



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Studio su sistemi industriali in resina epossidica per pavimenti:
composizione, cinetica di reticolazione e proprietà meccaniche a confronto

Relatore: Prof.ssa Carla Marega

Correlatore: Dott. Andrea Pozza

Controrelatore: Prof. Andrea Tapparo

Laureanda: Rita Pastres

Nr. 2057188

ANNO ACCADEMICO

2022-2023

*Alla mia famiglia
e a chi insegna a credere nei sogni*

INDICE

Indice.....	1
1. Capitolo 1 Introduzione.....	5
1.1 La classificazione dei polimeri ²	5
1.2 Lo scopo della tesi.....	6
1.2.1 PavaResine.....	7
1.2.2 La posa di un pavimento.....	7
1.3 La struttura della tesi.....	9
2. Capitolo 2 Le resine epossidiche.....	11
2.1 La chimica delle resine epossidiche ⁴	11
2.2 Reagente epossidico.....	11
2.2.1 Le proprietà e il meccanismo di sintesi del reagente epossidico.....	11
2.2.2 Le proprietà dell'indurente amminico e la sua composizione.....	13
2.2.3 Addotti.....	14
2.3 I composti studiati e le loro proprietà.....	15
2.3.1 Composizione dei reagenti a base epossidica.....	16
2.3.2 Composizione dei reagenti a base amminica.....	18
2.4 Il problema del peso molecolare.....	20
2.4.1 Il peso equivalente epossidico e amminico.....	21
2.4.2 La teoria delle titolazioni in solvente non acquoso ¹³	22
2.4.3 Determinazione del peso equivalente epossidico.....	26
2.4.4 Determinazione del peso equivalente amminico.....	28
2.4.5 Commenti sui dati raccolti.....	31
3. Capitolo 3 Strumentazione e metodi.....	33
3.1 La calorimetria differenziale a scansione (DSC).....	33
3.1.1 Il principio del metodo.....	33

3.1.2	Strumentazione ¹⁸	34
3.1.3	Parametri ricavati dalla DSC.....	34
3.2	La spettroscopia infrarossa FT-IR in modalità ATR.....	38
3.2.1	L'applicazione della tecnica	40
3.3	Il microscopio elettronico a scansione (SEM) e l'analisi a raggi X a dispersione di energia (EDX).....	40
3.3.1	SEM: la descrizione dello strumento ²⁴	41
3.3.2	I segnali generati	43
3.3.3	Spettroscopia EDX ²⁴	44
3.4	Il dinamometro	45
3.4.1	Le curve sperimentali e i parametri ricavati da esse	48
3.5	L'Analisi Dinamico Meccanica (DMA)	49
4.	Capitolo 4 La cinetica di reticolazione.....	53
4.1	Il modello cinetico	53
4.1.1	Il meccanismo di reazione e l'energia di attivazione	53
4.1.2	Il fenomeno dell'indurimento e la vetrificazione.....	55
4.2	L'equazione cinetica	56
4.2.1	I metodi cinetici isoconvergenti di Friedman e Vyazovkin.....	58
4.2.2	I metodi di riscaldamento multiplo mediante DSC.....	61
4.3	La cinetica di reticolazione di un sistema epossidico mediante DSC	61
4.3.1	Procedura sperimentale	62
4.3.2	Analisi dei dati cinetici.....	63
4.3.3	Commento all'analisi dei dati	68
4.4	La cinetica di reticolazione mediante spettroscopia IR.....	70
4.4.1	L'approccio al monitoraggio cinetico.....	70
4.4.2	Procedura sperimentale	71
4.4.3	Analisi dei dati e commenti.....	72

4.5	Altre tecniche di monitoraggio.....	77
5.	Capitolo 5 Le proprietà meccaniche	79
5.1	La reticolazione isoterma	79
5.1.1	Relazione T_g -grado di conversione	80
5.1.2	La determinazione della T_g	81
5.1.3	Procedimento sperimentale per la misura di T_g in condizioni di reticolazione isoterma	81
5.1.4	Determinazione della T_g mediante DMA.....	87
5.2	Le prove meccaniche di flessione e compressione.....	89
5.2.1	Parametri da indagare nella valutazione delle proprietà meccaniche ..	91
5.2.2	Provini.....	91
5.2.3	Metodi di analisi e parametri valutati.....	92
5.3	Le immagini SEM e l'analisi EDX	97
5.3.1	Lo strumento utilizzato e la preparazione dei campioni	97
5.3.2	Descrizione delle immagini raccolte e delle analisi composizionali ...	98
6.	Capitolo 6 Discussione sui risultati.....	107
6.1	L'importanza della composizione: i plastificanti.....	107
6.2	Le modifiche dell'energia di attivazione della reticolazione	110
6.3	Il controllo della morfologia.....	112
7.	Conclusioni	115
8.	Bibliografia	119
9.	Ringraziamenti	123

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

Le resine epossidiche appartengono ad una classe di materiali ampiamente utilizzata che ha trovato largo impiego a partire dagli anni '40 del secolo scorso per una svariata serie di ragioni, tra cui la versatilità dei prodotti in resina e la possibilità di modificare a piacimento le proprietà del materiale agendo sulle cariche inerti e sugli additivi.

La maggior parte delle resine epossidiche impiegate tuttora sfrutta gli stessi reagenti di partenza dei primi tentativi di sintesi di questi materiali, ovvero il prodotto di reazione tra bisfenolo A ed epicheloridrina.

L'applicazione principale delle resine epossidiche, che rappresenta oltre il 50% della produzione, consiste nella realizzazione di rivestimenti.

Le proprietà di questi prodotti sono ottime per consentirne l'impiego come adesivi, rivestimenti o materiali compositi per varie applicazioni e questo perché durante la reazione di reticolazione non vengono liberate sostanze volatili e possono essere utilizzati co-monomeri diversi per raggiungere temperature di transizione vetrosa alte o basse a seconda delle necessità. Durante la polimerizzazione, la contrazione del sistema è ridotta al minimo raggiungendo un'adesione molto efficace su una serie di substrati differenti.¹

1.1 La classificazione dei polimeri²

I polimeri possono essere classificati in base alla loro natura, in base alla struttura o in base al loro comportamento termico, che a sua volta determina le condizioni in cui si possono trasformare in prodotti finiti. Seguendo la terza modalità di classificazione, i polimeri si dividono in termoplastici e termoindurenti.

