati calcolati. Esso consiste in un comportamento anomalo della matrice che risulta in un aumento del flusso di calore subito dopo la transizione ad amorfo. Più nello specifico, il rilassamento entalpico è un fenomeno associato al rilassamento molecolare a seguito di uno stress termico che ha subito la resina. Le molecole facenti parte della catena molecolare all'aumentare della temperatura iniziano a vibrare sempre di più fino a muoversi tra loro. Solitamente quando il materiale passa da cristallino ad amorfo non si ha rilassamento perché le molecole, seppur più libere, sono vincolate tra loro da legami ben solidi (legami covalenti). Probabilmente una cura incompleta o una quantità errata di indurente impedisce la completa reazione tra ammine e gruppi epossidici e ciò si manifesta nella maggiore difficoltà di mantenimento dell'equilibrio molecolare. Avviene a temperature maggiori rispetto alla Tg quindi fuori dal range di utilizzo, ma, cercando in letteratura ((Güthner & Hammer, 1993), (Hayaty et al., 2013), (Morancho & Salla, 1999), (Gilbert, 2014)), alcuni studi affermano che può interferire nelle meccaniche anche a temperature inferiori (dovuto ad un incorretto allineamento delle molecole e/o un equilibrio non raggiunto appieno).

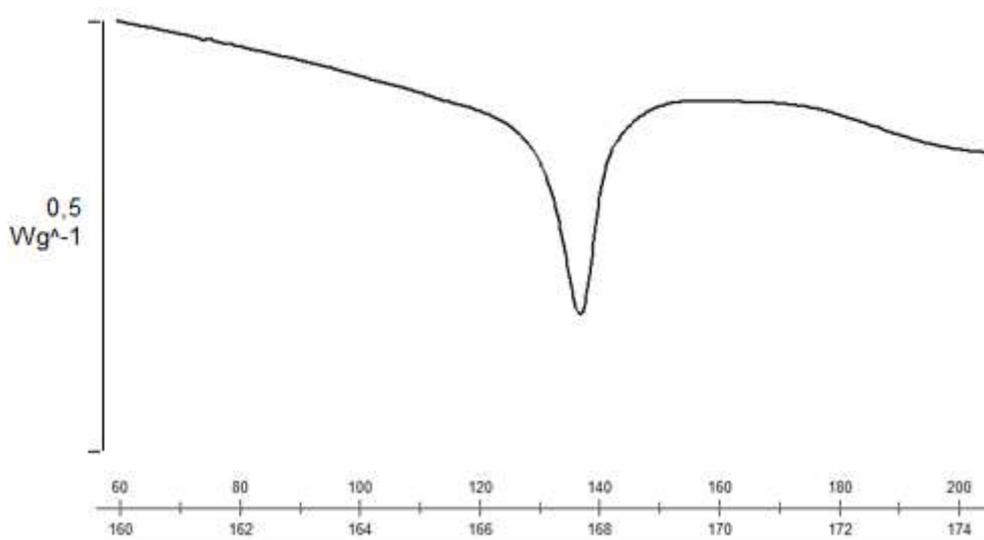


Figura 24, esempio di rilassamento entalpico: zoom preso da un grafico grezzo di DSC del flusso di calore specifico. Sulle ascisse il tempo in minuti, sulle ordinate il flusso di calore specifico.

L'obiettivo finale di questo lavoro è ottimizzare le prestazioni meccaniche, di conseguenza è stato considerato opportuno migliorare questo aspetto e concentrarci esclusivamente sulla Reference. Si è visto che il ciclo 25-250°C non presentava questo fenomeno in maniera rilevante. Si è deciso di lavorare sui cicli di cura così da analizzarne il comportamento. Per ottenere quadro completo ho eseguito le prove che combinano:

tempo

- 30 minuti
- 60 minuti
- 90 minuti
- 120 minuti

Temperatura

- 120°C
- 125°C
- 135°C
- 140°C

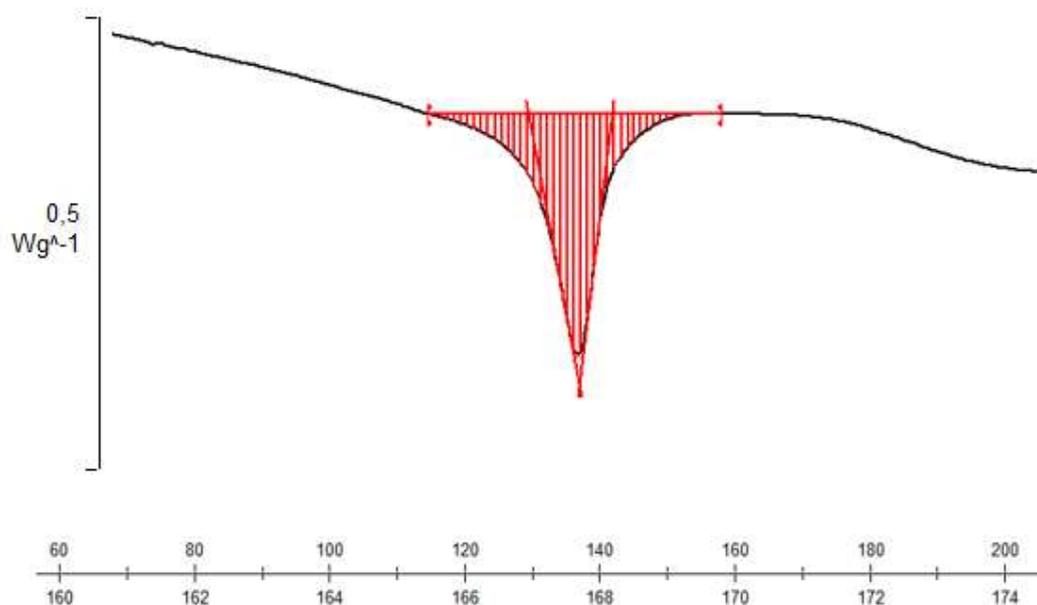
I valori sono stati scelti dall'esperienza dei miei collaboratori e dai più comuni utilizzati nell'industria contemporanea. Tempi di stasi superiori alle 2 ore e temperature sino a 150°C non sono idonei al mercato attuale. Sono stati analizzati i risultati in termini di esotermia specifica (per il grado di cura),  $T_g$  e rilassamento

entalpico. Approcciando ingegneristicamente è stato variato 1 solo parametro alla volta così da avere chiaro l'influenza di quella sola variabile.

### Calcolo rilassamento entalpico

Il rilassamento entalpico non ha un metodo standard per essere quantificato. Per trovare un riferimento è stato utilizzato di un artificio matematico creato per l'occasione:

- Si traccia una linea orizzontale tangente al picco del rilassamento.
- Si individua l'area sottesa alla linea compresa tra il picco del rilassamento e la si incrocia con la curva alla sua sinistra.
- Si integra l'area (come per il calcolo dell'energia dell'esotermia specifica della cura)

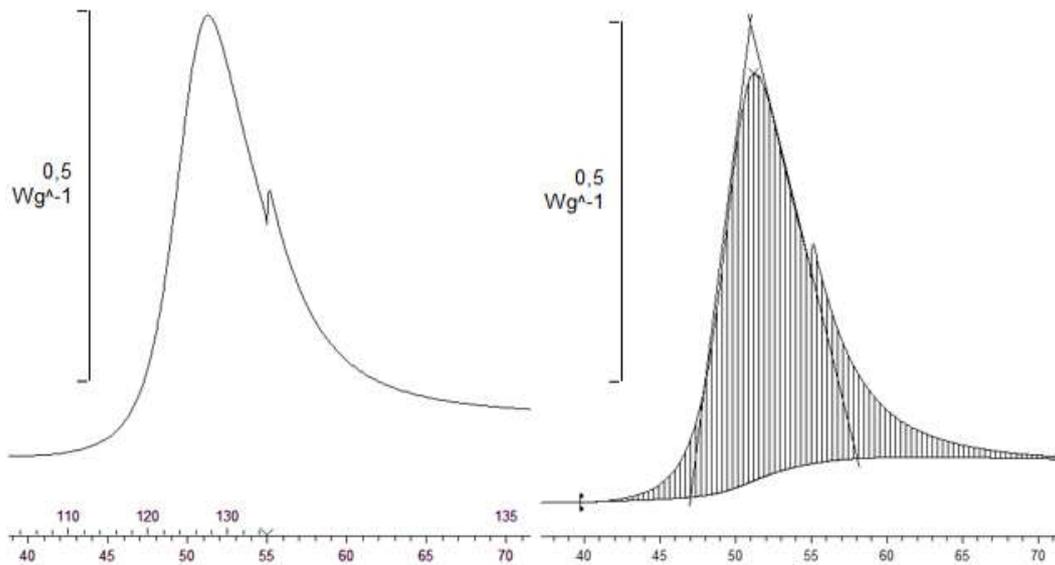


*Figura 25, esempio di rilassamento entalpico: grafico del flusso di calore specifico in uscita dalla DSC con esempi di calcolo del rilassamento entalpico tramite integrazione (in rosso). Sulle ascisse il tempo in minuti, sulle ordinate il flusso di calore specifico.*

Il valore che si ricava ha un significato fisico nullo, il suo unico scopo è quello di creare un riferimento numerico che aiuti a definire quanto un'area sia più grande rispetto l'altra e quindi la rilevanza del fenomeno.

## Calcolo calore specifico di reazione

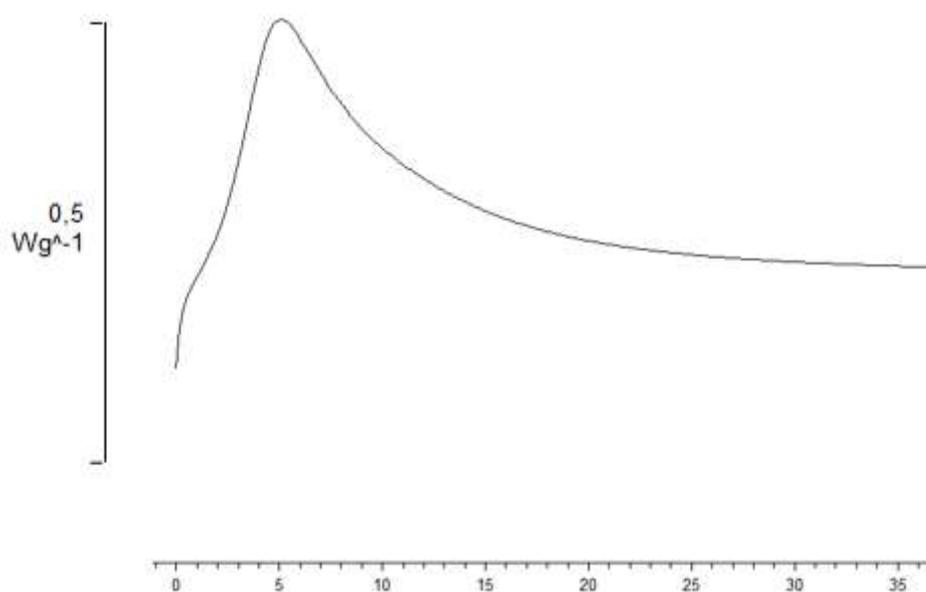
Durante il calcolo dell'integrale per l'esotermia sono stati riscontrati dei problemi. Il periodo del picco di esotermia coincide con il momento in cui si ha il cambio del segmento nel processo in DSC: la cura inizia durante la rampa in salita, continua sino al momento in cui inizia la stasi e finisce durante quest'ultima. Anche se idealmente la temperatura non ha dei salti, la discontinuità nel calore fornito genera un disturbo. Questa non continuità nel ciclo crea un "salto" nel picco esotermico: il calore necessario ad aumentare la temperatura è maggiore di quello necessario a mantenerla stabile.



*Figura 26, grafico del flusso di calore specifico in uscita dalla DSC, zoom sul picco esotermico. La figura a sinistra è grezza da macchinario. A destra è integrata per il calcolo dell'esotermia. Sull'asse delle ascisse sono rappresentati il tempo e la temperatura. Sulle ascisse il tempo in minuti, sulle ordinate il flusso di calore specifico.*

Per recuperare l'errore si è calcolato l'integrale tramite una baseline "integral tangential" la quale mantiene la tangenza iniziale e finale degli estremi di integrazione e nel mezzo si modella così da adattarsi proporzionalmente. Questo calcolo recupera l'errore "spalmandolo" nella baseline dell'integrale. Questo metodo è consigliato da letteratura della casa madre dello strumento ma non è stato possibile calcolare la sua effettiva efficacia a causa della mancanza di una

prova di riferimento. In alternativa si è studiato un nuovo ciclo che elimina la rampa e inizia subito alla temperatura desiderata. Si crea così un errore dovuto al fatto che la DSC inizia la misura solo quando anche il campione raggiunge la temperatura desiderata, però questa cosa non è istantanea. Mentre il campione si scalda, la cura ha inizio a causa delle elevate temperature. Maggiore è la temperatura, più elevato risulterà l'errore. Allo stesso tempo si considera che le piccolissime quantità aiutano a diminuire questi tempi al minimo.



*Figura 27, grafico grezzo del flusso di calore specifico in uscita dalla DSC. inizio ciclo a 135°C senza rampa. Sulle ascisse il tempo in minuti, sulle ordinate il flusso di calore specifico.*

Questo metodo non presenta alcuna discontinuità nel grafico del flusso del calore. Tuttavia, non è utilizzabile nella pratica. È impossibile determinare il giusto punto iniziale in cui posizionare l'estremo di integrazione in quanto non si ha un tratto orizzontale di partenza da usare come riferimento per visualizzare un flesso nella curva. Senza riferimenti non è possibile eseguire un'analisi corretta di conseguenza questo ciclo è stato scartato senza altre prove. Un altro tentativo è stato eseguito con un ciclo che vede una rampa iniziale molto veloce (20K/min) e poi la stasi. L'idea concerne nel raggiungere la temperatura desiderata prima che si abbia una polimerizzazione sensibile ed usare l'inizio della stasi come estremo di integrazione.

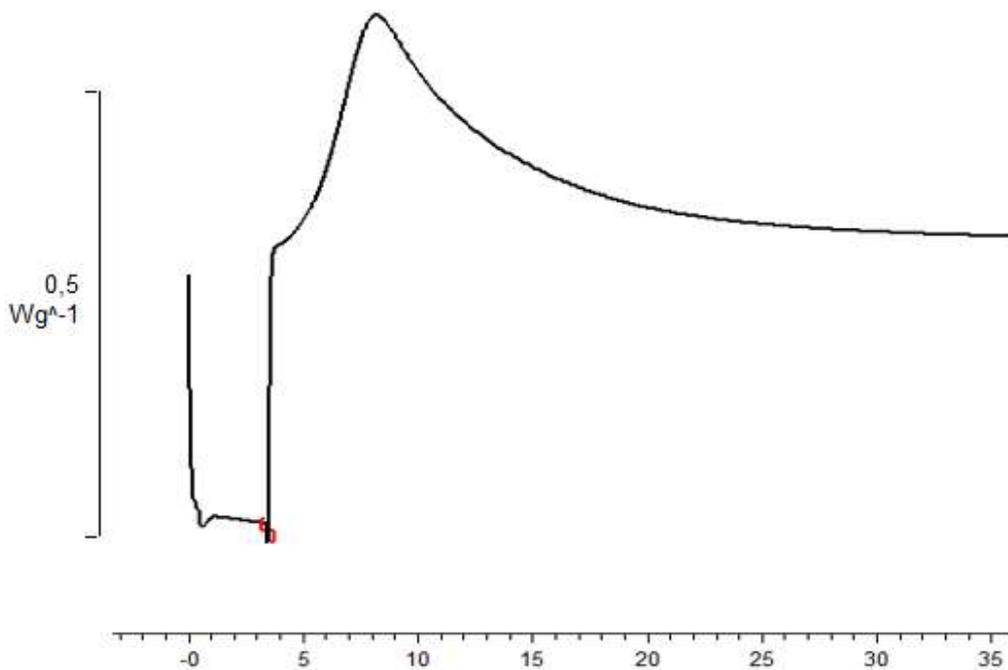


Figura 28, Grafico grezzo del flusso di calore specifico in uscita della DSC. Rampa veloce a 20K/min seguita da stasi a 135°C. Sulle ascisse il tempo in minuti, sulle ordinate il flusso di calore specifico.

L'inizio dell'onda esotermica non è orizzontale. Ciò comporta che nel calcolo dell'integrale si perde del calore sia sull'intervallo delle ascisse che delle ordinate (questo molto importante poiché si ripercuote per tutta la larghezza dell'integrale). Non è possibile quantificare numericamente il calore non calcolato data la mancanza di un valore di riferimento. Di conseguenza anche questo ciclo è considerato non attendibile per il mio lavoro. Ottimale sarebbe una rampa esponenziale della Temperatura così da evitare un repentino cambio del calore fornito una volta arrivati alla temperatura desiderata: un ciclo con un flusso di calore continuo restituirebbe un grafico senza disturbi. Il macchinario che è stato utilizzato in questo processo non è in grado di eseguire tale ciclo, sarà quindi un possibile sviluppo futuro quello di adottare un procedimento che preveda una rampa iniziale esponenziale. È stato deciso di continuare l'elaborato con dei cicli come calcolati inizialmente (2K/min di rampa e poi stasi) perché si avvicina maggiormente ad una simulazione pratica del ciclo di cura in autoclave. Il calcolo dell'integrale è eseguito con una baseline "integral tangential" e gli estremi di integrazione sono posti rispettivamente nei punti in cui la curva smette di essere orizzontale e dove torna orizzontale. Tali punti sono decisi soggettivamente dall'operatore ma è stato riscontrato che l'errore è mantenuto all'interno dell'1%.

## Risultati

Per comprendere quali valori siano accettabili e quali da scartare è stata calcolata sia la media che la deviazione standard. Per tutte e tre le variabili si ha un andamento asintotico, per questo motivo si è considerato un ciclo con una cura non ottimale esclusivamente quelli che risultano al di sotto della deviazione standard. Non è stato eseguito lo stesso ragionamento per eventuali valori che superino in positivo la deviazione standard. Nei grafici si ha in viola la media ed in verde lo scarto quadratico medio. In questo caso i dati sono espressi con il numero reale e non in percentuale poiché risultano di comprensione più rapida e chiara.

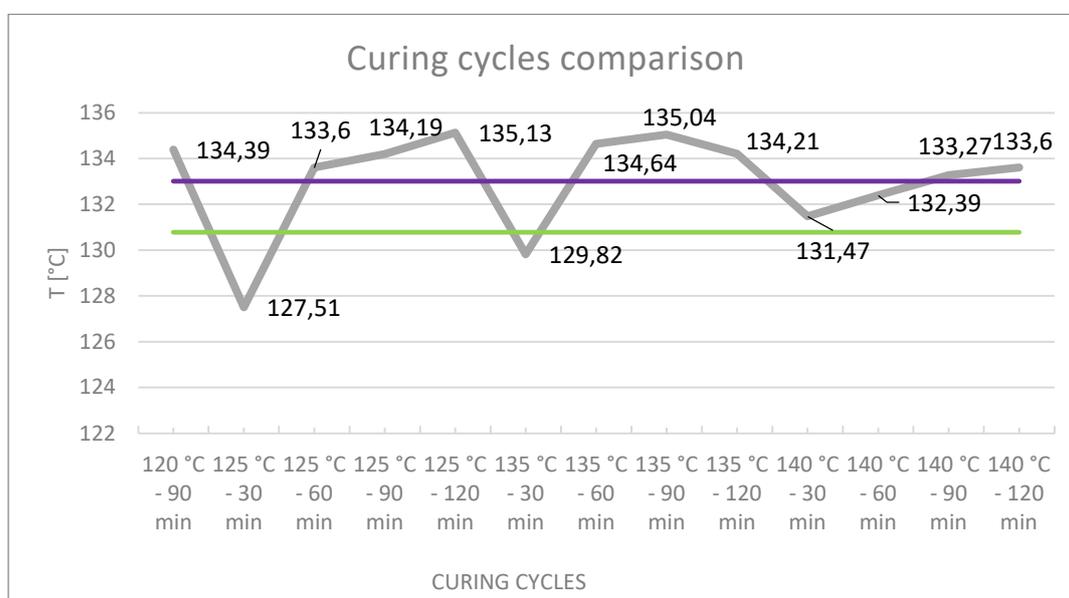


Figura 29, grafico dei risultati della Tg di tutte le prove eseguite. Media = 133,2. DEV STD = 2,24. Valore max= 135,13. Valore min = 127,51.