Un polimero termoplastico può essere modellato innalzando la temperatura e una volta che è portato allo stato liquido può essere trasformato più volte. Il fuso polimerico è viscoso, il che favorisce la lavorazione del materiale in questo stato durante la fase di trasformazione. Le zone amorfe (random coil) di un polimero semicristallino presentano dei punti di aggancio fisici che vengono persi con l'aumento della temperatura; nelle regioni cristalline, con la somministrazione di calore, le catene riescono a muoversi l'una rispetto all'altra acquisendo energia e perdendo la cristallinità. Un polimero semicristallino manifesta una temperatura di fusione

abbastanza precisa, mentre un polimero amorfo rammollisce fino a diventare un liquido ad alta viscosità, ma senza però possedere una temperatura di fusione specifica. Il “fuso” (liquido polimerico ad alta viscosità) può essere rimodellato abbassando la temperatura con una certa velocità per controllare il grado di cristallinità: tanto più veloce è il raffreddamento quanto più amorfo risulterà essere il polimero.

Un polimero termoindurente è invece chimicamente reticolato. Questo materiale non può più essere riprocessato per riscaldamento e la quantità e il numero di reticolazioni presenti determinano le sue proprietà finali.

Se per un polimero termoplastico il fenomeno di indurimento è principalmente conseguenza del raffreddamento del fuso, per un polimero termoindurente la reticolazione e l'indurimento sono il frutto di una serie di reazioni chimiche che portano alla formazione di legami covalenti, non modificabili da variazioni di temperatura.

In questo elaborato si tratteranno approfonditamente dei sistemi a base di resina epossidica, un polimero termoindurente che ha moltissimi campi di utilizzo e applicazione.

1.2 Lo scopo della tesi

In questo lavoro di tesi sono stati studiati 8 sistemi commerciali di rivestimento resinoso per conto dell'azienda PavaResine s.r.l.. Un prodotto da impiegare per la realizzazione di un pavimento industriale richiede che il materiale adoperato sia resistente a sollecitazioni meccaniche, alle alte temperature e ad altri fenomeni, legati il più delle volte proprio allo sforzo che devono sopportare; inoltre, il materiale non deve degradare nel tempo per effetto di fenomeni fisico-chimici.

L'azienda era interessata a studiare nel dettaglio alcuni sistemi attualmente in commercio e valutare l'influenza della temperatura ambientale sulla velocità di reticolazione e sulle proprietà meccaniche dei prodotti finiti.

Si sono delineati tre obiettivi del lavoro di tesi: indagare la cinetica di reticolazione di 8 sistemi commerciali a diversa temperatura, definire come variano le proprietà meccaniche delle 8 preparazioni in base alla diversa temperatura di reticolazione, stabilire un trend delle proprietà meccaniche in funzione della composizione dei reagenti confrontando i risultati sperimentali ottenuti.

Questo studio potrà essere sfruttato nella formulazione di nuovi reagenti che riescano a soddisfare nuove esigenze di posa e a garantire le proprietà fisico-meccaniche di un prodotto di alta qualità.

1.2.1 PavaResine

L'acronimo PAVA che dà il nome all'azienda con cui è stato sviluppato questo lavoro di tesi è esplicitato in: *Produzione Applicazione Vetrificanti Anticorrosivi*. L'azienda si occupa dal 1978 di creare formulazioni per diverse tipologie di intervento nei settori industriale, alimentare, enologico, idrico e nella depurazione. Solo più recentemente, dal 2009, è stata attivata una nuova divisione legata alle tecnologie nei settori del restauro, risanamento delle superfici, architettura di interni, arredamento e oggettistica. Il tipo di materiale che viene impiegato per il rivestimento è resina di varia natura che, solo applicata con le dovute accortezze e procedure, restituisce un prodotto dalle caratteristiche ottimali.

Proprio perché non è possibile mettere a punto un unico prodotto che vada bene per ogni esigenza, PavaResine dispone di una rosa di prodotti per rivestimento adatti a fattori di stress precisi, generalmente fattori meccanici, idraulici, chimico fisici, dimensionali di planarità, pendenze o deformazioni, tipologia di supporto, destinazione d'uso civile, industriale, commerciale o ospedaliera. L'impegno dell'azienda è quello di fornire al cliente il prodotto ottimale per uno specifico utilizzo.

1.2.2 La posa di un pavimento

Un buon rivestimento in resina, per poter mantenere la qualità tecnica, la funzionalità e la qualità estetica nel tempo, deve essere posato seguendo delle norme di riferimento ben precise (UNI EN 10966). In questo lavoro è stato approfondito lo studio di pavimenti con rivestimenti resinosi.

Una rappresentazione schematica dei vari strati che compongono il sistema pavimento è riportata in Figura 1.

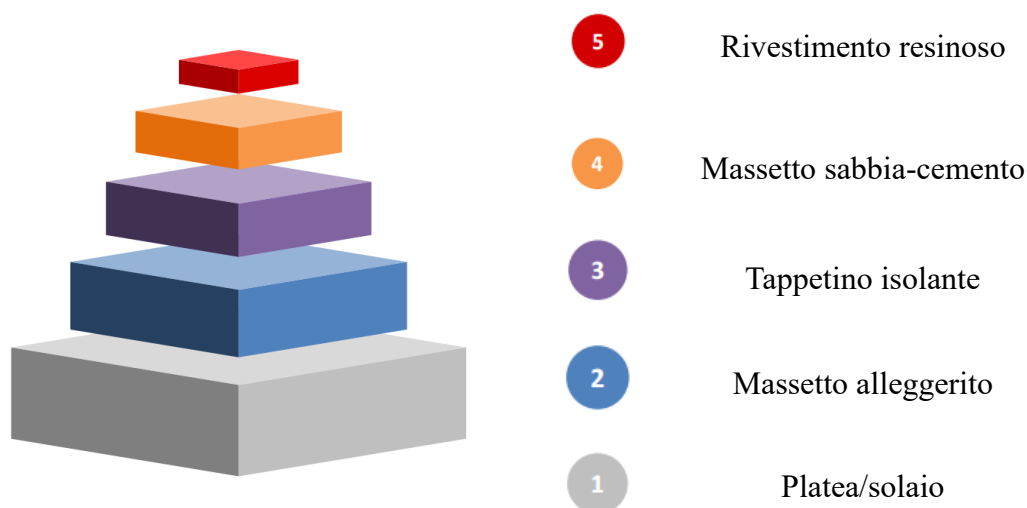


Figura 1 – Rappresentazione schematica del sistema pavimento con copertura epossidica

La qualità tecnica di un pavimento dipende dalla preparazione del supporto, dalla resina come materiale, dalla scelta del giusto ciclo applicativo e dalla situazione del microclima nei locali di posa.

Il massetto sabbia-cemento è la porzione a diretto contatto col prodotto resinoso e per questo ad esso devono essere rivolte delle attenzioni particolari durante la fase di posa. La verifica delle caratteristiche meccaniche del supporto è d’obbligo al fine di evitare potenziali problemi in seguito all’applicazione. I controlli da effettuare sul supporto sono relativi all’umidità, alla resistenza a compressione e al pull off, ovvero alla resistenza a trazione. Un sistema resinoso impermeabile non consente alle pressioni osmotiche di sfogare, con conseguente distacco per “sbollatura” del sistema, termine tecnico indicante la formazione di bolle.

Esistono varie tipologie di massetti su cui poggia il sistema resinoso, sabbia cemento o autolivellanti, tuttavia gli scopi di questo strato sono: l’ottenimento di un determinato livello in termini di quota, la capacità di ripartizione del carico degli elementi sovrastanti per concludere con la ricezione del pavimento finale. Ogni specie di massetto richiede una particolare tecnica di posatura, effettuata secondo norme tecniche ben precise che prevedano sempre un sopralluogo atto a definire dei piani di posa, progettare e solo in ultima istanza realizzare il rivestimento in resina.

Il numero di strati che precedono il rivestimento in resina finale può essere stabilito solo in seguito al sopralluogo e in base all’utilizzo che si vuole fare di un determinato sistema³.



Figura 2 - Esempio di una tipologia di sistema pavimento con rivestimento epossidico prodotto da PavaResine

1.3 La struttura della tesi

Il lavoro di tesi svolto si è configurato con un processo in divenire, in cui i risultati delle analisi effettuate sono serviti per alimentare la pianificazione delle attività successive.

Le tecniche impiegate sono state la calorimetria differenziale a scansione (DSC), la spettroscopia IR, la microscopia elettronica a scansione (SEM), l'analisi dinamico meccanica (DMA), le titolazioni acido-base in solvente non acquoso e verranno descritte nei rispettivi capitoli.

Al Capitolo 2 saranno presentati i sistemi studiati con le relative procedure di sintesi dei reagenti e i metodi necessari alla valutazione dei rapporti stechiometrici per la reticolazione dei prodotti. Sempre in questo capitolo verranno definiti il concetto di grammo equivalente e il metodo di determinazione di questo valore, fondamentali per il calcolo dei rapporti dei reagenti da impiegare per la realizzazione del prodotto finale.

Il Capitolo 3 sarà dedicato alla descrizione degli strumenti impiegati, con la relativa teoria delle tecniche. In particolare si troverà la descrizione della Calorimetria Differenziale a Scansione, la Spettroscopia FT-IR in configurazione ATR, la Spettroscopia Elettronica a Scansione e l'analisi a raggi X a Dispersione di Energia, l'Analisi Dinamico Meccanica, il dinamometro.

Il Capitolo 4 descriverà inizialmente il concetto di modello cinetico, per proseguire con lo studio della cinetica di reticolazione dei sistemi industriali complessi, che verrà messo a confronto con quello di un sistema epossidico più semplice. In questo capitolo

sarà delineato per quanto possibile il meccanismo di reazione e verranno messe in luce le difficoltà incontrate nella determinazione del modello cinetico.

Il Capitolo 5 sarà interamente dedicato alle proprietà meccaniche dei prodotti: agli studi di monitoraggio della temperatura di transizione vetrosa dei sistemi reticolati in condizioni isoterme seguono le prove meccaniche di flessione e compressione dei provini reticolati e la descrizione della morfologia assieme alle analisi composizionali.

Nel Capitolo 6 di discussione dei risultati si troverà un'analisi dettagliata di confronto tra provini reticolati a diversa temperatura, di cui saranno messe in evidenza le differenze inerenti le proprietà meccaniche e la composizione. Questo capitolo sarà particolarmente dedicato al confronto fra tutti i dati raccolti nelle analisi svolte e fungerà da resoconto di tutte le considerazioni fatte nei capitoli precedenti.

CAPITOLO 2

LE RESINE EPOSSIDICHE

2.1 La chimica delle resine epossidiche⁴

Il termine *resina epossidica* viene applicato sia al nome del pre-polimero che contiene almeno un gruppo epossido sia al polimero completamente reticolato. I prodotti a base epossidica sono tecnologicamente avanzati e moltissimi sono considerati ad alto valore aggiunto. Circa il 50% della produzione mondiale di resina epossidica viene impiegata per la realizzazione di rivestimenti per superfici e pavimenti.

Il prodotto finito viene ottenuto per reticolazione di un reagente a base epossidica, ad esempio un derivato del bisfenolo A e di un'epicloridrina, e di un indurente che può essere di varia natura. In questo lavoro di tesi si farà riferimento al reagente a base epossidica con il nome di *Reagente A* o *base*, mentre ad un generico indurente con il nome di *Reagente B* o *indurente*.

La reticolazione della resina epossidica consiste nella formazione di un network tridimensionale rigido in seguito all'apertura degli anelli epossidici della base per reazione esotermica con l'indurente. L'adattamento della formulazione dei reagenti consente una variazione nelle proprietà finali del prodotto che possono essere modificate in seguito all'aggiunta o alla rimozione di ingredienti nella miscela.

2.2 Reagente epossidico

2.2.1 Le proprietà e il meccanismo di sintesi del reagente epossidico

Per produrre il polimero reattivo epossidico è possibile seguire due strade: o si sfrutta l'elevata reattività di un'epicloridrina in ambiente basico con un composto ossidrilico, oppure si utilizza la reazione di ossidazione di composti insaturi ad epossidi grazie all'uso di peracidi, come l'acido peracetico, prestando attenzione all'eventuale formazione di glicole che abbasserebbe la resa di reazione.

Un importante intermedio per la produzione di resine epossidiche è il 2,3-epossipropilcloruro, dato che reagisce molto rapidamente con composti ossidrilici quali fenoli e alcoli funzionalizzando con un gruppo epossidico per deidroclorurazione l'anello aromatico e formando una cloridrina.