Dal precedente grafico si può evincere sin da subito, anche senza un'analisi approfondita, che la stasi di 30 minuti restituisce valori inferiori alla media. I dati verranno comunque analizzati in dettaglio nei capitoli successivi.



Figura 30, grafico dei risultati dell'esotermia specifica di tutte le prove eseguite. Media = 316,25. DEV STD=11,11. Valore max = 331,23. Valore min = 292,57.

Anche in questo caso da un'analisi veloce si rileva che la stasi a 30 minuti restituisce valori non ottimali, sinonimo di una cura incompleta della resina. Successive valutazioni verranno considerate più avanti.

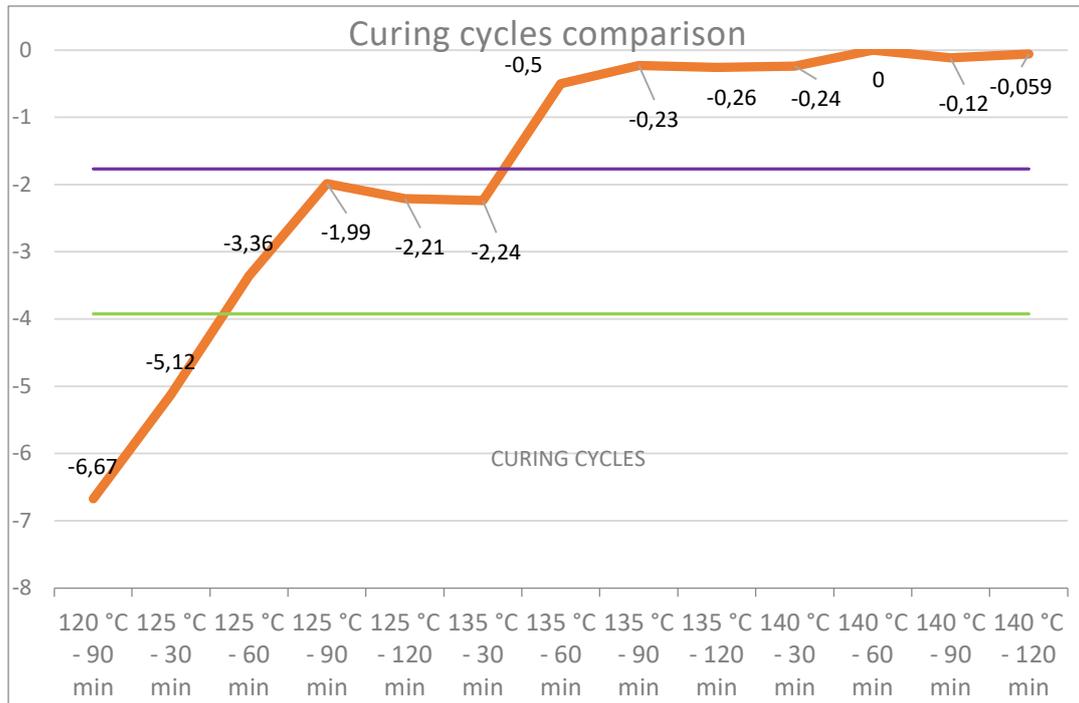


Figura 31, grafico dei risultati del rilassamento entalpico di tutte le prove eseguite.

Media = -1,77. DEV STD = 2,15. Valore max = 0. Valore min = -6,67.

Un'analisi rapida conferisce molta rilevanza alla temperatura. All'aumentare della temperatura cala il rilassamento entalpico. Il tempo non sembra avere un impatto altrettanto efficace nell'equilibrio molecolare. Le curve sono analizzate più approfonditamente dapprima mantenendo costante il tempo della stasi e variando la temperatura, successivamente le variabili sono invertite. In questo modo è isolato l'effetto delle une e delle altre. È importante mantenere in considerazione i valori di media e deviazione standard:

Tg [°C]

- media = 133,2
- deviazione standard: 2,24
- soglia = media – dev std = 130,78

Calore specifico rilasciato [J/K]

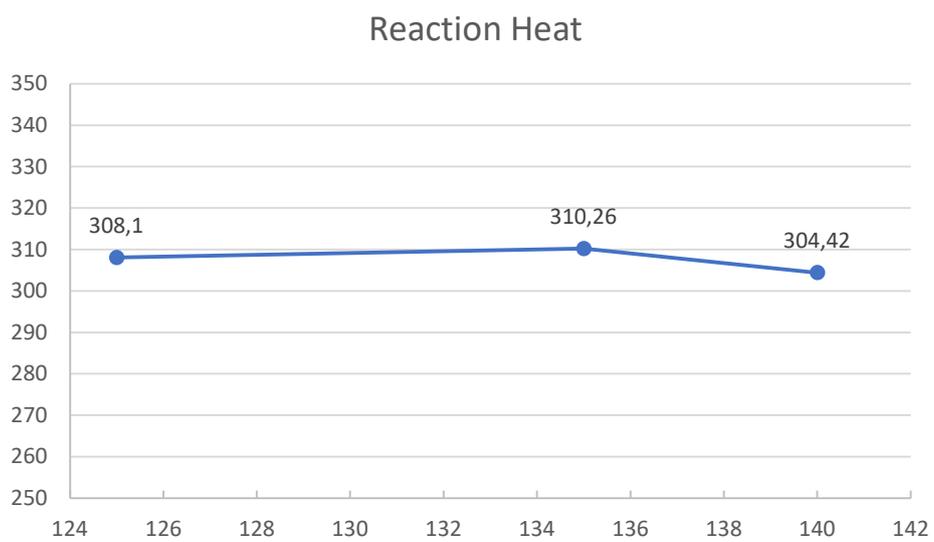
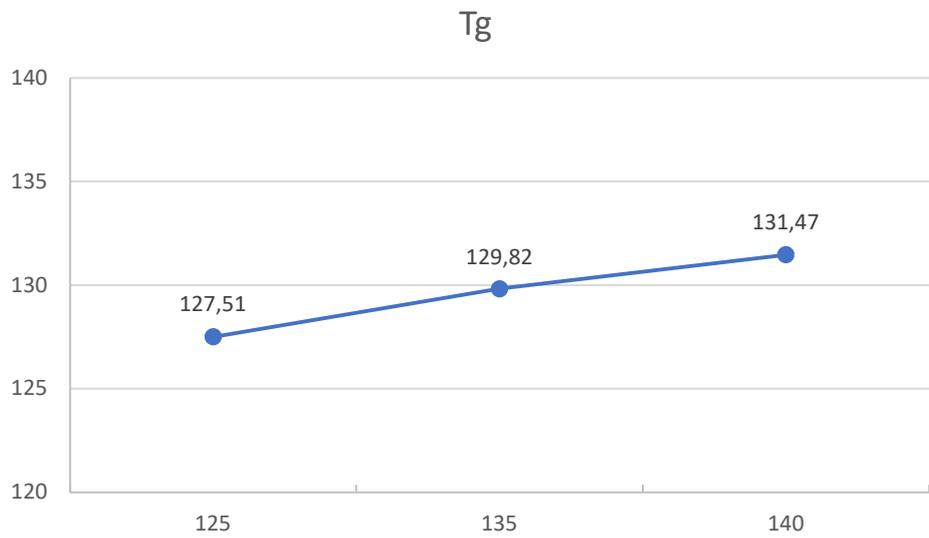
- media = 316,25
- deviazione standard = 11,11
- soglia = 305,14

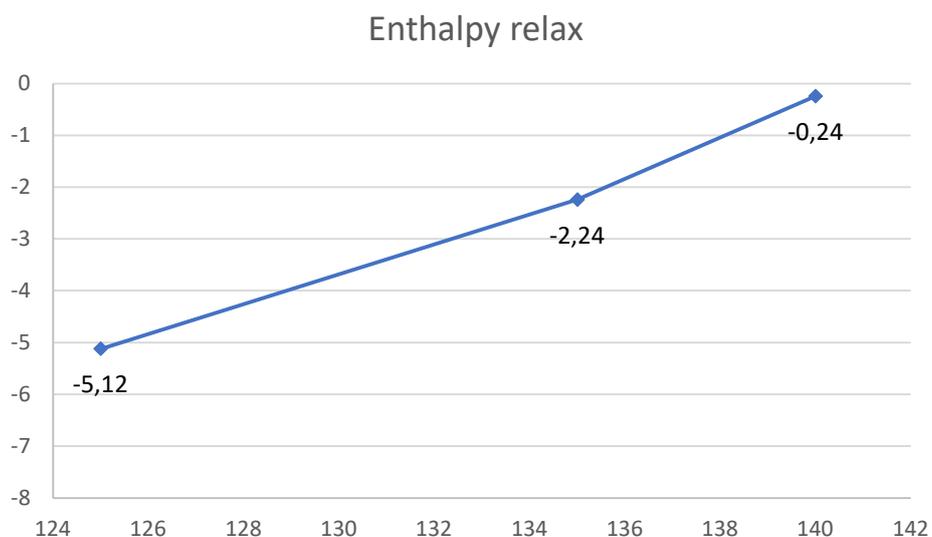
Relax entalpico

- media = -1,77
- deviazione standard = 2,15
- soglia = -3,92

## Tempo costante

30 minuti

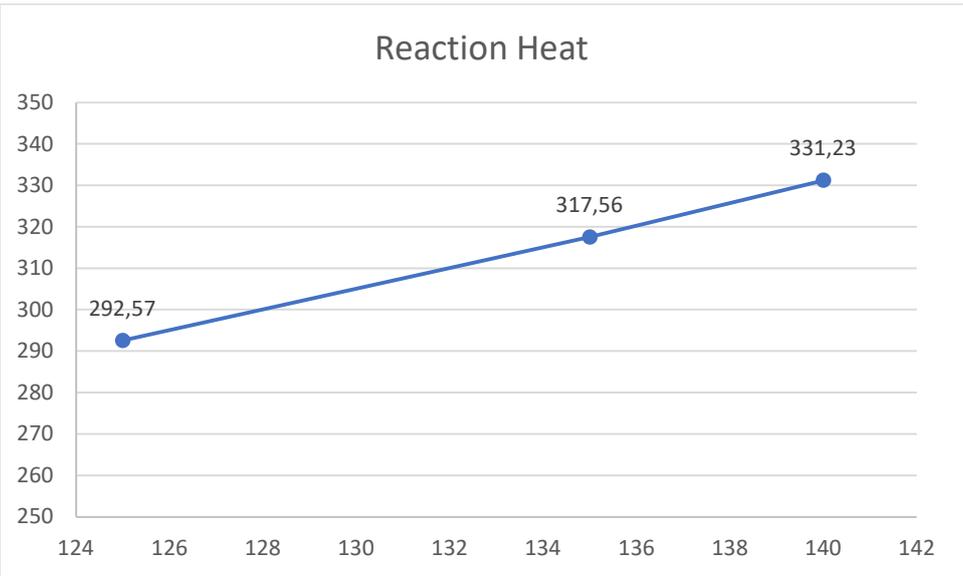
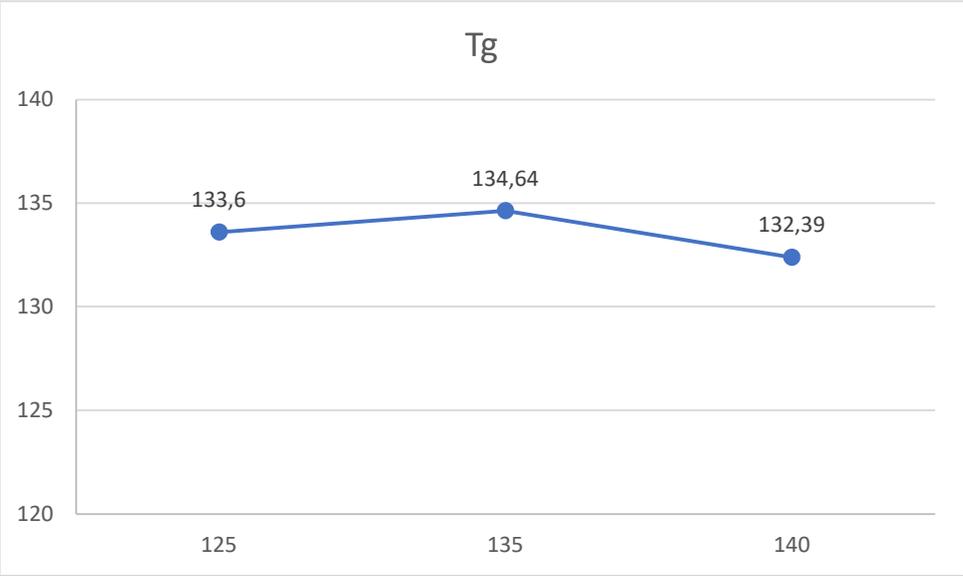


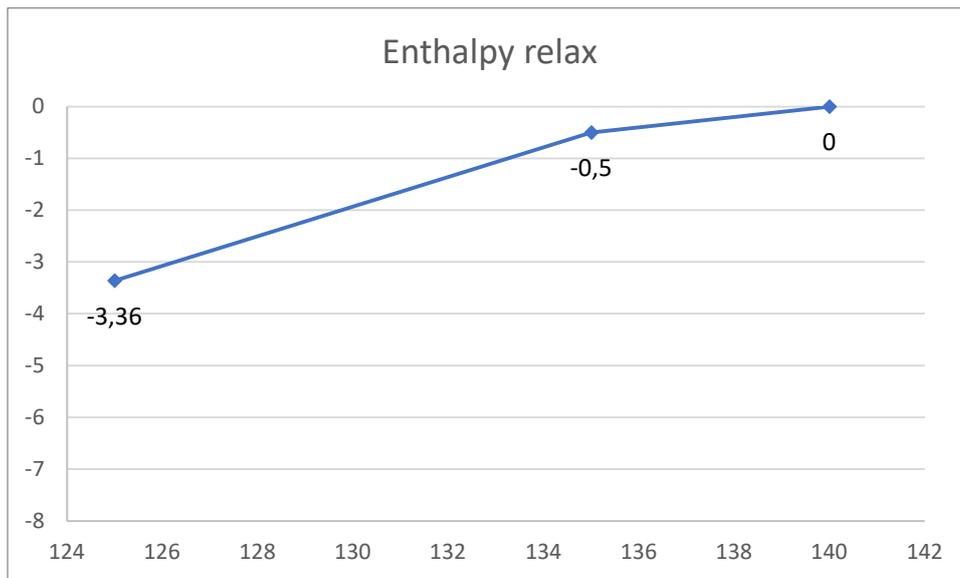


*Figura 32, grafici di Tg, calore specifico di esotermia e rilassamento entalpico per i cicli con stasi di 30 minuti*

Il calore di reazione è sempre sotto la media ed una volta supera la soglia della deviazione standard. Si può dedurre che 30 minuti non è un tempo utile ad una cura completa, di conseguenza i risultati ne sono influenzati. Ne consegue una Tg sempre sotto il valore di soglia, sintomo di prestazioni non ottimali, ciononostante si ha un aumento del valore all'incrementare della temperatura. Per quanto concerne il rilassamento entalpico invece si rileva un valore iniziale importante, ma l'innalzamento della temperatura fa diminuire in modo repentino questo valore

60 minuti

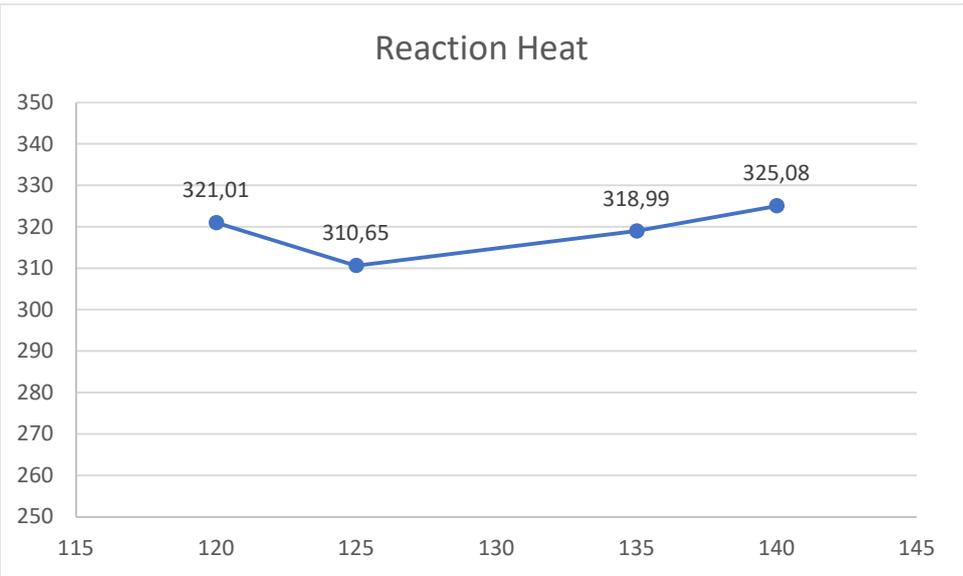
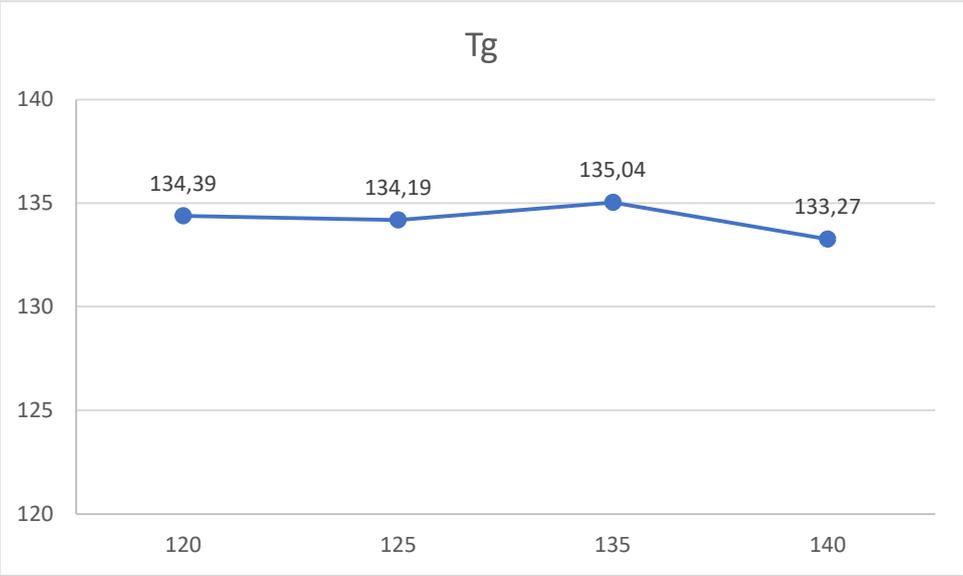