Le parti reattive della *base* sono i gruppi epossidici terminali del polimero ottenuto tramite una reazione industriale complessa: il primo step consiste nella reazione di eliminazione in catalisi basica che coinvolge i gruppi alcolici del BPA (Bisfenolo A) ed epicloridrina; successivamente per catalisi e reazione con BPA si ottiene il prepolimero reattivo (Diglicidilietere di bisfenolo A).⁵

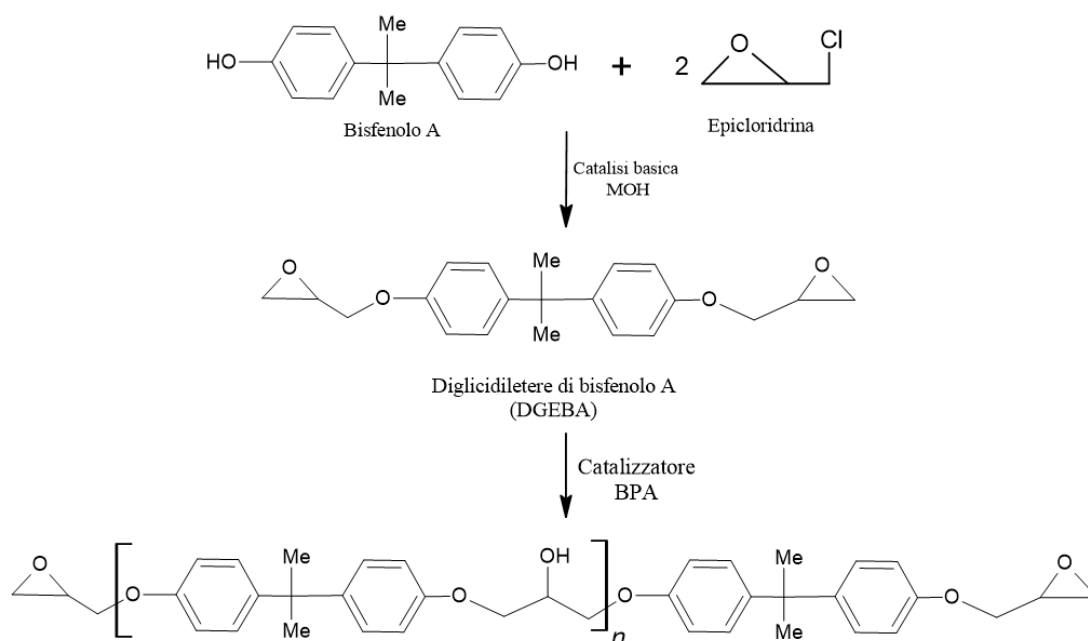


Figura 3 - Schema di reazione della sintesi del polimero epossidico reattivo

I composti ossidrilici che possono fungere da precursori sono molteplici, motivo per cui sono stati compiuti diversi studi anche relativi a molecole polifunzionali. Il fenolo maggiormente utilizzato risulta essere il bisfenolo A (BPA) che presenta 2 funzionalità ossidriliche.

I prodotti utilizzati in questo lavoro di tesi utilizzano polimeri epossidici ottenuti a partire dal solo bisfenolo A e per questo non saranno trattati i meccanismi relativi ad altri alcoli.

Per catalizzare la reazione si aggiunge dell'acqua, mentre per garantire un peso molecolare sufficientemente elevato è necessario lavorare in eccesso di epicloridrina. In questo contesto, il DGEBA reagisce con il BPA per allungare il polimero, attualmente ancora liquido, che fungerà da effettiva parte reattiva all'interno del *Reagente A*.⁴

2.2.2 *Le proprietà dell'indurente amminico e la sua composizione*

Affinché avvenga la reazione di reticolazione e si ottenga un prodotto termoindurente rigido, dalle buone proprietà meccaniche e non solubile, si fa reagire la resina epossidica (non reticolata) con un indurente. La reticolazione può avvenire sia per omopolimerizzazione iniziata da un agente catalitico sia per reazione di poliaddizione o copolimerizzazione con molecole multifunzionali. La scelta dell'indurente influenza non solo la cinetica di reazione, ma anche le proprietà del prodotto finale che si vogliono impartire. Ammine primarie o secondarie alifatiche o aromatiche polifunzionali, anidridi acide, resine di fenol-formaldeide e ammino-formaldeide sono solo alcuni esempi dei molteplici composti che potrebbero adoperarsi a tale scopo.⁶

Per motivi di segretezza aziendale non mi è stato possibile conoscere la composizione esatta dei reagenti, tuttavia mi è stato concesso di visionare una ricetta semplificata di tutti i reagenti, sia basi che indurenti, così da poter trarre delle conclusioni ragionevoli. La parte reattiva dei Reagenti B è rappresentata da ammine alifatiche, sia lineari che cicliche, aromatiche o addotti (vedi Paragrafo 2.2.3 per la spiegazione relativa agli addotti).⁷

Le ammine primarie alifatiche, sia lineari sia cicliche e anche quelle aromatiche sono sicuramente più reattive rispetto alle secondarie o alle terziarie. Si vedrà più approfonditamente al Paragrafo 4.1.1 che la velocità di reazione di un'ammina primaria è superiore alle altre, la cui presenza è comunque fondamentale per controllare il processo di reticolazione. Le ammine terziarie, infatti, per quanto non posseggano dei gruppi reattivi, fungono da catalizzatori della reazione di reticolazione anche alle basse temperature e velocizzano l'attacco nucleofilo all'eossido.⁸

Risulta altresì necessario sottolineare che il processo di reticolazione non avverrebbe in assenza di ammine primarie, che possono reagire con 2 gruppi epossido, espandendo il reticolo nelle tre dimensioni. Poiché in ogni formulazione non è presente mai un solo tipo di ammina, ma oltre ad ammine diverse sono presenti anche specie inerti, catalizzatori e modulatori della velocità di reazione; si intuisce che risulta particolarmente complesso studiare questi sistemi, soprattutto per quanto riguarda la cinetica di reticolazione.

Gli indurenti amminici presentano una problematica legata alla produzione e allo stoccaggio dei materiali: un'ammina, primaria o secondaria, a contatto con l'anidride

carbonica dell'aria, può reagire formando un anione carbammato che non è più in grado di reagire con i gruppi epossidici. La presenza dei carbammati è dannosa per un rivestimento epossidico poiché riduce il numero di gruppi amminici reattivi e conferisce al prodotto finale delle proprietà ottiche diverse da quelle attese, aumentandone l'opacità. Il meccanismo di questa reazione è stato ampiamente discusso, tuttavia non è ancora stato definito con certezza⁹; in Figura 4 si trovano le varie ipotesi attualmente proposte:

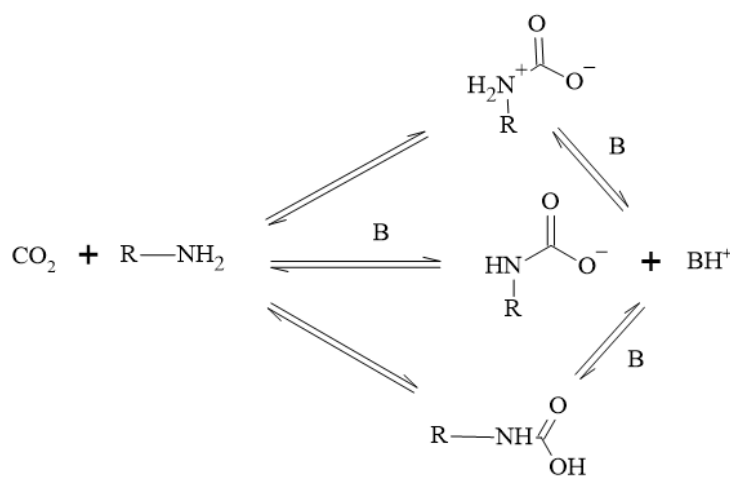


Figura 4 - Possibili meccanismi della reazione dell'anidride carbonica con una generica ammina primaria

Questa reazione indesiderata potrebbe essere evitata effettuando la reticolazione in atmosfera inerte; tuttavia, tale soluzione non è industrialmente accettabile per via di costi e logistica. Per far fronte a questo problema, si agisce generalmente con dei catalizzatori non amminici in modo tale che la reazione di polimerizzazione sia cineticamente più rapida rispetto a quella di reazione con l'aria. L'effetto dell'anidride carbonica può essere ridotto anche grazie all'utilizzo di addotti amminici.

2.2.3 Addotti

Poiché le ammine sono altamente volatili e reattive con la CO₂ atmosferica, nei Reagenti B si possono trovare a volte le molecole libere, mentre altre volte si usano degli addotti di ammine funzionalizzate e parzialmente reagite con materiali epossidici. In questo modo si riesce ad abbassare la volatilità del sistema, garantendo comunque una viscosità adatta alla miscelazione dei reagenti.

Il fatto che sia presente sempre una certa percentuale di ammina libera, implica che la concentrazione di gruppi amminici attivi potrebbe variare nel tempo sia per reazione

con la CO₂ sia per evaporazione, con conseguente variazione del grado equivalente amminico e quindi della stechiometria di reazione, ma anche che il composto possa provocare dei danni alla salute visto l'effetto irritante delle ammine. Si è osservato, però, che la presenza di ammina libera in eccesso rispetto ad un prepolimero è meno soggetta ai problemi sopra elencati, vista la formazione di addotti, e inoltre funge da catalizzatore della reazione in seguito alla miscelazione dei reagenti.⁶

Gli addotti contenuti nei Reagenti B utilizzati per questo studio sono tutti preparati a partire da resina epossidica liquida. La viscosità del sistema finale è adeguata all'utilizzo, la volatilità bassa e i rapporti di miscelazione sono elevati: bisogna assicurarsi che tutta la frazione epossidica presente reagisca, così da aumentare il numero di gruppi OH liberi che velocizzano la reazione.

L'utilizzo degli addotti è assai utile poiché la reattività di questi alla CO₂ atmosferica è ridotta. Inoltre, l'eccesso di ammina libera rispetto al monomero contenuto nel prepolimero in presenza di addotti è meno reattiva: ha una tensione di vapore inferiore ed è meno igroscopica se comparata con la sola ammina libera.

Oltre alla tipologia di addotti tra ammina e pre-polimero reattivo, sarebbe possibile sfruttare un'ampia gamma di addotti e composti indurenti per far fronte al problema di elevata reattività all'anidride carbonica. Tuttavia, ci sono dei testi che trattano ampiamente le caratteristiche del comportamento e delle proprietà delle singole specie e a questi si rimanda per una trattazione più approfondita.^{10,6}

2.3 I composti studiati e le loro proprietà

Ogni pavimento deve essere adatto al tipo di utilizzo per cui è predisposto: l'esposizione ad agenti chimici, ai raggi UV, alle alte temperature o alle sollecitazioni meccaniche sono le principali fonti di stress esterno che un materiale avente tale funzione deve sopportare. In questo lavoro di ricerca sono stati studiati 8 sistemi commerciali, indicati dal responsabile del laboratorio controllo e qualità e ricerca e sviluppo dell'azienda PavaResine. Non essendo possibile divulgare i nomi dei reagenti impiegati, nell'intero documento si farà riferimento a questi con delle opportune sigle, riportate in Tabella 1. Tra i composti commerciali studiati, quattro condividevano la stessa base di reagente epossidico standard (BS), mentre gli altri quattro la base con reagente epossidico evoluta (BSE); gli indurenti a base amminica sono stati scelti in modo tale da trovare un campione con proprietà analoga in entrambe le serie. La

formulazione del reagente amminico è quella che determina la prevalenza di una particolare caratteristica nel materiale, essendo la base epossidica comune per i quattro sistemi.

Ognuno dei reagenti, A e B, impiegati nel lavoro di tesi è stato formulato opportunamente dall'azienda e non è stata mai apportata alcuna modifica alla formulazione.

Tabella 1 - Miscele commerciali studiate con relative sigle di abbreviazione

Base	Base Standard (BS)	Sigla	Base Standard Evolution (BSE)	Sigla
Indurente	Indurente Chimicamente Resistente	RC	Indurente Chimicamente Resistente Evolution	RCE
	Indurente UV-Resistente	RUV	Indurente UV-Resistente Evolution	RUVE
	Indurente Meccanicamente Resistente	RM	Indurente Meccanicamente Resistente Evolution	RME
	Indurente Resistente alte Temperature	RT	Indurente Resistente alte Temperature Evolution	RTE

Oltre ai sistemi riportati in Tabella 1, è stato studiato anche un nono sistema semplice in cui è ridotta al minimo la quantità di cariche e additivi, mentre è massimizzata la percentuale di materiale reattivo sia nella *Base* sia nel *Reagente B*. Il sistema in questione sarà indicato in seguito come Base Epossido - Indurente Amminico (BE_A) e sarà impiegato nel confronto con i dati raccolti dai sistemi complessi.