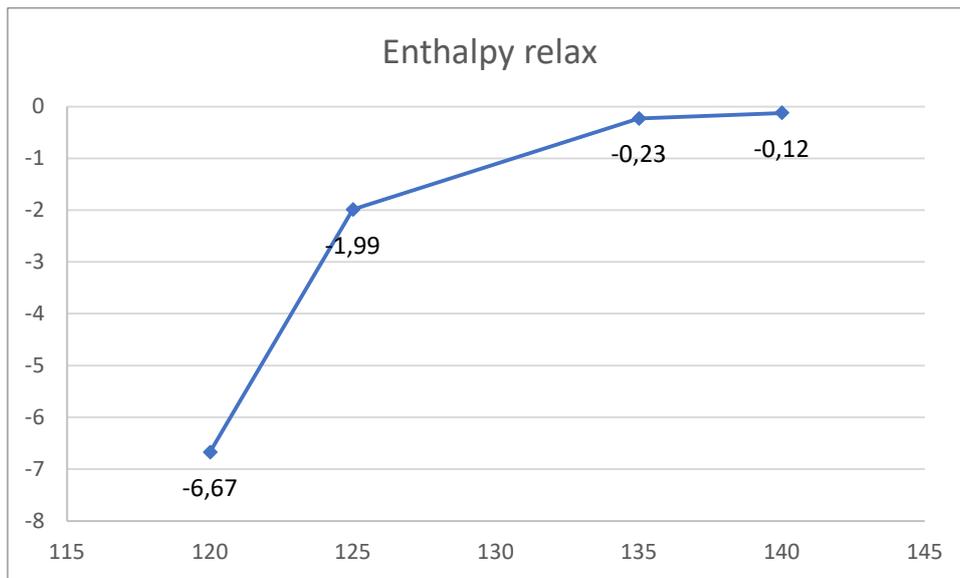


*Figura 33, grafici di Tg, calore specifico di esotermia e rilassamento entalpico per i cicli con stasi di 60 minuti. Sulle ascisse la temperatura di stasi, sulle ordinate Tg/calore di reazione/rilassamento entalpico.*

I valori di Tg variano poco e rimangono all'interno di un range ottimale, a differenza del calore specifico che vede un incremento importante al variare della temperatura. Più significativo è il comportamento per quanto riguarda il rilassamento entalpico: anche questa volta l'aumento della temperatura ne causa un calo importante passando da un valore inferiore alla media sino ad annullarsi completamente (situazione ideale)

90 minuti

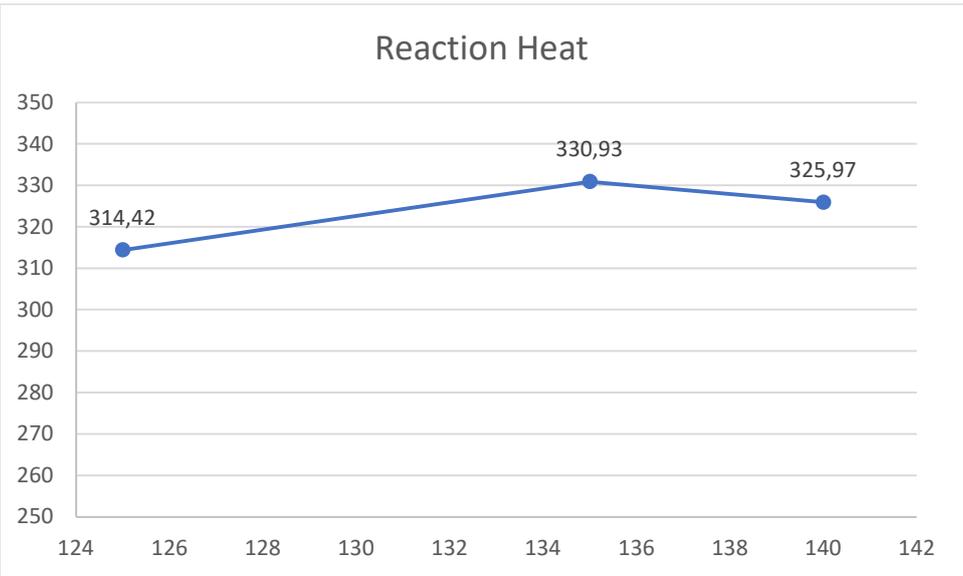
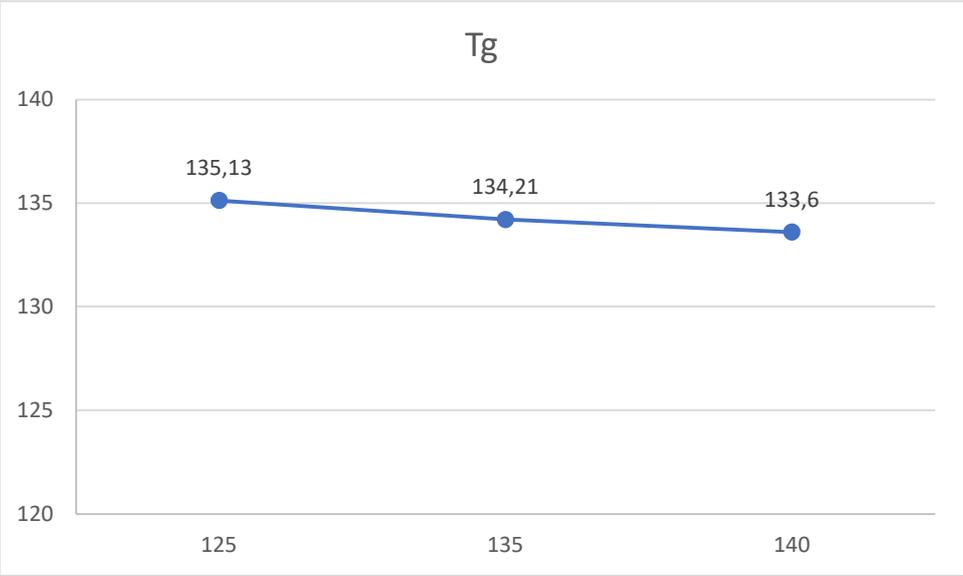


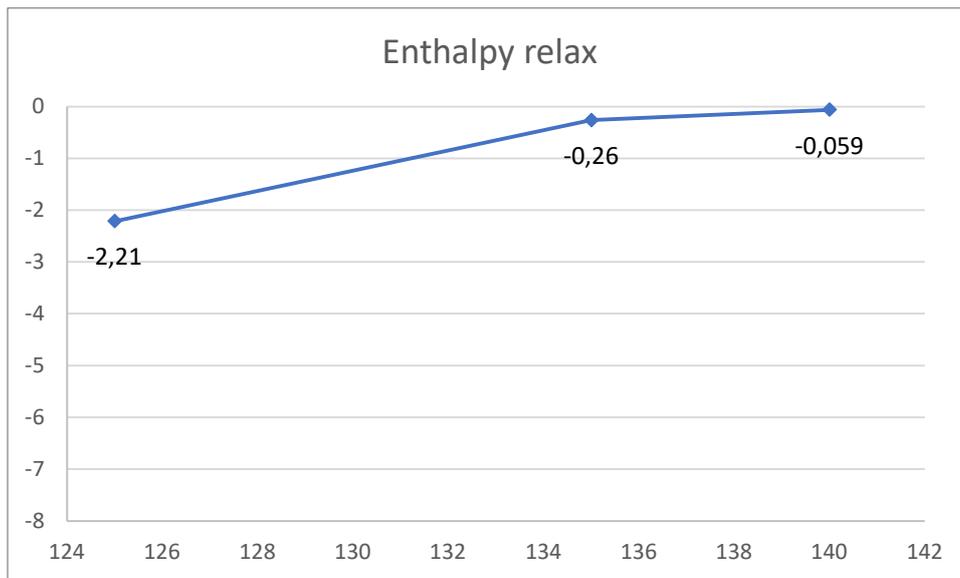


*Figura 34, grafici di Tg, calore specifico di esotermia e rilassamento entalpico per i cicli con stasi di 90 minuti. Sulle ascisse la temperatura di stasi, sulle ordinate Tg/calore di reazione/rilassamento entalpico.*

La temperatura di transizione restituisce valori ottimali per tutte le temperature, dimostrando di non avere un'influenza diretta con essa quanto probabilmente più con la completa cura della resina. A conferma si può notare che anche il calore rilasciato, per quanto variabile, supera sempre la media confermando una completa polimerizzazione. Il rilassamento entalpico offre un grafico interessante: alla temperatura più bassa (120°C) si ha il maggior rilassamento di tutti (-6,67). L'aumento della temperatura genera un calo inversamente esponenziale: inizialmente 5°C creano un abbassamento notevole (4,68), però il raggiungimento dello 0 avviene in modo asintotico.

120 minuti





*Figura 35, grafici di Tg, calore specifico di esotermia e rilassamento entalpico per i cicli con stasi di 120 minuti. Sulle ascisse la temperatura di stasi, sulle ordinate Tg/calore di reazione/rilassamento entalpico.*

120 minuti è la durata massima della stasi. Sia la temperatura di transizione che il calore specifico rilasciato presentano valori elevati, la loro variazione non è importante e rimane all'interno di un range ottimale. Anche in questo caso il rilassamento entalpico mostra un legame forte con la temperatura: 125°C restituisce un valore inferiore alla media. Invece 135°C e 140°C lo vedono ogni volta diminuire sino ad arrivare prossimo allo 0.

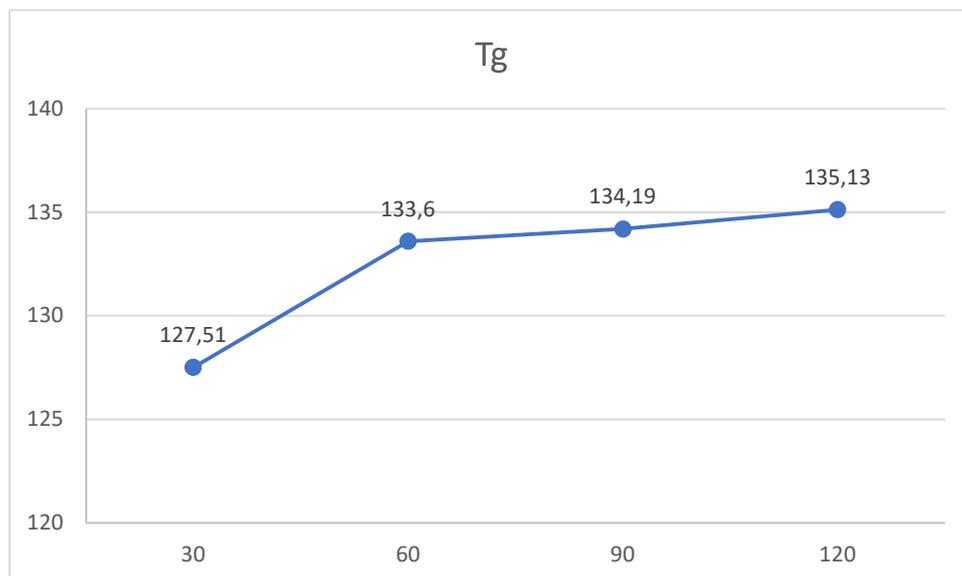
## Conclusioni

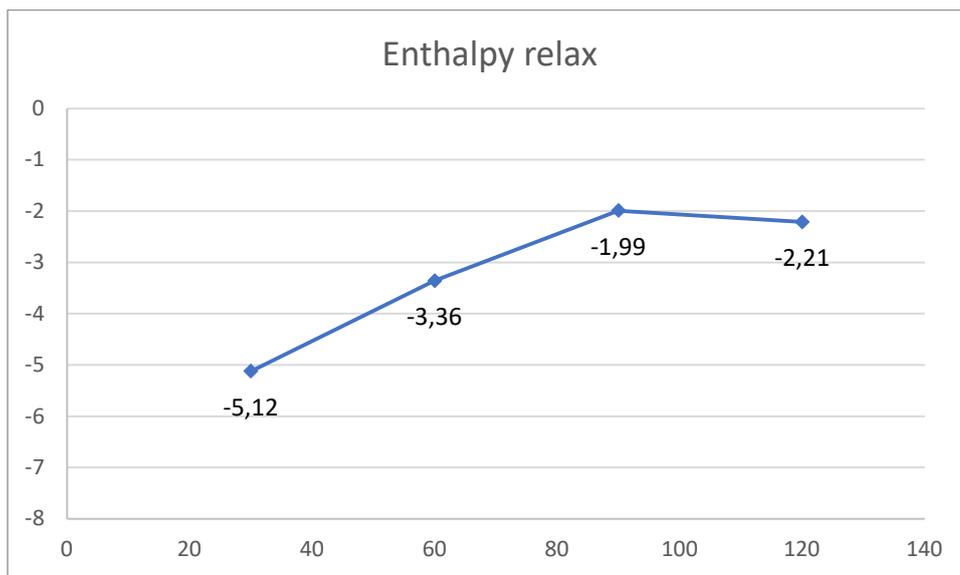
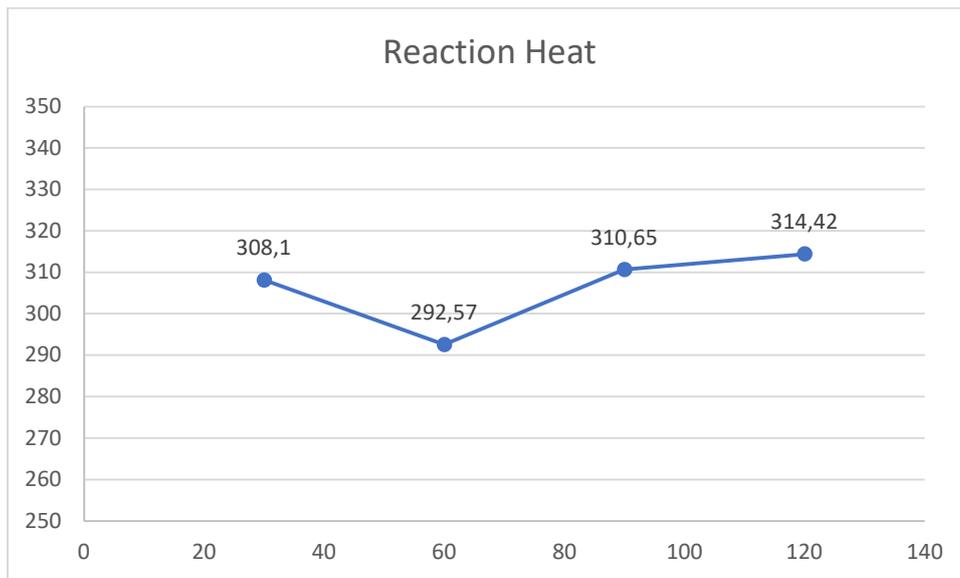
La temperatura di transizione non sembra avere un netto legame con la temperatura della stasi, probabilmente poiché è sempre stata sufficientemente elevata da permettere la cura della resina. Discorso diverso vale per il tempo poiché 30 minuti ed a volte anche 60 minuti non sono stati un tempo sufficiente per la cura completa del campione, di conseguenza la Tg è inferiore alla media e non si hanno le prestazioni ottimali. Ragionamento simmetrico vale per l'energia rilasciata confermando il suo legame con la polimerizzazione della resina. La temperatura non ha conferito variazioni importanti a parità di tempo della stasi, probabilmente perché sufficientemente elevata. 30 minuti non conferiscono valori ottimali, anche 60 minuti non garantisce la completa cura. 90 e 120 minuti restituiscono sempre valori che possono essere considerati buoni. Di conseguenza

il tempo ha avuto un impatto più importante e si deve curare o per almeno 60 minuti a temperatura elevata (135 o 140°C) oppure è necessario aumentare il tempo di stasi ad almeno 90 minuti. I precedenti risultati hanno dunque sempre soddisfatto le aspettative, seppur inferiori della media (questo è riscontrabile con i valori medi della concorrenza che variano tra 120 e 135°C). Il rilassamento entalpico è l'altro importante parametro di questo lavoro. Per questa variabile invece non è possibile effettuare un confronto con il mercato e quindi i valori ricavati sono di grande interesse per studi futuri. I valori mostrano che anche tempi di cura elevati possono generare un forte rilassamento entalpico: 90 minuti presenta il massimo (6,67) proprio in coincidenza con la temperatura minima (120 min). Invece la temperatura sembra avere un'influenza molto più importante in quanto ogni grafico vede contemporaneamente salire l'una e calare l'altro.

## Temperatura costante

125°C



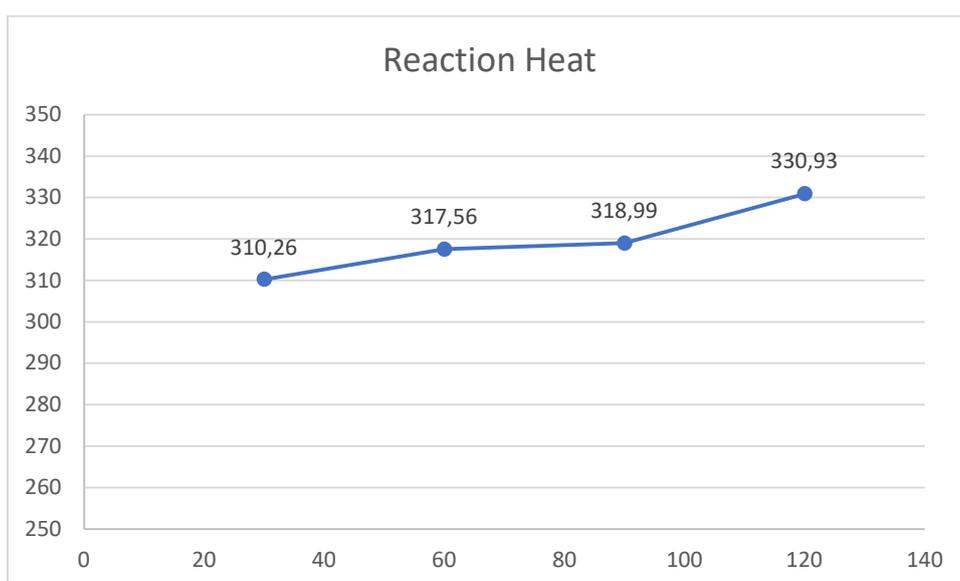
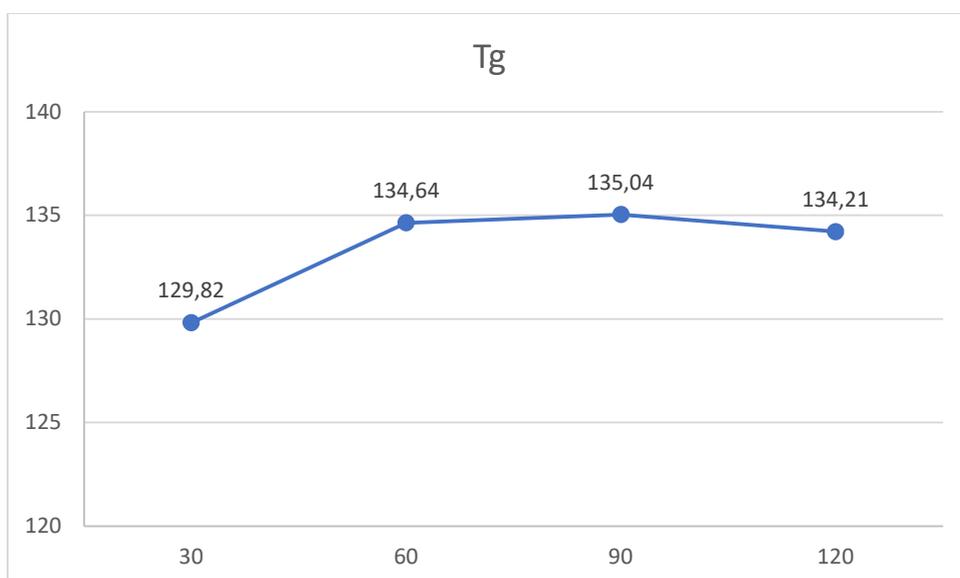


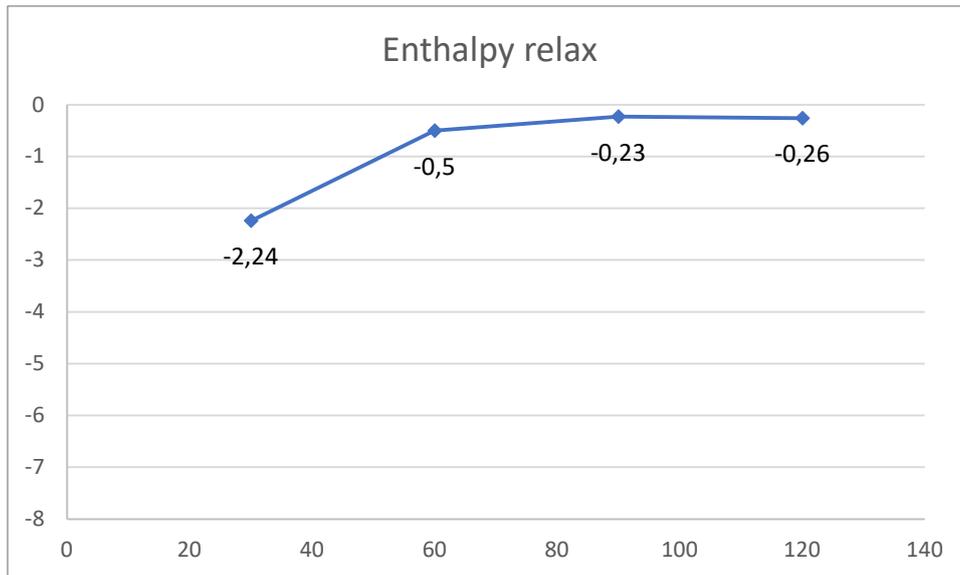
*Figura 36, grafici di Tg, calore specifico di esotermia e rilassamento entalpico per i cicli con stasi a 125°C. Sulle ascisse la temperatura di stasi, sulle ordinate Tg/calore di reazione/rilassamento entalpico.*

La temperatura di transizione sembra fortemente influenzata dal tempo e nonostante la temperatura bassa sale costantemente con il tempo sino a raggiungere valori di rilievo. Il calore specifico rilasciato dall'esotermia invece varia poco e rimane al di sotto della media anche per il tempo massimo. Questo mostra che la Tg non è collegata esclusivamente alla cura completa ma può essere soggetta anche ad altri fattori qui non considerati e che, per questioni di tempistiche, non possono essere soggetto di questo studio. Il rilassamento ha un

andamento opposto al tempo: all'aumentare del secondo il primo cala. Questo entra in contraddizione con le conclusioni del paragrafo precedente. Allo stesso tempo però si può notare che per quanto i valori migliorino non raggiungono mai numeri ideali né la media. È quindi naturale supporre che il tempo influisca anch'esso sul rilassamento entalpico ma in entità inferiori rispetto la temperatura.

135°C

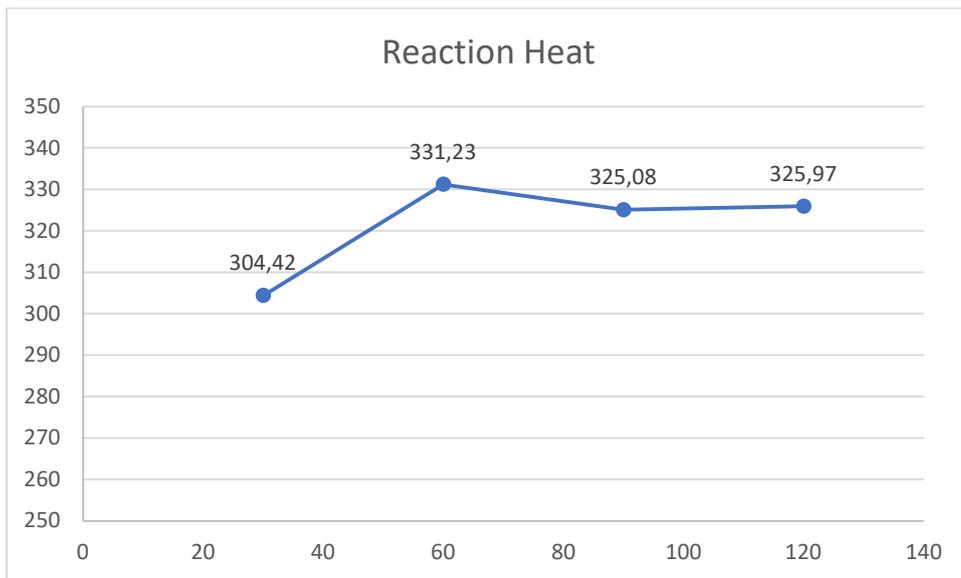
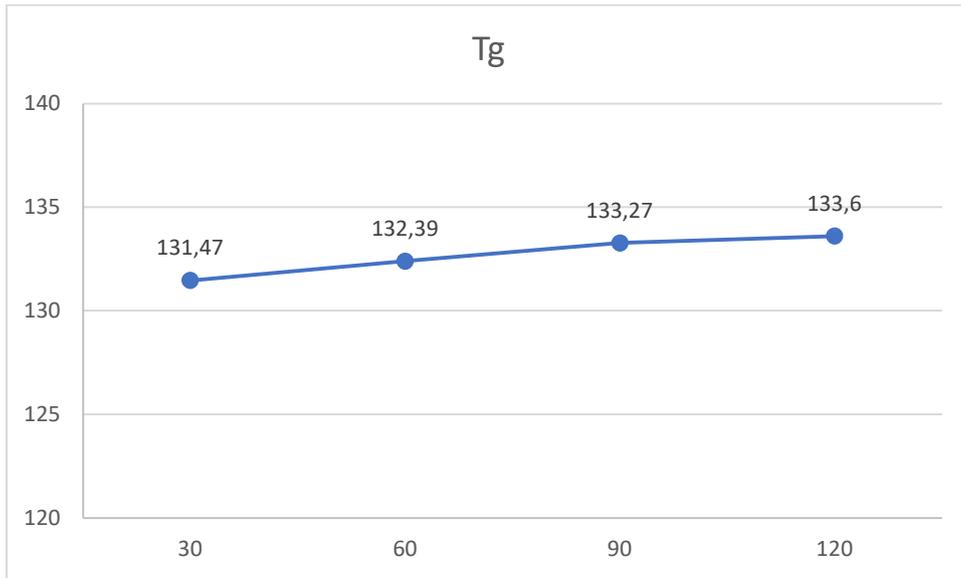


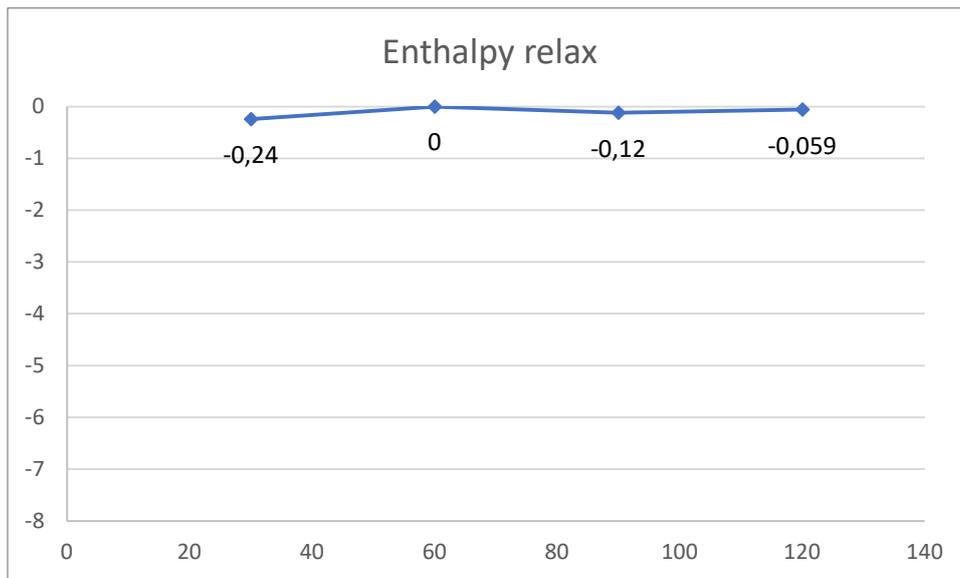


*Figura 37, grafici di Tg, calore specifico di esotermia e rilassamento entalpico per i cicli con stasi a 135°C. Sulle ascisse la temperatura di stasi, sulle ordinate Tg/calore di reazione/rilassamento entalpico.*

Questi grafici mostrano risultati più prevedibili. Escludendo la stasi di 30 minuti che probabilmente non ha avuto una cura completa, gli altri hanno una Tg elevata come atteso da una cura a 135°C. Il calore specifico emesso cresce con la temperatura e raggiunge valori tra i più elevati, sintomo di una cura completa della resina. Il rilassamento entalpico parte da un valore sotto la media per la cura a 30 minuti per poi salire subito a numeri prossimi allo 0. Il tempo sembra influenzare questa variabile ma non in modo particolarmente importante.

140°C





*Figura 38, grafici di Tg, calore specifico di esotermia e rilassamento entalpico per i cicli con stasi a 140°C. Sulle ascisse la temperatura di stasi, sulle ordinate Tg/calore di reazione/rilassamento entalpico.*

140°C è la temperatura massima a cui sono state eseguite le mie stasi per la cura, mi aspetto i valori migliori. La Tg ha sempre valori elevati anche se non dei maggiori. Il suo andamento di incremento con la temperatura è molto leggero e quindi non rilevante. Per quanto concerne il calore specifico rilasciato si ha che la prova con 30 minuti di stasi ha un risultato inferiore alla media, le altre presentano tutte valori elevati. Se ne ricava che 30 minuti non sono sufficienti per una cura completa. Superare i 60 minuti non sembra avere risultati proficui in quanto la cura è già completa per tempi inferiori. Il rilassamento entalpico ha solo valori prossimi allo 0, anche per la prova con stasi di 30 minuti che sembra avere una polimerizzazione incompleta. Questo conferma l'ipotesi che la cura ed il tempo di stasi hanno un'influenza minore rispetto alla temperatura a cui avviene la reazione.

## Conclusioni

La temperatura di transizione raggiunge valori elevati anche per 125°C mentre per 30 minuti restituisce sempre il valore più basso. Questo conferma la supposizione precedente: la Tg è principalmente legata alla cura completa più che a come essa avviene, si può variare parametri di temperatura e tempo ed ottenere ugualmente una Tg elevata se la cura che ne deriva è completa (si possono avere delle

variazioni ma rimangono contenute). L'andamento generale per quanto concerne l'energia rilasciata durante la polimerizzazione vede il valore salire con la temperatura (sinonimo che un maggiore movimento delle molecole aiuta ad avere una reazione più completa) ma non in modo proporzionale. Sono quindi confermate le conclusioni tratte nella precedente sezione. Il legame tra rilassamento entalpico e temperatura è anche qui molto importante. Ogni aumento della temperatura comporta un incremento netto dei valori. Le prove a 135°C restituiscono valori considerati sufficientemente piccoli seppur il fenomeno è ancora presente. I test a 140°C annullano del tutto o quasi il fenomeno. Il tempo non ha un impatto altrettanto efficace ma ha comunque un legame. I grafici a 125 e 135°C confermano un calo del rilassamento entalpico all'aumentare del tempo della stasi, ma da solo non è sufficiente ad annullarlo. Risulta che è di fondamentale importanza eseguire dei cicli di cura con stasi ad almeno 135°C per diminuire o quasi annullare il rilassamento entalpico. Il tempo di cura deve essere di almeno 60 minuti per avere una cura completa ed ottenere come risultato una Tg ottimale.

## 4. Reologia

Lo studio della reologia della resina è fondamentale poiché restituisce informazioni molto utili sia per il processo di impregnazione sia per il ciclo di cura sia sulla qualità della resina prodotta. La prova che è stata eseguita è uno standard sweep di temperatura (T-sweep) con crescita "K/min" così da simulare un comune ciclo in autoclave con estremi 60 e 140°C. Sono misurati dallo strumento lo storage modulus ed il loss modulus (rispettivamente  $G'$  e  $G''$ ) ed automaticamente calcolata la viscosità complessa ( $\eta^*$ ). I primi determinano il gel time della resina, la seconda dà un valore reale della viscosità della resina e quindi della sua lavorabilità. Le 3 variabili presentano degli andamenti qualitativamente molto simili: i valori si abbassano all'aumentare della temperatura sino all'inizio della cura, momento in cui tutti inizieranno a salire repentinamente.  $G'$  (che fino a quel momento è supposto inferiore a  $G''$ ) salirà più velocemente superando in valore  $G''$  e determinando in quel l'istante il gel time.

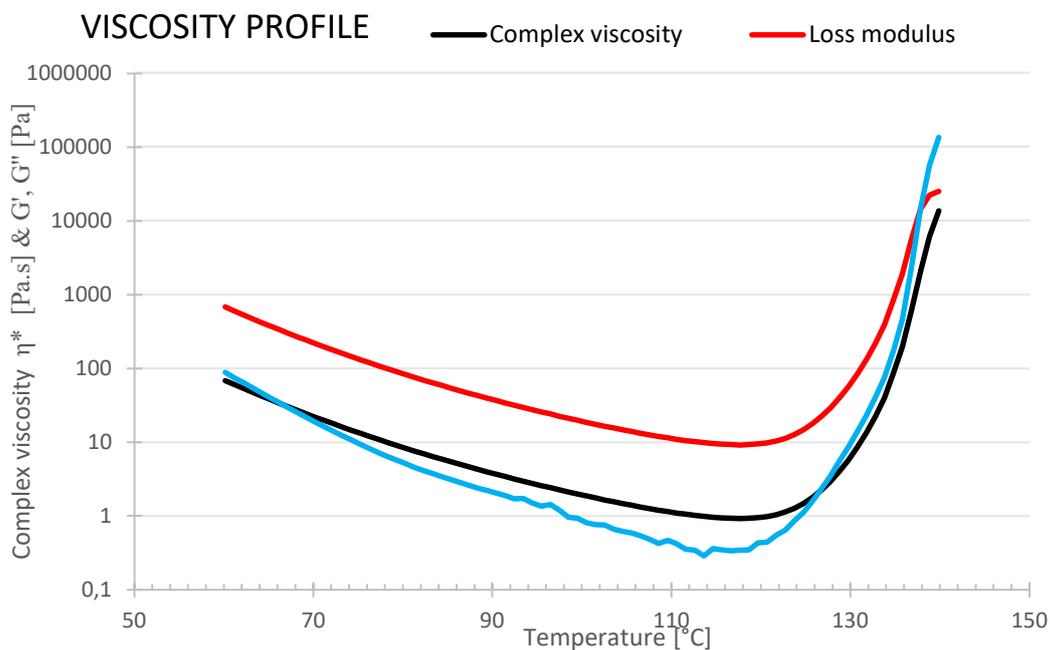


Figura 39, grafico grezzo in uscita dal Reometro del profilo di viscosità della resina. Sulle ascisse la temperatura con incremento lineare, nelle ordinate la viscosità complessa [Pa\*s] ed i Loss e Storage modulus [Pa] con andamento logaritmico.

Da confronti coi competitors è risultato che resine simili alla mia hanno generalmente una viscosità minima (a parità di velocità di incremento della temperatura) con valori compresi tra 0,2 e 10 Pa\*s in un intervallo compreso tra 90 e 120°C. Il minimo della mia resina corrisponde a 0,96 Pa ed è ottenuto a 117°C, quindi rientra nel range accettabile stabilito dal mercato, seppur vicino al limite. L'andamento rispetta le aspettative e si ha un repentino incremento dei valori a seguito dei 120°C. Il gel time è raggiunto a 137,9°C. I competitors hanno valori che rientrano tra i 120 ed i 140°C quindi anche questo aspetto rientra nel range accettabile. Il precedente grafico è anche usato per leggere le temperature ottimali di lavorazione della matrice sia in fase di filmatura che di impregnazione. I valori sono estrapolati e successivamente usati come punto di partenza per test successivi necessari al reparto della produzione.

## 5.1 Tack della resina

Nella formulazione utilizzata è previsto un componente apposito per aggiungere questa caratteristica alla resina. È oggetto di studio come cambia questa proprietà al diminuire della componente (caratteristica necessaria per avere un confronto e quindi la validità del metodo in DSC). Sono state create tre ricette:

- 100% del componente (test reference)
- 50%
- 0%

L'analisi manuale ha conferito una tack leggermente eccessiva per la formulazione di riferimento. La seconda ha un valore sensibilmente inferiore, tuttavia può essere buona per componenti dalla forma semplice. È ipotizzabile che la soluzione migliore sia nel mezzo delle due prove precedenti. La terza ha una tack troppo bassa e non permette una laminazione di successo. È quindi da scartare. Il processo eseguito prevede una stasi a  $-20^{\circ}\text{C}$  per uniformare la temperatura e far fronte alle inerzie termiche di resina, crogiolo e camera (è importante partire da temperature distanti alla temperatura di transizione così da avere una visualizzazione chiara), successivamente un riscaldamento a  $10\text{ K/min}$ .