2.3.1 Composizione dei reagenti a base epossidica

Non è possibile fornire in questo documento l'esatta composizione dei reagenti per motivi di segretezza aziendale, tuttavia saranno riportate le principali specie presenti e le loro relative funzioni.

Entrambi i reagenti a base epossidica contengono una certa percentuale di polimero ottenuto a partire dal bisfenolo A, la cui sintesi è già stata descritta nel Paragrafo 2.2.1. La percentuale di componente reattiva, al contrario di come ci si aspetterebbe, non supera il 50% per nessuna delle due basi: BS è composta da circa il 35% di polimero reattivo, mentre BSE per il 45%. Le altre componenti sono di varia natura, spesso analoghe in entrambi i reagenti, ma presenti in percentuali diverse. In Tabella 2 si riporta un elenco delle specie presenti nelle due formulazioni BS e BSE con le relative funzioni e viene indicata la base che presenta una percentuale maggiore della sostanza:

Tabella 2 - Composizione della resina epossidica non reticolata (Reagente A)

Componente	Funzione	Prevalenza nella base
Resina epossidica BPA	Parte reattiva	BSE
Plastificante	Controlla la viscosità	BSE
Diluente reattivo	Controlla la viscosità, partecipa al processo	BS
Pigmenti	Colorano la base	Uguale percentuale
Antischiuma	Evita la formazione di schiuma durante la miscelazione	BSE
Cera	Plastificante	BSE
Bagnante pigmenti	Favorisce la dispersione dei pigmenti	BS
Additivi vari		BSE
Antiflocculante	Evita la formazione di aggregati colloidali e squilibri di composizione	Uguale percentuale
Baritina	Carica inerte, conferisce proprietà meccaniche	BS
Quarzo	Carica inerte, conferisce proprietà meccaniche	BSE

La base BS contiene una percentuale di baritina, o barite, superiore rispetto alla percentuale di parte reattiva. La baritina, o barite, è un minerale composto per la maggior parte da solfato di bario, da cui il nome, e funge da estensore oltre che protettore dalle radiazioni UV. In edilizia, si definisce “estensore” un materiale

chimicamente inerte che conferisce proprietà di resistenza chimico-fisica se opportunamente miscelato alla massa di materiale.

Il reagente BSE è composto da una percentuale nettamente inferiore di carica inerte, metà della quale costituita da baritina e l'altra metà di quarzo. Il quarzo controlla le proprietà elettriche del materiale, la dimensione media delle particelle e degli aggregati nei prodotti, ha buona resistenza fisico-meccanica e, di riflesso, incrementa anche quella della formulazione in cui è inserito.¹¹

Una descrizione più approfondita anche delle altre cariche verrà fornita ai Capitoli 5 e 6, per studiare in maniera più approfondita il legame tra le proprietà meccaniche e la composizione.

2.3.2 Composizione dei reagenti a base amminica

Come accennato al Paragrafo 2.2.2, la scelta dell'ammina risulta fondamentale per le proprietà che si vogliono impartire al prodotto. Viste le criticità relative alla volatilità delle ammine, si sfrutta la composizione del reagente RC come punto di partenza per molti altri indurenti. Il reagente RC contiene una percentuale di resina epossidica BPA inferiore alla metà di quella di ammina alifatica e un'elevata percentuale di plastificante. Se inserito in altri Reagenti B, l'indurente RC prende il nome di Addotto C. Aggiungendo altre specie all'indurente RC si modificano le proprietà del reagente B, e quindi del prodotto. In questo modo è possibile soddisfare le richieste di mercato, conferendo maggiore resistenza e tenuta per un particolare tipo di esposizione.

Nella Tabella 3 si riportano le composizioni dei reagenti studiati, omettendo le percentuali delle specie presenti, ma elencandoli in ordine di quantità decrescente.

Tabella 3- Composizione degli indurenti a base amminica

RC	Funzione	RCE	Funzione
Plasticante	Favorisce la miscelazione dei reagenti	Addotto C	Stabilizza la volatilità del sistema
Ammina alifatica	Parte reattiva	Ammina cicloalifatica	Parte reattiva
Resina epossidica BPA	Forma Addotto C	Resina epossidica BPA	Forma Addotto
		Plasticante	Favorisce la miscelazione dei reagenti
RUV	Funzione	RUVE	Funzione
Addotto C	Stabilizza la volatilità del sistema	Addotto C	Stabilizza la volatilità del sistema
Opacante minerale		Cere	Plasticanti
Quarzo	Carica inerte	Baritina	carica inerte
Alcol	Solvente	Bagnante	Disperde le cariche
		Additivi vari	
RM	Funzione	RME	Funzione
Plasticante	Favorisce la miscelazione dei reagenti	Plasticante	Favorisce la miscelazione dei reagenti
Addotto aromatico	Stabilizza la volatilità del sistema	Ammina cicloalifatica	Parte reattiva
Ammina aromatica	Parte reattiva	Ammina aromatica	Parte reattiva

RT	Funzione	RTE	Funzione
Blend ammine alifatiche e aromatiche	Parte reattiva	Polieterammina	Parte reattiva
		Ammina cicloalifatica	Parte reattiva
		Resina epossidica BPA	Forma Addotto

Per realizzare un pavimento non è sufficiente stendere la resina epossidica, ma è necessario rispettare una serie di passaggi di cui solo uno è rappresentato dalla gettata di epossidica. Nel lavoro di tesi, è stato studiato esclusivamente il comportamento dello strato di resina epossidica reticolata senza diluizione aggiuntiva. La diluizione avrebbe infatti dato dei problemi di interferenza nella fase di analisi strumentale, rendendo interferiti e quindi inutilizzabili i dati ottenuti dalle misure.

2.4 Il problema del peso molecolare

Le resine epossidiche prodotte e messe in commercio non hanno un peso molecolare ben definito, visto il diverso numero di unità costitutive n che si possono rintracciare nella formula di struttura.