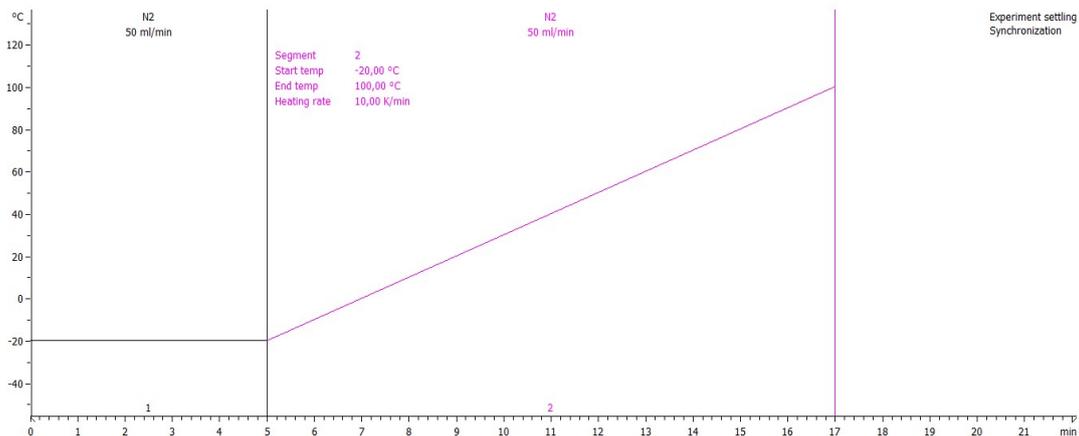


Figura 40, metodo inserito in DSC per la prova di Tack

Il risultato è una curva in cui i primi 5 minuti sono non rilevanti, a seguire si esegue una rampa in cui è previsto un flesso:

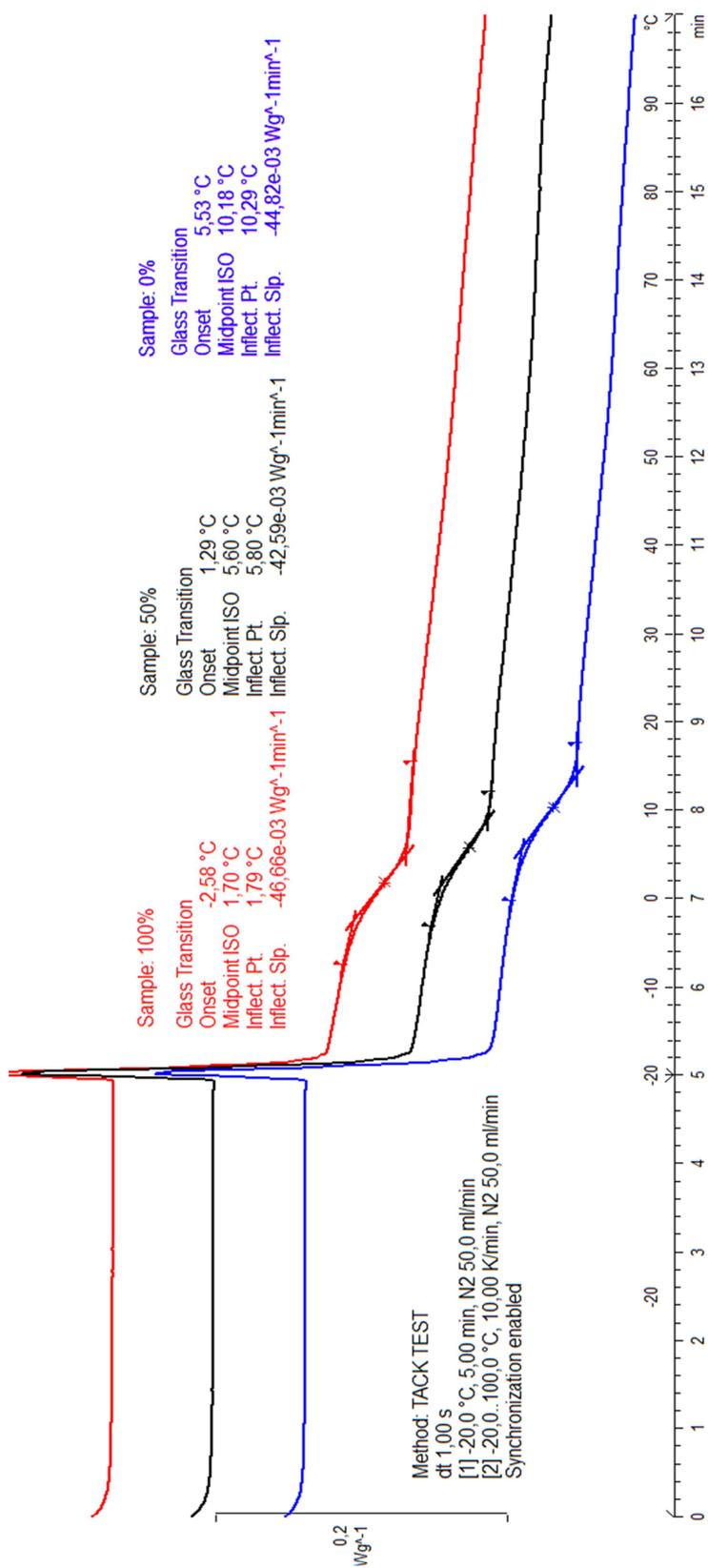


Figura 41, confronto del grafico in uscita dalla DSC per le tre formulazioni: 100% in rosso in alto, 50% in nero nel mezzo, 0% in blu in basso

I risultati della Tg del fresco calcolati tramite la DSC sono:

- 100% del componente → 1,70°C
- 50% → 5,60°C
- 0% → 10,18°C

## Conclusioni

I risultati concordano con le aspettative. La formulazione con il 100% del componente ha una tack molto elevata ed una Tg del fresco ben al di sotto dei 5°C (-3,3°C). La seconda ha una tack di poco inferiore alle necessità ed una Tg del fresco appena superiore (+0,6°C) ai 5°C. La terza non è laminabile e ciò è riscontrabile anche da una Tg del fresco ben superiore alla soglia (+5,18°C). La conclusione è che il limite dei 5°C sembra essere molto importante e può essere utilizzato come parametro iniziale per stabilire la conformità di una resina da prepreg. Tuttavia, le prove sono poche per poter trovare una regola assoluta ed una conferma della sua affidabilità. Inoltre, è lasciato al test manuale la parola ultima sulla qualità del prepreg, questo processo deve rimanere esclusivamente di supporto. È ipotizzabile un futuro sviluppo con ulteriori prove per confermare l'attendibilità del test e la creazione di una matrice con parti comprese tra il 50 ed il 100% del componente per il raggiungimento di una tack ottimale.

## 5.2 Tack Life

Sono state condotte 4 prove nell'arco di un mese per verificarne l'andamento nel corso del tempo (una ogni 10 giorni). I test sono stati eseguiti in DSC con lo stesso metodo precedentemente utilizzato per il calcolo della tack: Tg del fresco in una dinamica da -20°C a salire con una velocità di 10K/min. La formulazione di riferimento è con il 100% del componente apposito per la tack, ovvero la stessa che è stata utilizzata come fulcro del mio lavoro, non sono state apportate modifiche.

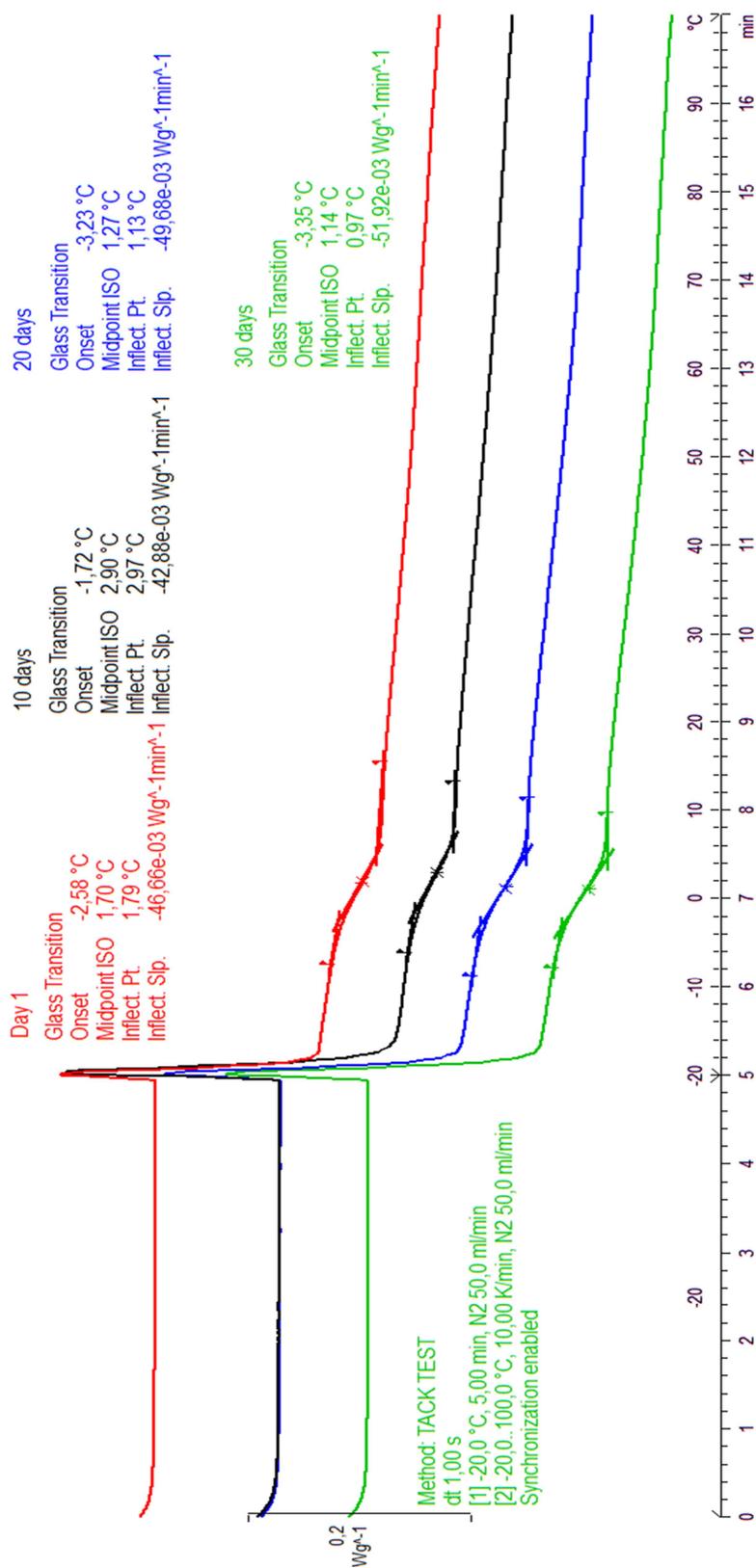


Figura 42, confronti risultati ottenuti da DSC per la Tg del fresco dei campioni. In ordine dal primo in alto il test eseguito il giorno di impregnazione, 10, 20 e 30 giorni dopo.

In questo caso i risultati non concordano con le previsioni. La Tg del fresco calcolata è:

- 1° giorno: 1,70°C
- 10° giorno: 2,90°C
- 20° giorno: 1,27°C
- 30° giorno: 1,14°C

## Conclusioni

Il comportamento è atipico ed irregolare. Dopo 10 giorni, la Tg del fresco inizia a salire come supposto. L'incremento è di +1,2°C. Il test manuale, che rimane il riferimento ultimo ed inconfutabile, conferma un leggero calo della tack. Le due prove successive riscontrano un calo della temperatura rispettivamente di -0,43°C e -0,57°C. La prova manuale restituisce un calo sensibile della tack, essa rimane buona dopo 20 giorni ma diventa scarsa al raggiungimento del 30° giorno. Questa discrepanza genera inattendibilità sul metodo in questione. È necessario eseguire altre analisi per confermare la tesi. Per quanto concerne la Tack life della matrice in analisi essa è assumibile di un mese (30gg).

## 6. Aggiunta di nano-cariche

Gli studi sono stati effettuati su campioni di sola resina, non è stato quindi preso in considerazione l'influenza dovuta alle fibre di carbonio. Sono stati aggiunti 0,5% in peso di MWCNT e si calcola come ciò influisce sulla conducibilità termica della resina. La formula utilizzata per il calcolo della conducibilità termica è la seguente:

$$C = \text{diffusività termica} * C_p * \rho = \left[ \frac{\text{mm}^2}{\text{s}} * \frac{\text{J}}{\text{K} * \text{g}} * \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] = \left[ \frac{\text{W}}{\text{m} * \text{K}} \right]$$

C = conducibilità termica

C<sub>p</sub> = calore specifico a Pressione costante

ρ = densità della resina

Il calcolo della diffusività termica non è di facile attuazione e l'azienda non dispone di strumentazioni adatte. Più semplice è il calcolo del calore specifico. Esso ha un andamento direttamente proporzionale con la C e quindi è auspicabile che un aumento dell'uno comporti un incremento anche della seconda. È stato deciso di spostare il fulcro sul calcolo del C<sub>p</sub>, sarà poi uno sviluppo futuro esterno a questo lavoro quello di calcolare la variazione della densità e della diffusività. La formula utilizzata per il calcolo del calore specifico è la seguente:

$$C_p = \frac{HF}{\left(\frac{dT}{dt}\right) m} = \left[ \frac{\text{W}}{\left(\frac{\text{K}}{\text{sec}}\right) * \text{g}} \right] = \left[ \frac{\text{J}}{\text{K} * \text{g}} \right]$$

HF = Heat flow = flusso di calore della DSC

dT/dt = derivata della temperatura nel tempo

m = massa del campione

Hf è un dato grezzo in uscita della DSC. La temperatura cresce in modo costante nel tempo di conseguenza la derivata è approssimabile alla differenza di temperatura diviso l'intervallo di tempo. Inoltre, essendo costante, è identico per l'intero tratto alla velocità della rampa scelta di incremento della temperatura. La massa del campione è pesata prima di essere inserito nel macchinario. Sono stati presi in considerazione due diversi metodi di calcolo del Cp tramite DSC: diretto e TOPEM.

## Metodo diretto

Per uno studio completo è stata analizzata una gamma di temperatura che comprende l'intero range di utilizzo della matrice: 25-120°C. Le matrici usate sono quella standard ed una seconda con inclusi uno 0,5% in peso di MWCNT. Sono state seguite le indicazioni suggerite direttamente dalla Mettler Toledo.

- Stasi di 5 minuti alla temperatura di partenza (necessaria a vincere le inerzie termiche)
- Rampa di incremento della temperatura da 25 a 120°C a 10 K/min
- Stasi di 5 minuti alla temperatura finale

L'unica parte dell'esperimento da cui estrapolare i dati è da 30 a 115°C ovvero il segmento di incremento della temperatura esclusi i primi ed ultimi 5 °C (così da escludere eventuali disuniformità o disturbi agli estremi della misura). Il procedimento prevede inizialmente di eseguire lo stesso test ad un crogiolo vuoto definito "blank curve". Esso misura il calore necessario a scaldare il solo crogiolo. Verrà poi sottratto dalla misura finale eliminando la sua inerzia termica dall'analisi migliorandone l'accuratezza. Ciò è calcolato in automatico dalla DSC.

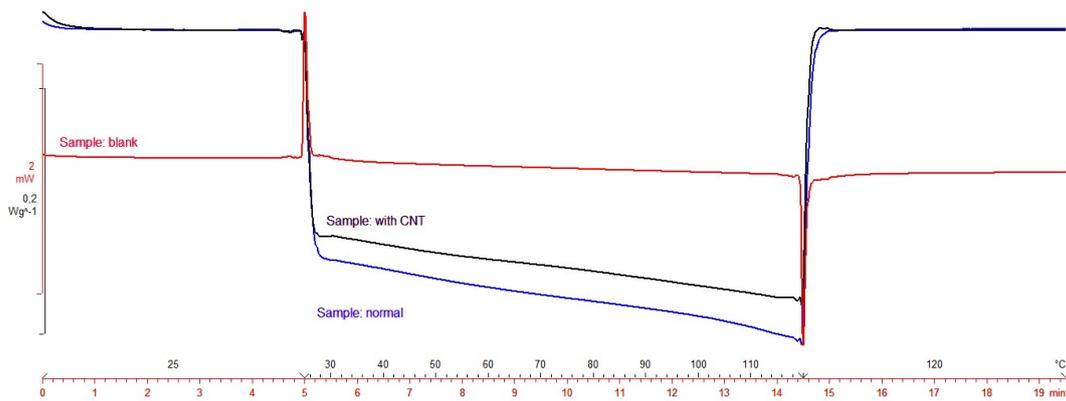


Figura 43, grafico grezzo in uscita da DSC. In rosso la Blank curve. In Blu la matrice senza CNT. In blu la matrice con lo 0,5% in peso di CNT.

I dati sono stati estrapolati ed inseriti in un grafico Excel per una analisi più immediata.

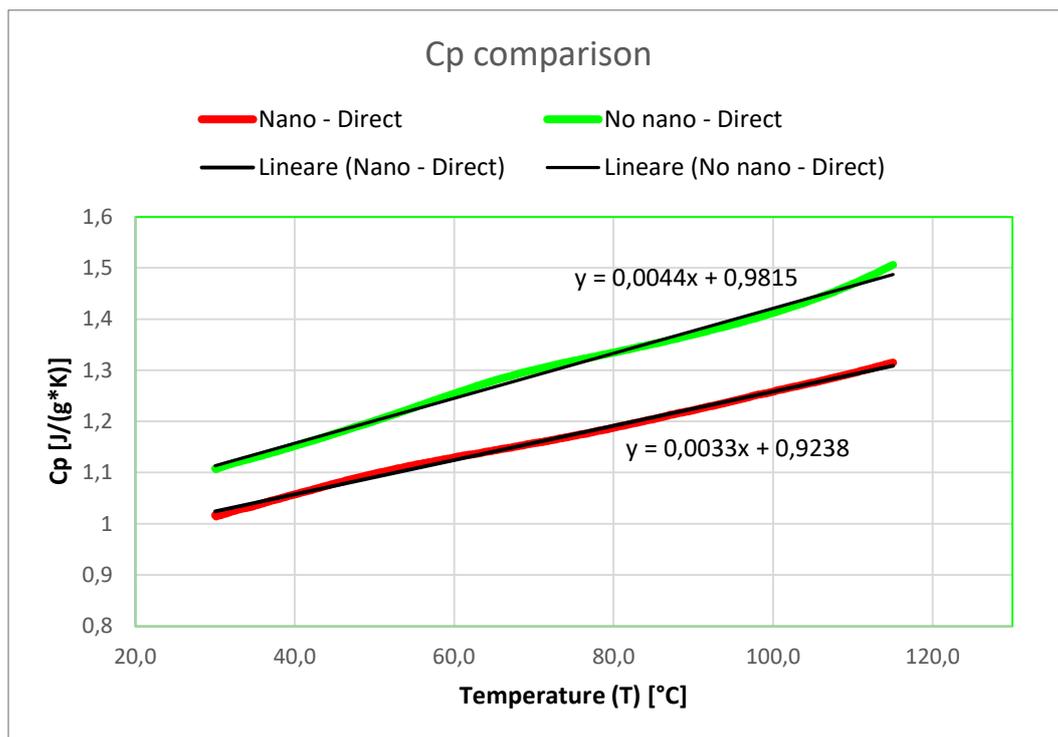


Figura 44, dati utili estrapolati e inseriti in Excel (30-115°C). Aggiunta delle linee di tendenza lineari e della loro equazione.

La matrice senza nanotubi ha un andamento approssimabile ad un incremento lineare con valori estremi che vanno da 1,11 ad 1,51. La loro media nell'intervallo considerato è 1,31 J/(g\*K). La resina con i CNT ha anch'essa un andamento

approssimabile ad un incremento lineare con valori estremi che sono 1,02 e 1,31. Il loro valore medio è 1,17 J/(g\*K). I dati mostrano un'evidente differenza tra la matrice con i nanotubi e la matrice che non li ha. I CNT conferiscono un calo iniziale dell'8% (rispettivamente 1,11 e 1,02 per la ricetta senza CNT e quella con) che aumenta sino al 13% alla fine (rispettivamente 1,51 e 1,31 per la ricetta senza CNT e quella con). Le equazioni delle linee di tendenza mostrano che all'aumentare della temperatura questa differenza è destinata ad incrementare.

## TOPEM

Questo metodo DSC a modulazione di temperatura (TMDSC) consente di separare i processi dipendenti dalla temperatura e dal tempo. Il principio di base di **TOPEM**<sup>®</sup> consiste nel sovrapporre isoterme o rampe di temperatura con una serie temporale di impulsi di temperatura stocastica (random) di diversa durata ([www.mt.com](http://www.mt.com)). Il Cp quasi statico viene separato dagli effetti reversibili. È possibile calcolare la dipendenza dalla frequenza del Cp. Questo metodo è più lento del precedente ma assicura una precisione maggiore. Il programma dello strumento fornisce in automatico il calcolo del Cp. Il risultato sono due grafici differenti (flusso specifico del calore e Cp) ma sovrapposti. Il flusso del calore non fornisce elementi di facile analisi quindi sono stati persi in considerazione esclusivamente i dati del Cp calcolati dalla DSC.

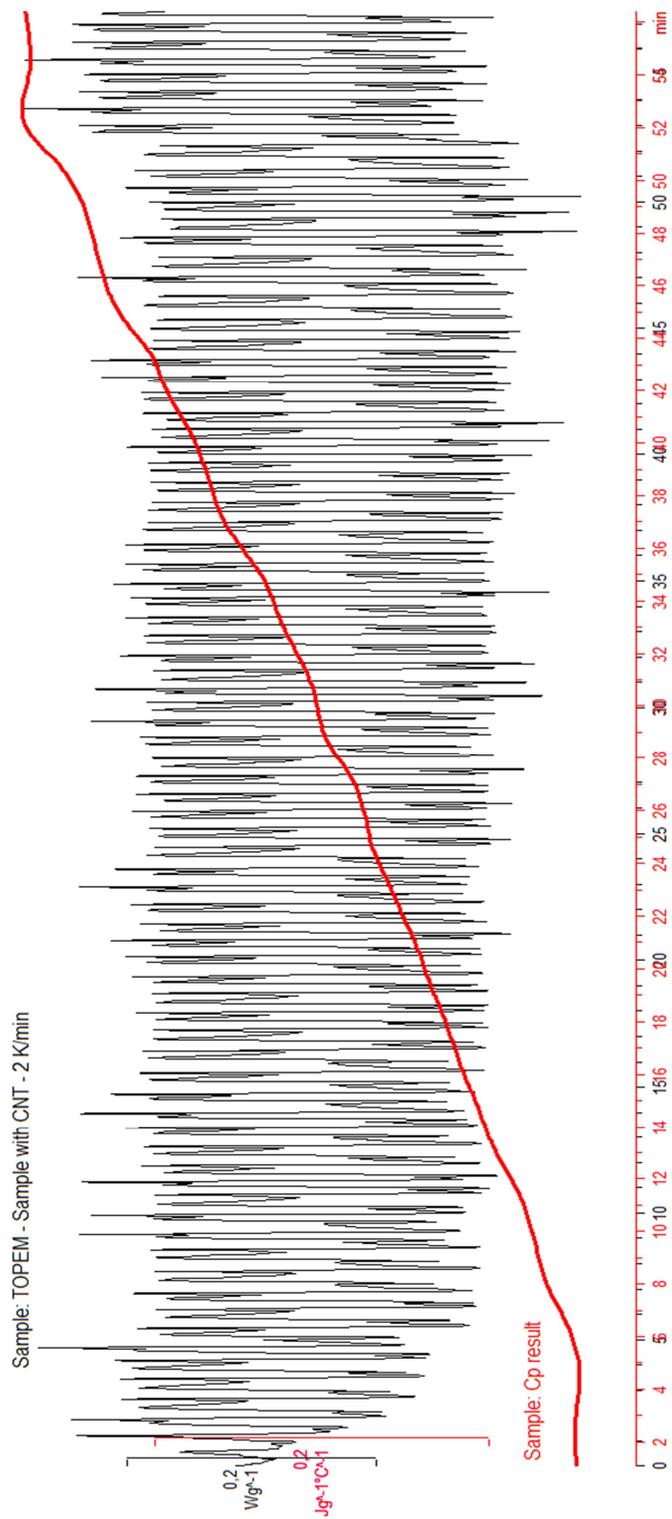


Figura 45, Grafici grezzi in uscita da DSC. In nero la curva del flusso di calore. In rosso la curva del Cp calcolato dallo strumento.

Sono stati estrapolati i valori del Cp ed inseriti in un grafico Excel così da confrontarli con il metodo diretto. Anche in questo caso sono stati esclusi i primi ed ultimi 5°C per una maggiore accuratezza.

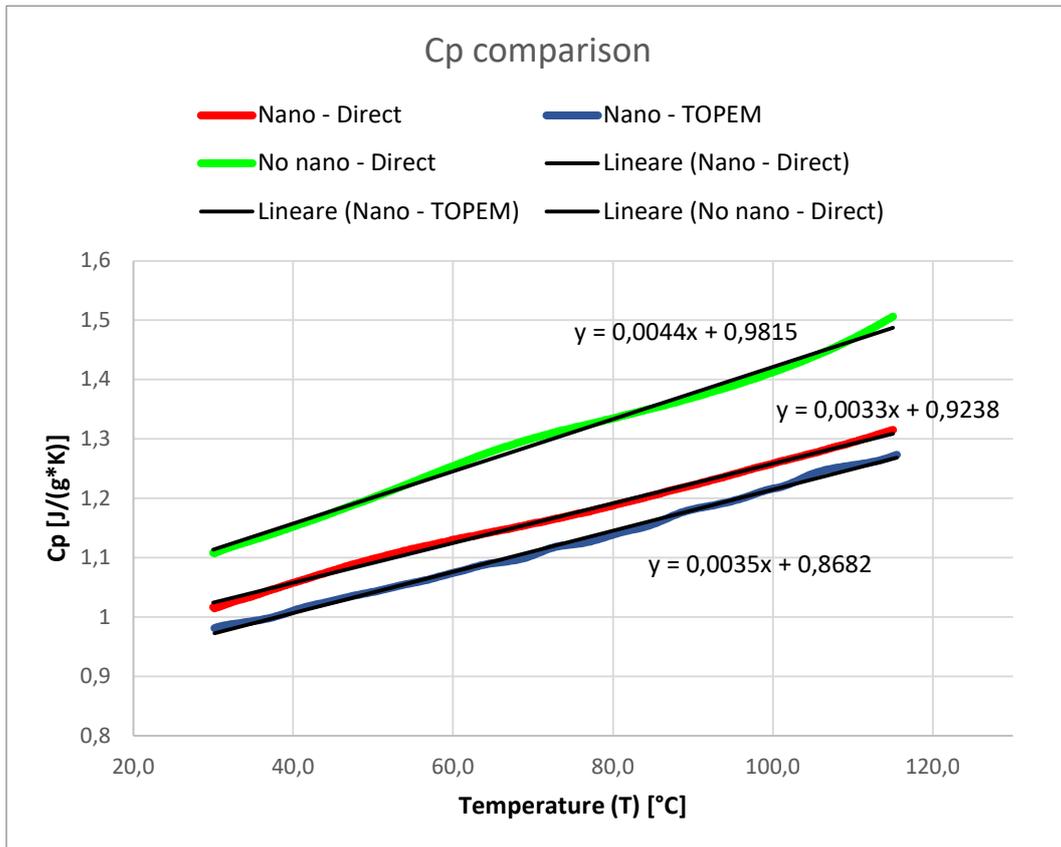


Figura 46, dati utili estrapolati e inseriti in Excel (30-115°C). Curve del metodo Direct nano e senza nano, curva TOPEM del nano. Aggiunta delle linee di tendenza lineari e loro equazione.

Il metodo TOPEM sfrutta al meglio le potenzialità del calorimetro differenziale restituendo un risultato quanto più accurato. La curva in uscita è approssimabile ad un incremento lineare con valori estremi rispettivamente di 0,98 e 1,27. Il valore medio è 1,13 J/(g\*K). La pendenza della curva è molto simile al metodo diretto, ma l'intersezione con l'asse delle ordinate ha un valore diverso. Questo crea una differenza costante nelle due curve e quindi un errore che rimane circa costante nel tempo ma che in percentuale diminuisce:

$$\text{inferiore: } 1,02 - 0,98 = 0,04 = 96\%$$

$$\textit{superiore: } 1,31 - 1,27 = 0,04 = 97\%$$

$$\textit{media: } 1,17 - 1,13 = 0,04 = 96,5\%$$

## Conclusioni

Dai dati si evince che i MWCNT garantiscono un aumento del calore specifico di circa 8% a temperatura ambiente e sino al 13% a 115°C. Il TOPEM conferma i dati ottenuti tramite il metodo diretto: la differenza è inferiore al 5% di conseguenza entrambi i risultati sono considerati attendibili. Uno sviluppo futuro può riguardare l'utilizzo del TOPEM anche per la resina senza nanotubi così da avere un ulteriore confronto. Inoltre, è necessario aumentare il numero di resine su cui eseguire questo lavoro così da avere una rosa maggiore di prove. Ciononostante, il risultato ottenuto assieme alla letteratura ricercata convergono sul fatto che queste nanoparticelle possano aumentare la conducibilità termica e quindi contribuire alla realizzazione di un prepreg ad elevata dissipazione del calore.

## 7.1 Creazione campioni

L'analisi termica e reologica della resina si è conclusa con la conferma dei valori ricercati. Lo step successivo sono le prove meccaniche. Per queste ultime è necessario preparare dei campioni ovvero dei pannelli di carbonio curato che rispettino le normative ASTM di flessione ed ILSS prima elencate. I laminati in carbonio sono stati realizzati utilizzando un tessuto carbonio da 200 g/m<sup>2</sup> twill 2x2 120 cm di larghezza. L'impregnazione è stata "two side" per minimizzare le probabilità di imperfezioni, resin content (percentuale in peso della resina rispetto al prepreg) del 44%. La fase di laminazione è stata eseguita manualmente sovrapponendo varie pelli di tessuto fino al raggiungimento dello spessore desiderato. In particolare, il processo di laminazione ha seguito i seguenti step:

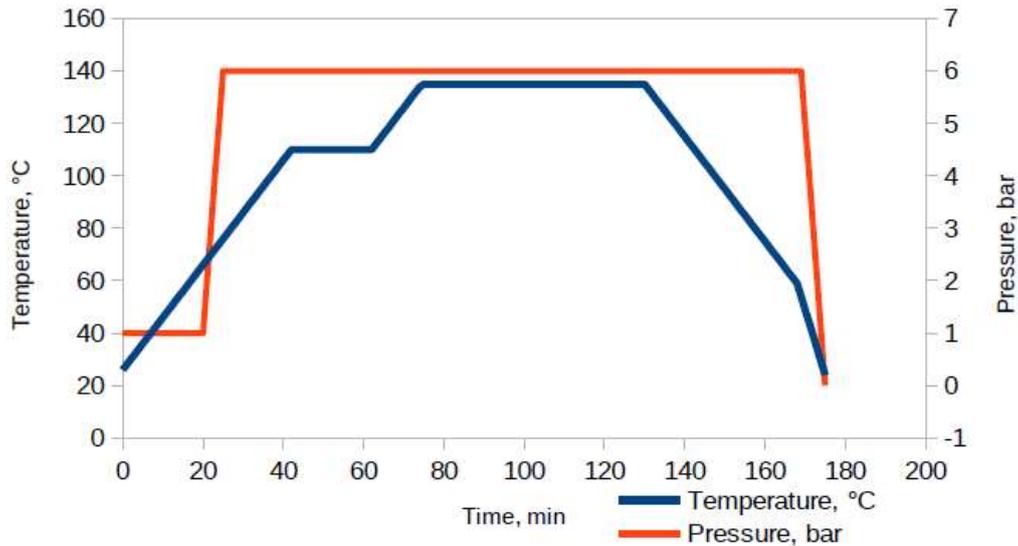


*Figura 47, tessuto usato: 200 gsm twill 2x2*

- Preparazione degli stampi: applicazione di un sottile strato di distaccante sulla superficie dello stampo così da facilitare l'estrazione del pezzo a fine cottura.
- Stratificazione: sovrapposizione di ply uno sull'altro con angoli di 0 e 90°.
- Applicazione della contropiastra: consiste nell'appoggiare sul pezzo una lastra di metallo perfettamente liscia, anch'essa con uno strato di distaccante. Aiuta a distribuire omogeneamente la resina sull'intera superficie.
- Breather: tessuto spesso con molta aria e molto morbido: permette il flusso d'aria per la pompa da vuoto dall'intera geometria. Assicura una pressione omogenea.
- Sacco da vuoto connesso alla rispettiva pompa da vuoto: l'aria è un elemento estremamente negativo sia per la cura in forno sia se presente all'interno del componente. Il componente è inserito in un sacco di un materiale plastico che sia morbido e che resista alla temperatura del ciclo senza deformazioni rilevanti. Nel sacco è inserita una valvola che affaccia all'esterno tramite un apposito foro. Il sacco è chiuso tramite un sigillante che resiste anch'esso alle temperature del ciclo. Infine, la pompa da vuoto è collegata alla valvola sigillando il foro.

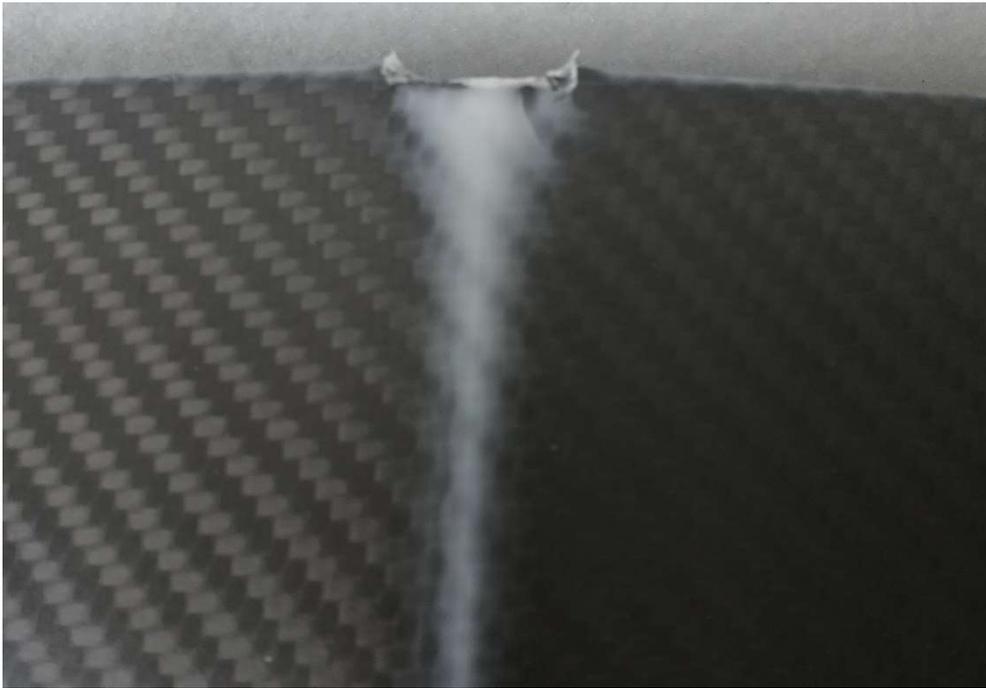
- Processo di cura in autoclave: forno con pressurizzatore controllo automatico e programmabile di temperatura e pressione.

Il ciclo di cura eseguito è lo stesso supposto nei paragrafi precedenti. Esso consiste in: rampe di 2K/min, una prima stasi di 20 minuti a 110°C per consentire il flusso della resina, successivamente un'altra di 60 minuti a 135°C. La pressione consigliata è di 6 Bar per l'intera durata del ciclo



*Figura 48, raffigurazione dell'andamento nel tempo della temperatura (blu) e della pressione (rosso) durante il ciclo in autoclave*

Sono stati utilizzati stampi differenti con forme anche complesse. Lo scopo è stressare la resina e creare situazioni distanti dall'ideale, ciò aiuta a determinare le problematiche della matrice. Nello specifico un componente volutamente non è stato laminato a dovere: il prepreg è stato schiacciato con poca forza in uno spigolo vivo.



*Figura 49, componente laminato a mano e curato in autoclave con ciclo 135°C per 60 minuti. spigolo vivo non schiacciato a dovere genere una macchia bianca evidente.*

Per privacy industriale non mi è permesso mostrare i vari componenti realizzati ma mi è permesso mostrare questo problema poiché ha fortemente condizionato la mia tesi. Il componente che è stato laminato con forza insufficiente ha fatto sì che durante la cura la fibra si staccasse dallo spigolo e la resina, colando, si accumulasse. Uno strato molto spesso di resina ha generato una macchia bianca molto evidente nel pezzo. Questo problema è considerato **inaccettabile**: una resina che crea queste macchie bianche non può essere utilizzata per componenti carbon look (qualsiasi componente a vista non verniciato). Può capitare che un componente non vengo laminato a modo (in questo caso la situazione è stata volutamente esasperata), ciò non deve determinare delle macchie così evidenti.

**La resina è stata considerata non conforme ed è stato necessario rivedere la formulazione.**

## Nuova Formulazione

L'eccesso di colore bianco è stato attribuito all'indurente. Se si ha un eccesso di esso di conseguenza non si ha una completa polimerizzazione dello stesso (per mancanza di sufficienti gruppi epossidici) Ciò fa perdere alla resina la sua trasparenza (l'indurente utilizzato è una pasta bianca). Normalmente la quantità esatta di resina non presenta questo problema ma accumuli di essa lo mostrano con evidenza. La formulazione è stata modificata andando ad ottimizzare le quantità di indurente necessario alla completa cura del pezzo. La parte A è rimasta identica alla precedente, è stata invece ricalcolata la proporzione dell'indurente: il calo della parte B è dell'13,2 %. A conferma della teoria che l'indurente sia in eccesso si ha che il lavoro iniziale mostra come calando sino al 9% non si hanno differenze importanti.

Grafico DSC + Valori in uscita da DSC

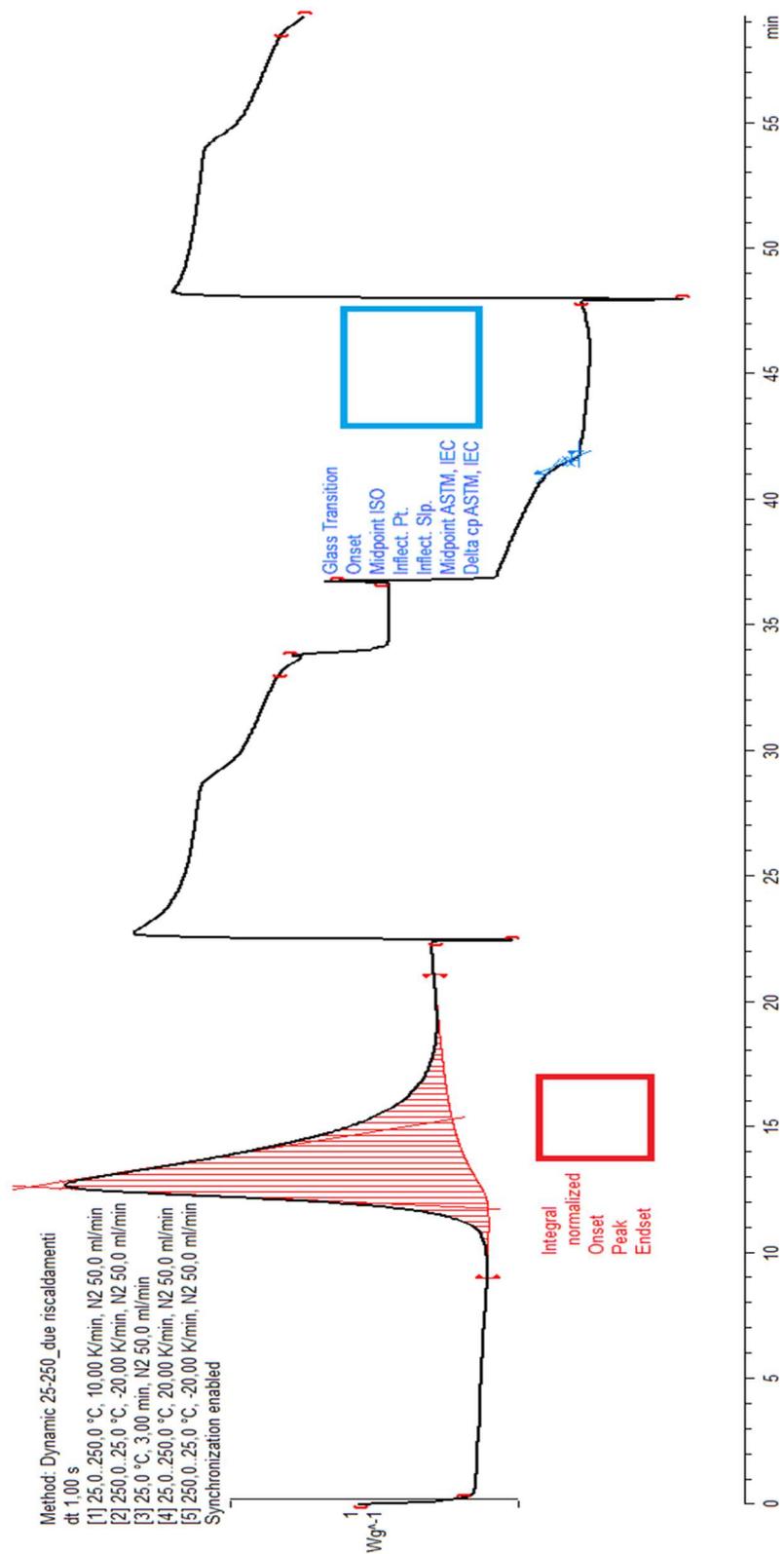


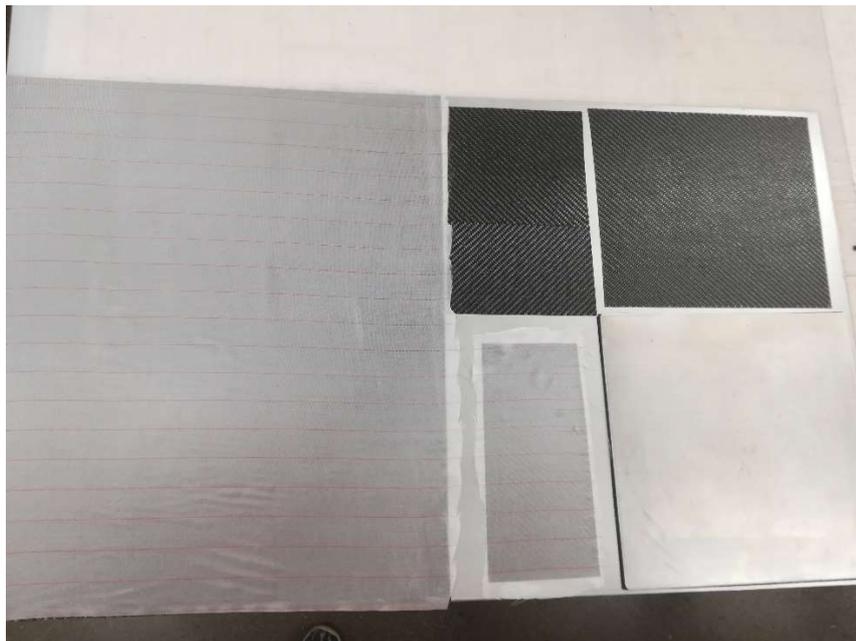
Figura 50, grafico in uscita da DSC della nuova formulazione per la dinamica 25-250°C. In rosso il calcolo dell'integrale, in blu il calcolo della Tg. Sulle ascisse il tempo in minuti, sulle ordinate il flusso di calore specifico.