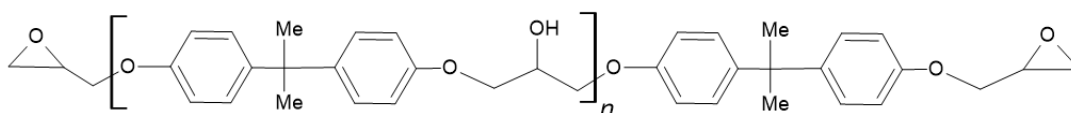


Figura 5 - Polimero reattivo che viene inserito all'interno della base epossidica, Reagente A

I pesi molecolari sono distribuiti secondo una gaussiana distorta², il cui massimo è strettamente legato al rapporto BPA/epicloridrina utilizzato nella fase di sintesi: al diminuire del rapporto, aumenta il numero di unità bisfenoliche nel polimero.

Oltre al contenuto epossidico bisogna considerare l'eventuale presenza di cloruri idrolizzabili, di specie residue dalle reazioni precedenti, la viscosità del sistema e il momento di raggiungimento del punto di gel. Sono stati sviluppati dei metodi per il calcolo del contenuto di cloruri totale, ma che non verranno trattati in questo contesto.⁴

Ciò che risulterà di particolare interesse per questo lavoro di tesi sarà la determinazione del numero di gruppi epossidici reattivi nella Base epossidica; in questo modo si può risalire alla stechiometria da utilizzare con l'indurente per raggiungere la completa reticolazione. Per resine epossidiche che posseggono anche una parte reattiva alcolica, risulta necessaria la determinazione del numero di gruppi ossidrilici, potenzialmente reattivi con l'indurente e attivanti per l'epossido.

2.4.1 Il peso equivalente epossidico e amminico

Noto che il peso molecolare delle catene epossidiche funzionalizzate varia e che sia la *Base* che il *Reagente B* non sono costituiti solo da parti reattive ma sono coformulate con additivi, plastificanti e altre componenti, non è possibile valutare la stechiometria di reazione sulla base del peso, ma sarà necessario determinare il peso equivalente sia amminico che epossidico, ovvero la quantità in grammi di sostanza che corrisponde ad una mole di gruppi funzionali.¹² Solo dopo tale valutazione è possibile ricavare le proporzioni in massa dei reagenti richieste affinché si raggiunga la completezza della reticolazione.

Per la determinazione del grado equivalente amminico ed epossidico sono state seguite delle metodiche aziendali interne che verranno descritte in seguito, ma che non vengono applicate in normali controlli di routine. L'azienda utilizza infatti delle apposite tabelle di calcolo per la definizione dei rapporti corretti da utilizzare, sulla base dei dati delle schede tecniche dei fornitori.

È già stato evidenziato che il peso molecolare delle catene polimeriche è distribuito attorno ad una curva a campana: per lo svolgimento dei calcoli mediante tabella, viene usato il dato del peso molecolare medio dichiarato da scheda tecnica, quindi il valore che si ricava è solo indicativo poiché un certo lotto potrebbe contenere catene polimeriche distribuite in range di pesi molecolari superiori o inferiori rispetto al valore medio. A rigore, ogni lotto di produzione dovrebbe avere una specifica valutazione del peso equivalente e questo non risulta economicamente possibile, sia in fatto di materie prime che di tempo da dedicare all'analisi.

Nonostante la preparazione delle varie mescole sia stata effettuata sulla base dei rapporti forniti dall'azienda, è stata svolta la procedura analitica per la determinazione dei pesi equivalenti epossidico e amminico di tutti i prodotti commerciali studiati.

2.4.2 La teoria delle titolazioni in solvente non acquoso¹³

La titolazione è una tecnica utilizzata per determinare la concentrazione non nota di una specie di interesse utilizzando la reazione di neutralizzazione con una specie titolante a concentrazione nota. Nelle titolazioni in solvente acquoso, si sfrutta la neutralizzazione di una base di Bronsted (o un acido) con un acido di Bronsted (o una base rispettivamente) e si determina il punto equivalente, ossia quel punto in cui la concentrazione di acido e di base in soluzione si equivalgono. Il monitoraggio dell'andamento della titolazione può essere effettuato mediante metodi colorimetrici o potenziometrici.

Perché l'operazione di titolazione sia efficace è necessario disporre non solo di una soluzione titolante correttamente preparata, standardizzata e stabile nel tempo, ma anche fare in modo che la specie di interesse sia sciolta completamente nel solvente opportuno. Il solvente deve essere anfiprotico, ovvero deve avere una certa costante di autoprotolisi per permettere la parziale neutralizzazione delle specie acide o basiche presenti. È fondamentale, dunque, che in soluzione si instaurino gli equilibri definiti dalle Equazioni 2.1 e 2.2:



Dove SH è il solvente, AH la specie acida, B la base.

Se l'equilibrio delle reazioni è fortemente spostato verso destra, allora il solvente impiegato si dice livellante e verrà esaltato il comportamento degli acidi e delle basi in questione senza particolari distinzioni (un acido forte sarà sempre completamente dissociato in acqua, indipendentemente dal tipo di acido).

Un caso diverso da quello appena descritto riguarda l'utilizzo di solventi non acquosi come l'acido acetico glaciale (CH₃COOH): vista l'acidità del solvente, le ammine sono presenti principalmente sotto forma di acetato di ammonio, nonostante siano considerate delle basi deboli in solvente acquoso, e sono "livellate" dal solvente. In una titolazione con acido acetico come solvente è lo ione acetato che reagisce con l'acido, nonostante gli equilibri in gioco siano più complicati rispetto a quelli definiti per le titolazioni in soluzione acquosa.

Il livellamento può essere un limite all'utilità di un solvente poiché potrebbe non differenziare per nulla la forza delle specie presenti nel campione e determinare la forza totale delle componenti acide o basiche. La scelta del solvente deve essere tale da non dare reazione di idrolisi, o almeno dovrebbe fare in modo che questa sia trascurabile per non compiere errori nella determinazione del punto equivalente.

In soluzione acquosa, i valori di pH sono collegati alla definizione della costante di autoprotolisi dell'acqua come indicato dall'Equazione 2.3:

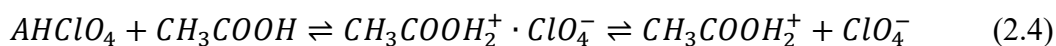
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log K_W + \log[OH^-] \quad (2.3)$$

Per solventi diversi dall'acqua, ma che presentano comunque una certa costante di protolisi, possono essere utilizzate le stesse formule variando il valore della costante di autodissociazione. Al variare del valore della costante, cambia anche il pH di neutralità e quindi la forza di un acido sarà ridefinita sulla base di questa “nuova” scala.