È stato utilizzato il grafico in uscita dalla DSC per calcolare i dati utili e confrontarli con i competitors e con la prima formulazione. Il calo è stato importante rispetto alla vecchia formulazione (6,1 %) ciononostante è stato ritenuto più importante eliminare il problema della macchia bianca a costo di un calo della Tg. Anche il calore di reazione è calato (9,0 %) concorde con il fatto che l'indurente è diminuito così come la Tg.

## 7.2 Produzione campioni

Anch'essa è stata accoppiata con un tessuto di carbonio 200 gsm twill 2x2 con 120 cm di larghezza. Impregnazione two side con un resin content del 43%. Il rotolo prodotto è stato tagliato a mano in quadrati di dimensioni uguali 20 x 20 cm e sovrapposti l'uno sul l'altro. Sono stati depositi 10 strati così da raggiungere uno spessore compreso tra i 2 ed i 3 mm (in uscita dal forno gli strati si compattano e lo spessore cala, 10 strati garantiscono i 2 mm anche in uscita dal ciclo di cura). La laminazione manuale ha seguito tutti gli step necessari:

- stratificazione
- distaccante
- contropiastra
- breather
- sacco da vuoto connesso alla rispettiva pompa da vuoto
- autoclave



*Figura 51, esempio di laminazione, vari campioni alcuni con peel ply, alcuni con contropiastra, altri nudi*



*Figura 52, esempio di laminazione manuale: aggiunta del breather e preparazione del sacco da vuoto*



*Figura 53, esempio di laminazione manuale: stampo finito ed inserito in autoclave, pronto per il ciclo di cura*

Il ciclo di cura in forno è stato lo stesso utilizzato precedentemente: delle rampe di 2K/min, una stasi a 110°C di 20 minuti per il flusso della resina sfruttando il minimo della viscosità, una seconda a 135°C della durata di 1 h per la cura completa della resina. Il risultato sono delle lastre molto leggere ma resistenti, dal

bordo non omogeneo che però verrà eliminato in fase di taglio. I campioni sono stati tagliati tramite taglio ad acqua (da un'azienda esterna). Il taglio è stato unico e continuo. Tutti i campioni della stessa tipologia sono stati ricavati dallo stesso pannellino per minimizzare tempi e materiali. Non è stato possibile eseguire il 100% del profilo dei campioni altrimenti sarebbero stati liberi durante il taglio, è stato lasciato un piccolo collegamento di 2 mm che è stato rimosso successivamente con un taglio con disco in polvere di diamante. Sono state seguite le seguenti normative per il dimensionamento dei campioni:

- FLEX (flessione): ASTM D790
- ILSS (resistenza alla delaminazione): ASTM D2344M

I provini sono stati disegnati in prototipazione virtuale, in seguito è stato fornito all'azienda esterna il file del percorso da seguire per il taglio ad acqua. Sono stati utilizzati 10 ply di carbonio per ogni pannello per ottenere spessori di circa 2mm.

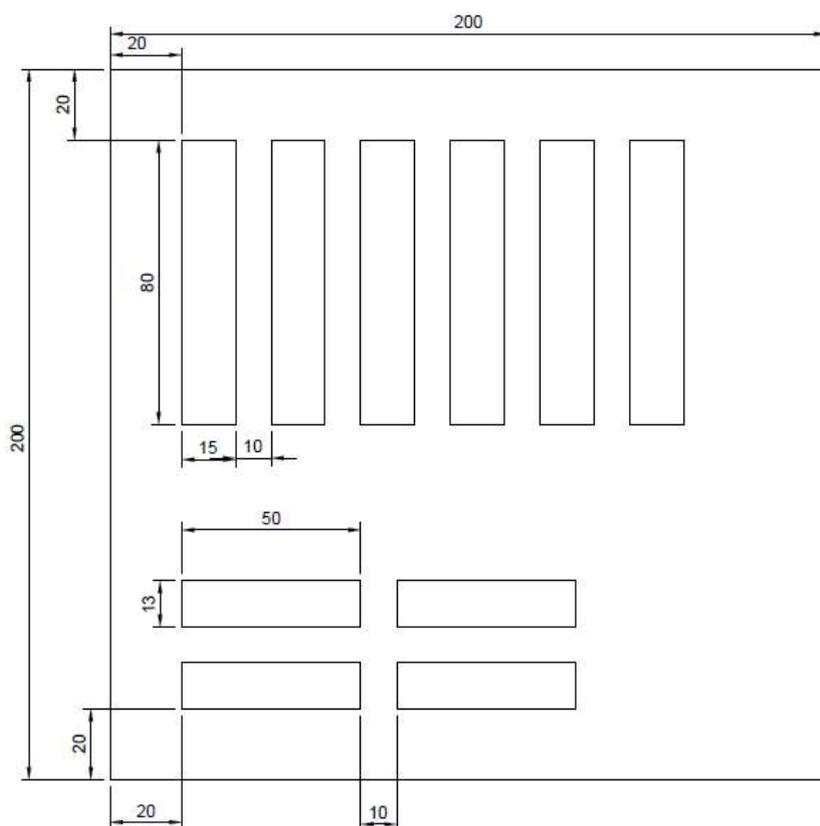


Figura 54, campioni per flessione: 2 diversi campioni, il primo 80x20 mm ed il secondo 50x13 mm

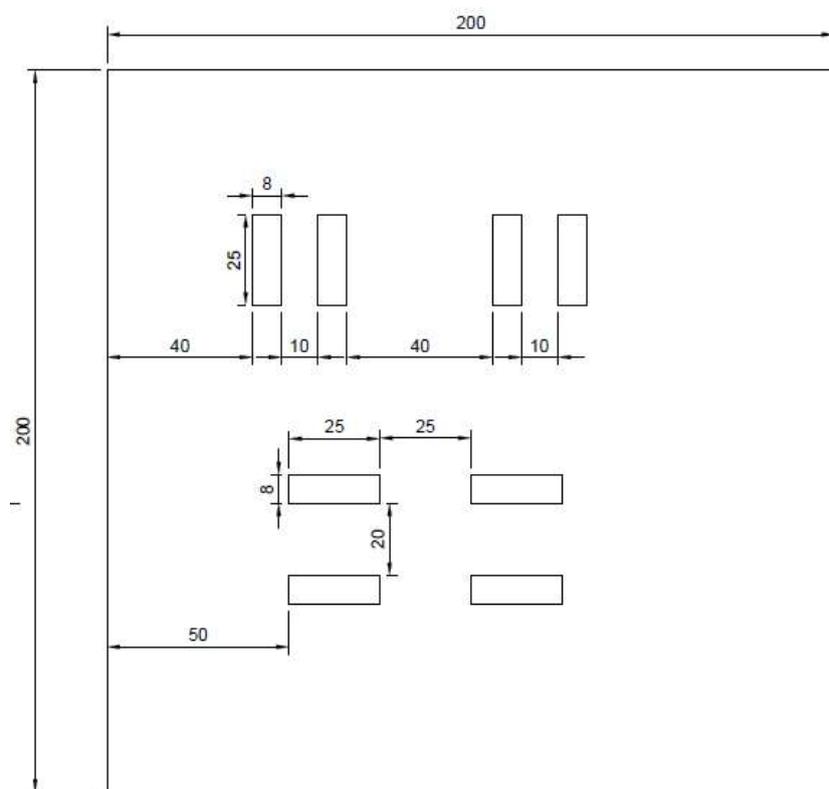


Figura 55, campioni per ILSS: un unico campione di dimensioni 25x8 mm

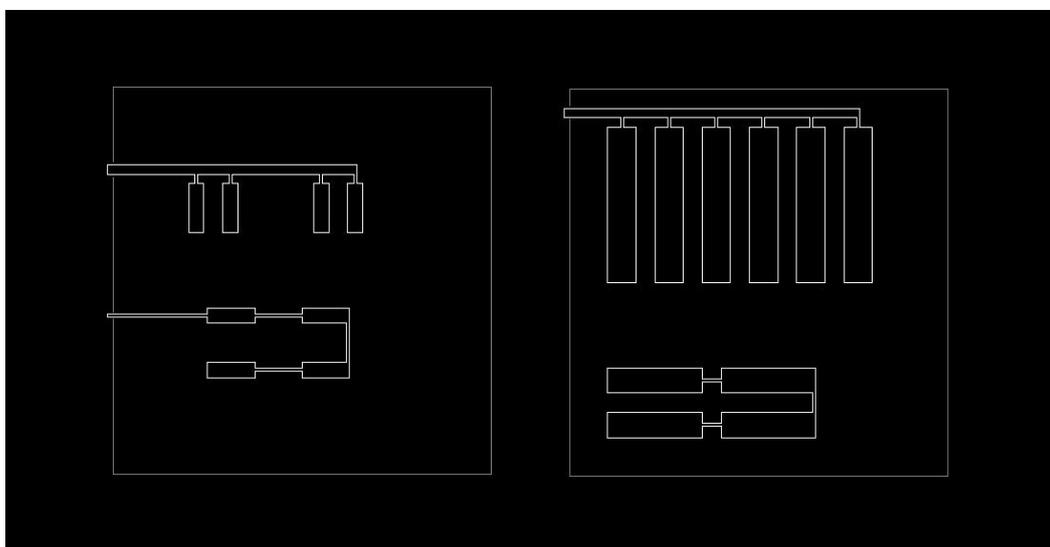
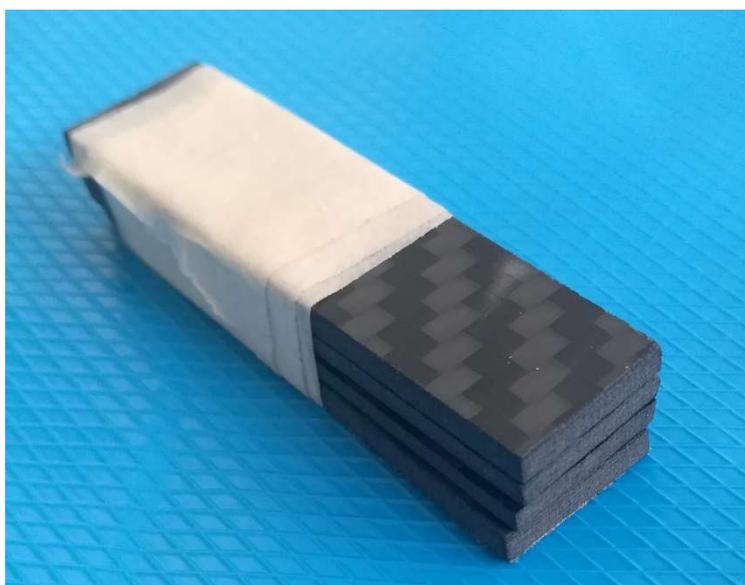


Figura 56, disegno del percorso dell'utensile del taglio ad acqua. è stato necessario disegnare una linea continua che non si sovrapponesse mai. Il punto di partenza è fuori dal provino altrimenti avrebbe causato delle delaminazioni nel pannello.



*Figura 58, pannellino finale curato in autoclave e tagliato ad acqua*



*Figura 57, campioni ricavati con il taglio ad acqua*

## 7.3 Prove meccaniche

Sono state eseguite due diverse prove meccaniche: flessione (flexural) ed ILSS (Inter-Laminar Shear Stress). Sono state usate come riferimento normative (ASTM D790, ASTM D2344M) sviluppate appositamente per materiali multistrato con rinforzo a fibra lunga. I provini preparati per le prove soddisfacevano le caratteristiche richieste di tali normative. I test sono stati processati da un'azienda esterna la quale certifica la qualità ed il rispetto delle normative in questione. Sono stati ricavati tre dati per ognuno dei seguenti valori: flexural modulus, flexural strength, interlaminar shear strength. I valori sono nascosti per privacy industriale dell'azienda poiché considerati sensibili. Ne è stata calcolata la media ed essa è stata utilizzata per il confronto con gli obiettivi imposti. Essi sono stati soddisfatti. Il materiale è considerato idoneo. La flessione mostra dati molto buoni, l'interlaminar invece raggiunge gli obiettivi ma non spicca per la sua qualità: essa può essere uno stimolo per una seconda versione della ricetta in cui si massimizzi l'interazione all'interfaccia tra matrice e rinforzo. Il tessuto scelto influisce sulle prove eseguite (l'interazione all'interfaccia con la matrice è una variabile che dipende da entrambe le parti, non la sola resina). Per aumentare i dati a disposizione è consigliabile eseguire test su altri tessuti sia ponendo più attenzione alla purezza delle fibre scelte, sia sulla grammatura del tessuto, sia sulla trama (ad esempio Plaine piuttosto che Satin, etc.) In particolare, è auspicabile eseguire dei test con tessuto con una maggiore grammatura ed una geometria più compatta poiché gli spazi tra un tow e l'altro facilitano la fusione tra resine di due strati sovrapposti e potrebbero nascondere le vere proprietà di interazione con il carbonio.

## 8. Conclusioni, riflessioni e sviluppi futuri

Questo lavoro ha portato alla produzione di una formulazione per una matrice a base epossidica ed indurente amminico da utilizzare per la creazione di pre-impregnati di tessuti in fibra lunga di carbonio da utilizzare come tenacizzato general-purpose. La ricetta è stata calcolata dal suo principio nello studio delle singole componenti e calcolo delle quantità delle stesse. Il processo a seguire è stato versatile e adattato a seconda delle necessità che si sono presentate man a mano che il lavoro avanzava. Sono state riscontrate delle problematiche non preventivate che hanno modificato o ampliato gli obiettivi prefissati. Il filo conduttore dell'intero lavoro è stato calcolare il giusto rapporto di indurente amminico per la matrice in analisi. Rispetto la formulazione iniziale di riferimento fornita dall'azienda, il quantitativo di indurente è stato diminuito del 13,2%. Esso era in eccesso, ciò è stato analizzato dapprima dallo studio sulla cura a diverse proporzioni dello stesso (le quali hanno riscontrato delle variazioni molto piccole rispetto la Reference per +4, -4 e -9% della parte B) in seguito la laminazione di componenti con spigoli vivi ha mostrato accumuli di parte B non polimerizzata.

1. La Tg della nuova formulazione è stata calcolata secondo normativa DSC D3418 e, sebbene cali rispetto la prima, è superiore ai 120°C imposti come limite inferiore. Il calo di questa proprietà è stato considerato di secondaria importanza rispetto alla non conformità estetica rilevata dalla precedente ricetta: il carbon look è una richiesta sempre più comune nel mercato contemporaneo ed una resina che appare trasparente non deve comportare accumuli e macchie bianche.

2. Sono stati effettuati diverse simulazioni di cicli in autoclave. Lo scopo è quello di individuare un ciclo che curi completamente la matrice (per il raggiungimento delle migliori proprietà meccaniche), restituisca una Tg superiore ai 120°C (standard minimo imposto) e annulli (o quasi) il fenomeno del rilassamento entalpico (un equilibrio non raggiunto appieno può comportare un calo delle proprietà meccaniche). Sono state eseguiti cicli di cura con delle stasi termiche le quali sono state variate o in tempo (30, 60, 90, 120 minuti) o in temperatura (120, 125, 135, 140). La divisione delle due variabili ha permesso uno studio approfondito al riguardo. È verificato che la Temperatura di transizioni ed il grado di cura sono dipendenti sia dal tempo che dalla temperatura: non è sufficiente innalzare la temperatura per ottenere dei valori ottimali se non si fornisce il tempo alla resina di curare completamente. Un tempo maggiore offre l'opportunità di diminuire la temperatura e viceversa. Discorso diverso per il rilassamento entalpico il quale è principalmente influenzato dalla temperatura

massima raggiunta: curare con stasi a 140°C per 30 minuti fornisce un rilassamento entalpico molto basso (-0,24) nonostante la cura incompleta. Si sono raggiunti gli obiettivi prefissati ed il ciclo scelto come ottimale (aumentare temperature e tempi sino a valori molto elevati garantisce le prestazioni ottimali ma dal punto di vista della produzione è auspicabile diminuire questi valori il più possibile) prevede una rampa di riscaldamento di 2 K/min (valore comune per le autoclavi nel mercato) e una stasi a 135°C per almeno 60 minuti.

3. Le caratteristiche necessarie dal punto di vista della reologia sono state definite da una combinazione delle necessità dell'impianto di impregnazione Hot-melt e della produzione del componente finito (laminazione seguita da cura in autoclave). La viscosità minima è inferiore ai 10 Pa\*s in un intervallo compreso tra 90 e 120°C, il gel time è compreso tra i 120 e 140°C. La matrice rispetta gli obiettivi imposti, di conseguenza non è stato necessario eseguire altre mutazioni nella composizione della ricetta. Il momento al quale avviene il minimo di viscosità ha fornito la temperatura alla quale porre una seconda stasi, antecedente all'altra, per migliorare il flusso della resina tra intra ed inter-tow: Il ciclo ha una stasi di 20 minuti a 110°C.

4. Successivamente è stato eseguito un approfondimento riguardante la Tack (grado di adesione) del prepreg e la sua possibilità di essere studiata tramite la Tg del fresco riportata in DSC ha restituito pareri divergenti. Questo valore è attualmente valutato tramite un'analisi manuale in cui semplicemente toccando la pelle si definisce una tack bassa/media/alta. Questo approccio è fortemente soggettivo e dipendente dall'esperienza dell'operatore. La Tg del fresco ha lo scopo di uniformare e dare un riferimento scientifico-matematico. Sono state eseguite analisi con diverse quantità (100, 50, 0%) di componente adesivo nella matrice così da avere un facile confronto pratico. Sono state rispettate le attese ed è verificato che, diminuendo questa parte, la Tg aumenta di circa 5°C ad ogni calo della metà del componente. Valori poi confermati da test manuali. La tack life del componente invece mostra una falla in questa teoria. nel tempo la tack cala a causa di un invecchiamento del prepreg, ma il calcolo della Tg del fresco restituisce valori simili a quello del prodotto fresco. Non è quindi possibile né confermare né smentire questa teoria, sarà necessario una maggiore rosa di prove ulteriori ed un'analisi più approfondita della teoria.

5. Sono state eseguite delle prove per verificare il seguente fenomeno: l'aggiunta di nanotubi all'interno della matrice epossidica amplifica sensibilmente la conducibilità termica della matrice epossidica in cui sono inseriti, questo supportato dai due diversi valori di base riportate dalla letteratura (Il carbonio puro ha un valore di circa 1400 W/m\*K, per una resina epossidica comune è

compresa tra circa 0,1 e 10 W/m\*K). Il calcolo della conducibilità termica è stato reso complicato dall'impossibilità, con i mezzi a disposizione, di calcolare la diffusività termica della matrice. Si è deciso di calcolare il calore specifico  $C_p$  il quale ha un andamento direttamente proporzionale con la conducibilità termica. Le prove sono state eseguite su una resina senza CNT e con una con il 0,5% in peso. Sono stati utilizzati sia il metodo diretto (rampa lineare di crescita della temperatura e differenza rispetto ad un crogiolo vuoto) sia il TOPEM (incremento ad impulsi il quale permette di evidenziare i fenomeni reversibili dagli irreversibili, esso è più lento ma più preciso). L'aggiunta di nanotubi ha confermato la teoria studiata: un aumento in 0,5% in peso dei CNT ha conferito un abbassamento del  $C_p$  della matrice epossidica mediamente del 10,5% con il metodo diretto. Il metodo TOPEM ha aumentato questo divario diminuendo il valore di un ulteriore 3,5%. Ciononostante, le prove eseguite sono solo tre e non sono sufficienti ad elaborare uno studio approfondito. Esse indicano una direzione da percorrere, ma saranno ulteriori prove eseguite su una rosa maggiore di resine a confermare o smentire quest'analisi ed a fornire un maggior quantitativo di dati.

6. Le prove meccaniche sono state eseguite su un tessuto twill 2x2 200 g/m<sup>2</sup> impregnato al 43% +-3% con la resina analizzata precedentemente. L'impregnazione è stata eseguita tramite un macchinario Hot-melt il quale produce rotoli di prepreg. I campioni sono stati creati sovrapponendo manualmente i fogli di prepreg (pelli o ply) l'uno sull'altro con angoli di 0 e 90°. I pannelli creati sono stati curati in autoclave seguendo il ciclo studiato nel paragrafo 2 e 3. Sono stati ricavati almeno 3 campioni (per ognuno) da sottoporre ai test di stress meccanico delle dimensioni specificate nelle normative ASTM D790 e ASTM D2344M. Essi sono stati prodotti con taglio ad acqua per minimizzare i difetti. Sono state eseguite flessione ed ILSS poiché in queste prove la matrice rappresenta la componente meccanicamente più stressata (lo sforzo è perpendicolare alla stratificazione e quindi alle fibre). Per privacy industriale i dati non possono essere divulgati. Sono stati calcolati flexural modulus, flexural strength, interlaminar shear strength. È stata calcolata la media delle tre prove, i risultati rispettano gli obiettivi imposti e confermano il successo del lavoro. Per una completa valutazione della matrice è auspicabile eseguire altre prove sia per quanto concerne la tipologia (trazione, compressione, etc...) sia variando la percentuale di resina impregnata sia per il tessuto utilizzato. In particolare, è auspicabile eseguire dei test con tessuto con una maggiore grammatura ed una geometria più compatta.

## Elenco immagini

<i>Figura 1, confronto curva di trazione tra carbonio ed altre fibre (Woodhead Publishing, 2012).....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2, Plaine weave pattern.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 3, Twill 2x2 weave pattern.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 4, Satin weave, 4h alla sinistra, 8h alla destra .....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 5, confronto tra carbonio con diverso peso per metro quadro (gsm = grams per square meters). Dalla sinistra la prima è un 150gsm riconoscibile dai grandi spazi libero tra trama e ordito; la seconda è un 200gsm, presenta una struttura più compatta e meno spazio libero; la terza è un 600 gsm, è compatto, i filamenti sono più spessi ed occupano completamente lo spazio disponibile. ....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 6, esempio di ciclo di cura in autoclave per un materiale in fibra di carbonio,(Composites, 2015), la linea continua indica l'andamento della temperatura, la linea a tratteggio lungo la pressione in autoclave, la linea a tratteggio corto la pompa da vuoto .....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 7, rappresentazione di MWCNT.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 8, gruppo amminico.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 9, gruppo epossidico generale .....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 10, tre differenti foto della formulazione nel beaker durante la miscelazione.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 11, foto dello strumento DSC.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 12, bilancia e pressatore per DSC .....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 13, foto del riempimento del crogiolo per DSC.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 14, foto del Reometro utilizzato .....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 16, rappresentazione della distribuzione della tensione in diverse fasi del test. ....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 15, raffigurazione della configurazione di una prova 3-point-bending.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 17, esempio di calcolo della Tg: un aumento improvviso della pendenza indica la transizione ad amorfo. Il software della DSC calcola automaticamente la DSC all'interno dell'area selezionata ma non è preciso, è necessario muovere le "flag" agli estremi così da delimitare più precisamente l'area interessata fino a far coincidere le due croci che il programma inserisce in automatica (qui evidenziate con forma più grande e colori rosso e blu). Le due linee che partono dagli estremi sono sempre tangenti al grafico in quel punto, la linea diagonale è</i>	

automaticamente calcolata dal programma. I dati sono oscurati per privacy industriale. Sulle ascisse il tempo, sulle ordinate il flusso di calore specifico. .... 42

Figura 18, grafico dell'andamento della temperatura in funzione del tempo scaricato dal software della DSC. Primo tratto da 25 a 250°C con incremento di 10K/min, a seguire discesa sino a 25°C a 20K/min, 3 minuti di stasi a 25°C, infine un ultimo ciclo 25 – 250 – 25 con rampe sia di riscaldamento che di raffreddamento ad una velocità di 20K/min ..... 43

Figura 19, Risultato estrapolato dal software della DSC del ciclo descritto precedentemente. Il campione è il riferimento del mio lavoro. Le parentesi rosse indicano il cambio di segmento del ciclo, i dati al loro interno sono molto variabili e da non prendere in considerazione. L'area evidenziata in azzurro indica un integrale per calcolare l'area. Le linee rosse tra i 40 e 45 minuti sono state utilizzate per il calcolo della Tg, la figura 9 è un ingrandimento di quel periodo. I dati sono oscurati per privacy industriale. Sulle ascisse il tempo, sulle ordinate il flusso di calore specifico. .... 44

Figura 20, grafico che rappresenta i risultati per le 4 prove eseguite per quanto concerne il calore emesso dalle reazioni (e di conseguenza il grado di cura). Nelle ascisse è identificata la formulazione, nelle ordinate il distacco in percentuale rispetto alla Reference. .... 46

Figura 21, grafici del flusso di calore con zoom sul periodo utile per il calcolo della Tg. Dall'alto si ha la reference, la formulazione con -4%, +4% ed infine -9%. Sulle ascisse il tempo, sulle ordinate il flusso di calore specifico..... 46

Figura 22, grafico che rappresenta i risultati per le 4 prove eseguite per quanto concerne la Temperatura di transizione a stato amorfo. Nelle ascisse è identificata la formulazione, nelle ordinate il distacco in percentuale rispetto alla reference. .... 47

Figura 23, esempio di grafico grezzo del flusso di calore specifico in uscita dalla DSC. Nelle ascisse il tempo e la temperatura. Il ciclo vede una rampa 2K/min ed una stasi di 120°C di 90 minuti. In seguito, una dinamica 25-250 per calcolare la Tg e verificare eventuali esotermie ulteriori. Sulle ascisse il tempo e la temperatura al variare di esso, sulle ordinate il flusso di calore specifico. .... 49

Figura 24, esempio di rilassamento entalpico: zoom preso da un grafico grezzo di DSC del flusso di calore specifico. Sulle ascisse il tempo in minuti, sulle ordinate il flusso di calore specifico. .... 51

Figura 25, esempio di rilassamento entalpico: grafico del flusso di calore specifico in uscita dalla DSC con esempi di calcolo del rilassamento entalpico tramite integrazione (in rosso). Sulle ascisse il tempo in minuti, sulle ordinate il flusso di calore specifico..... 52

Figura 26, grafico del flusso di calore specifico in uscita dalla DSC, zoom sul picco esotermico. La figura a sinistra è grezza da macchinario. A destra è integrata per il calcolo dell'esotermia. Sull'asse delle ascisse sono rappresentati il tempo e la

<i>temperatura. Sulle ascisse il tempo in minuti, sulle ordinate il flusso di calore specifico. ....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 27, grafico grezzo del flusso di calore specifico in uscita dalla DSC. inizio ciclo a 135°C senza rampa. Sulle ascisse il tempo in minuti, sulle ordinate il flusso di calore specifico.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 28, Grafico grezzo del flusso di calore specifico in uscita della DSC. Rampa veloce a 20K/min seguita da stasi a 135°C. Sulle ascisse il tempo in minuti, sulle ordinate il flusso di calore specifico. ....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 29, grafico dei risultati della Tg di tutte le prove eseguite. Media = 133,2. DEV STD = 2,24. Valore max= 135,13. Valore min = 127,51.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 30, grafico dei risultati dell'esotermia specifica di tutte le prove eseguite. Media = 316,25. DEV STD=11,11. Valore max = 331,23. Valore min = 292,57.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 31, grafico dei risultati del rilassamento entalpico di tutte le prove eseguite. Media = -1,77. DEV STD = 2,15. Valore max = 0. Valore min = -6,67.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 32, grafici di Tg, calore specifico di esotermia e rilassamento entalpico per i cicli con stasi di 30 minuti .....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 33, grafici di Tg, calore specifico di esotermia e rilassamento entalpico per i cicli con stasi di 60 minuti. Sulle ascisse la temperatura di stasi, sulle ordinate Tg/calore di reazione/rilassamento entalpico. ....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 34, grafici di Tg, calore specifico di esotermia e rilassamento entalpico per i cicli con stasi di 90 minuti. Sulle ascisse la temperatura di stasi, sulle ordinate Tg/calore di reazione/rilassamento entalpico. ....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 35, grafici di Tg, calore specifico di esotermia e rilassamento entalpico per i cicli con stasi di 120 minuti. Sulle ascisse la temperatura di stasi, sulle ordinate Tg/calore di reazione/rilassamento entalpico. ....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 36, grafici di Tg, calore specifico di esotermia e rilassamento entalpico per i cicli con stasi a 125°C. Sulle ascisse la temperatura di stasi, sulle ordinate Tg/calore di reazione/rilassamento entalpico. ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 37, grafici di Tg, calore specifico di esotermia e rilassamento entalpico per i cicli con stasi a 135°C. Sulle ascisse la temperatura di stasi, sulle ordinate Tg/calore di reazione/rilassamento entalpico. ....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 38, grafici di Tg, calore specifico di esotermia e rilassamento entalpico per i cicli con stasi a 140°C. Sulle ascisse la temperatura di stasi, sulle ordinate Tg/calore di reazione/rilassamento entalpico. ....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 39, grafico grezzo in uscita dal Reometro del profilo di viscosità della resina. Sulle ascisse la temperatura con incremento lineare, nelle ordinate la viscosità complessa [Pa*s] ed i Loss e Storage modulus [Pa] con andamento logaritmico. ....</i>	<i>74</i>

<i>Figura 40, metodo inserito in DSC per la prova di Tack.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 41, confronto del grafico in uscita dalla DSC per le tre formulazioni:100% in rosso in alto, 50% in nero nel mezzo, 0% in blu in basso .....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 57, confronti risultati ottenuti da DSC per la Tg del fresco dei campioni. In ordine dal primo in alto il test eseguito il giorno di impregnazione, 10, 20 e 30 giorni dopo.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 58, grafico grezzo in uscita da DSC. In rosso la Blank curve. In Blu la matrice senza CNT. In blu la matrice con lo 0,5% in peso di CNT. ....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 59, dati utili estrapolati e inseriti in Excel (30-115°C). Aggiunta delle linee di tendenza lineari e della loro equazione. ....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 60, Grafici grezzi in uscita da DSC. In nero la curva del flusso di calore. In rosso la curva del Cp calcolato dallo strumento. ....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 61, dati utili estrapolati e inseriti in Excel (30-115°C). Curve del metodo Direct nano e senza nano, curva TOPEM del nano. Aggiunta delle linee di tendenza lineari e loro equazione.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 42, tessuto usato: 200 gsm twill 2x2 .....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 43, raffigurazione dell'andamento nel tempo della temperatura (blu) e della pressione (rosso) durante il ciclo in autoclave .....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 44, componente laminato a mano e curato in autoclave con ciclo 135°C per 60 minuti. spigolo vivo non schiacciato a dovere genere una macchia bianca evidente.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 45, grafico in uscita da DSC della nuova formulazione per la dinamica 25-250°C. In rosso il calcolo dell'integrale, in blu il calcolo della Tg. Sulle ascisse il tempo in minuti, sulle ordinate il flusso di calore specifico. ....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 49, esempio di laminazione, vari campioni alcuni con peel ply, alcuni con contropiastra, altri nudi .....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 50, esempio di laminazione manuale: aggiunta del breather e preparazione del sacco da vuoto .....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 51, esempio di laminazione manuale: stampo finito ed inserito in autoclave, pronto per il ciclo di cura.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 52, campioni per flessione: 2 diversi campioni, il primo 80x20 mm ed il secondo 50x13 mm .....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 53, campioni per ILSS: un unico campione di dimensioni 25x8 mm .....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 54, disegno del percorso dell'utensile del taglio ad acqua. è stato necessario disegnare una linea continua che non si sovrapponesse mai. Il punto di partenza è fuori dal provino altrimenti avrebbe causato delle delaminazioni nel pannello. ....</i>	<i>98</i>

*Figura 56, campioni ricavati con il taglio ad acqua .....99*  
*Figura 55, pannellino finale curato in autoclave e tagliato ad acqua .....99*

# Simboli

T = temperatura

T<sub>amb</sub> = T<sub>amb</sub> = Temperatura ambiente (25°C)

t = tempo

$\rho$  = grandezza considerata

V<sub>m</sub> = frazione in Vol della matrice

V<sub>f</sub> = frazione in Vol delle fibre

Cnt = carbon nano-tubes = nanotubi di carbonio

Mwcnt = multi-walled cnt = cnt multistrato

Swcnt = single-walled cnt = cnt monostrato

AHEW = peso equivalente dei gruppi amminici

EEW = peso equivalente dei gruppi epossidici

Phr = parti per centinaia di resina

C = conducibilità termica

C<sub>p</sub> = Calore specifico (a P costante)

P = Pressione

T<sub>g</sub> = temperatura transizione vetrose delle resine termoindurenti

$\eta$  = viscosità

$\eta^*$  = G = viscosità complessa

G' = Storage modulus (relativo alle caratteristiche solido-elastiche)

G'' = Loss modulus (relativo alle caratteristiche liquido-viscose)

tan  $\delta$  = rapporto tra G' e G''

$\epsilon$  = indice di deformazione vera

$\tau$  = tensione di taglio applicata

"d" = derivata

$P$  = forza [N] (relativo al calcolo delle tensioni nelle normative)

$L$  = span del supporto [mm]

$b$  = larghezza del provino [mm]

$d$  = lunghezza del provino [mm]

$h$  = spessore del provino [mm]

$D$  = massimo spostamento del centro del provino [mm]

$\sigma_f$  = tensione generata nella flessione [MPa]

$\varepsilon_f$  = deformazione della superficie esterna nella flessione [mm/mm]

$E_f$  = modulo elastico a flessione [GPa]

ILSS = Inter-Laminar Shear Stress = sforzo inter-laminare

$\tau_{ILSS}$  = tensione di taglio generata nell'ILSS [MPa]

$\varepsilon_{ILSS}$  = deformazione della superficie esterna nell'ILSS [mm/mm]

$E_{ILSS}$  = modulo elastico per ILSS [GPa]

## Bibliografia e sitografia

- Chen, C., Li, Y., Gu, Y., Li, M., & Zhang, Z. (2017). Improvement in skin-core adhesion of multiwalled carbon nanotubes modified carbon fiber prepreg/Nomex honeycomb sandwich composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 36(8), 608–618. <https://doi.org/10.1177/0731684416687042>
- Ciecierska, E., Boczkowska, A., Kurzydowski, K. J., Rosca, I. D., & Van Hoa, S. (2013). The effect of carbon nanotubes on epoxy matrix nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(2), 1019–1024. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2506-0>
- Composites, C. F. (2015). *The Manufacture , Characterization and Aging of Novel High Temperature The Manufacture , Characterization and Aging of Novel High Temperature Carbon Fibre Composites . A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy of The Australian National Un. November.*
- Davis, D. C., Wilkerson, J. W., Zhu, J., & Ayewah, D. O. O. (2010). Improvements in mechanical properties of a carbon fiber epoxy composite using nanotube science and technology. *Composite Structures*, 92(11), 2653–2662. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSTRUCT.2010.03.019>
- Ekşi, S., & Genel, K. (2017). Comparison of mechanical properties of unidirectional and woven carbon, glass and aramid fiber reinforced epoxy composites. *Acta Physica Polonica A*, 132(3), 879–882. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.879>
- Gilbert, M. D. (2014). *ScholarWorks@UMass Amherst Mechanism and kinetics of the dicyandiamide cure of epoxy resins. February.* [http://scholarworks.umass.edu/dissertations\\_1%0Ahttp://scholarworks.umass.edu/dissertations\\_1/737](http://scholarworks.umass.edu/dissertations_1%0Ahttp://scholarworks.umass.edu/dissertations_1/737)
- Güthner, T., & Hammer, B. (1993). Curing of epoxy resins with dicyandiamide and urones. *Journal of Applied Polymer Science*, 50(8), 1453–1459. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070500817>
- Hayaty, M., Honarkar, H., & Beheshty, M. H. (2013). Curing behavior of dicyandiamide/epoxy resin system using different accelerators. *Iranian*

- Polymer Journal (English Edition)*, 22(8), 591–598.  
<https://doi.org/10.1007/s13726-013-0158-y>
- Hone, J., Llaguno, M. C., Biercuk, M. J., Johnson, A. T., Batlogg, B., Benes, Z., & Fischer, J. E. (2002). Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 74(3), 339–343. <https://doi.org/10.1007/s003390201277>
- Limited, W. P. (2012). Fibre–polymer composites for aerospace structures and engines. *Introduction to Aerospace Materials, chapter 20*, 338–393. <https://doi.org/10.1533/9780857095152.338>
- Morancho, J. M., & Salla, J. M. (1999). Relaxation in partially cured samples of an epoxy resin and of the same resin modified with a carboxyl-terminated rubber. *Polymer*, 40(10), 2821–2828. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00467-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00467-4)
- Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., & Galiotis, C. (2010). Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 35(3), 357–401. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003>
- Yokozeki, T., Iwahori, Y., Ishibashi, M., Yanagisawa, T., Imai, K., Arai, M., Takahashi, T., & Enomoto, K. (2009). Fracture toughness improvement of CFRP laminates by dispersion of cup-stacked carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 69(14), 2268–2273. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.12.017>
- [https://www.mt.com/it/it/home/products/Laboratory\\_Analytics\\_Browse/TA\\_Family\\_Browse/TA\\_software\\_browse/STARe\\_Software\\_Option\\_TOPEM.html](https://www.mt.com/it/it/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/TA_software_browse/STARe_Software_Option_TOPEM.html)