È stato dimostrato che sebbene la posizione dell'equilibrio cambi, la relazione tra la forza acida e basica delle specie deve essere mantenuta anche in solventi diversi, altrimenti non sarebbe possibile fare predizioni teoriche di alcun tipo. L'acidità e la basicità del solvente, unite alla costante dielettrica dello stesso, sono le variabili da cui dipende l'entità dello spostamento dell'equilibrio di dissociazione. Solventi con costanti dielettriche molto basse consentono di osservare fenomeni come ad esempio la dimerizzazione e la formazione di legami a idrogeno.

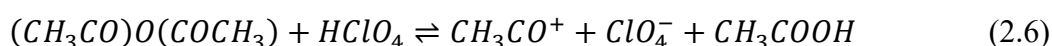
La solubilità di una specie nel solvente dipende da diversi fattori: il tipo di interazione della molecola col solvente, l'effetto sterico legato a gruppi funzionali, effetti di solubilità e precipitazione di sali, la temperatura. Nel caso di composti debolmente polari come gli epossidi o le ammine, sarebbe impensabile condurre una titolazione in soluzione acquosa vista la scarsissima solubilità delle resine in acqua. Le operazioni di titolazione per la determinazione del peso equivalente epossidico sono state svolte in un solvente organico anfiprotico acido: acido acetico glaciale.

In acido acetico glaciale anche gli elettroliti forti, definiti in acqua come acidi e basi “forti”, sono debolmente dissociati secondo l'equilibrio mostrato nell'Equazione 2.4 che descrive una soluzione contenente acido acetico glaciale e acido perclorico:



In solventi fortemente polari questo equilibrio non esisterebbe se non passasse anche per lo stato intermedio di zwitterione e l'acido, forte, sarebbe completamente dissociato. Il -logaritmo della costante di dissociazione (pK_a) dell'acido perclorico in acido acetico glaciale è 4.87. Le basi che esistono in acido acetico glaciale in forma di acetato sono considerate livellate nel senso di Bronsted ed è impossibile distinguerle tra loro se completamente dissociate; per queste specie è possibile determinare solamente il contributo totale di base. La titolazione di un acido molto debole non deve essere effettuata in un solvente fortemente basico, anche se il valore della costante di dissociazione dell'acido in tale mezzo è molto più alto che in un solvente aprotico, a causa della tendenza alla formazione di sali. Il fattore decisivo per la riuscita della titolazione, ad eccezione della basicità del titolante, non è il valore assoluto della K_a , quanto il suo rapporto con quello del solvente; l'acidità del solvente deve, in altre parole, essere sufficientemente bassa da impedire la protolisi.

I solventi organici richiedono degli accorgimenti ulteriori rispetto a quelli acquosi, legati ad esempio al coefficiente di espansione della specie organica titolante che potrebbe portare ad errori nella determinazione del titolo, alla minore stabilità nel tempo della soluzione titolante legata alla sensibilità maggiore alla CO_2 o verso inquinanti come grassi presenti sulla buretta, che obbligano ad accorgimenti di correzione dei dati e ad una standardizzazione frequente. L'acido acetico glaciale è stato il primo solvente organico impiegato per la determinazione di basi deboli e risulta tuttora utilizzato a patto che il contenuto di acqua nel reagente titolante sia inferiore all'1%. La rimozione completa dell'acqua è fondamentale per identificare meglio il punto di viraggio dell'indicatore ed è effettuata con anidride acetica (anche se in eccesso darebbe acetato quindi non sarebbe un problema):



Il metodo più preciso ed accurato per la determinazione del punto equivalente è quello potenziometrico, tuttavia il più semplice ed usato per analisi occasionali è quello colorimetrico. Per avere un risultato preciso è necessario che il cambiamento di colore dell'indicatore sia netto, cosa che non sempre avviene in solvente organico. Per facilitare la visione del punto equivalente e osservare meglio il viraggio, viene

aggiunto a volte un solvente inerte, come il cloroformio, in quantità non troppo elevata da alterare la polarità del solvente ed oscurare il punto equivalente.

La determinazione di un certo gruppo di analiti, ad esempio ammine, è possibile solo se le pK_B del gruppo sono le stesse e questo potrebbe non essere vero in presenza di gruppi sostituenti. A livello potenziometrico sarebbe possibile distinguere le ammine aromatiche da quelle alifatiche, mentre con indicatore colorimetrico si valuta il contenuto totale di gruppi reattivi.

L'indicatore colorimetrico impiegato per questo tipo di titolazioni è il cristallo-violetto, di cui si riporta la formula di struttura e di risonanza in Figura 6.

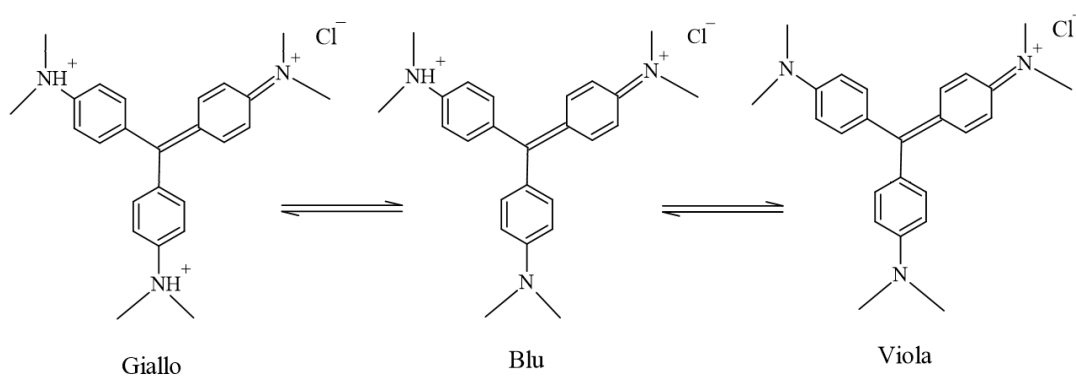


Figura 6 – Equilibrio acido-base dell'indicatore colorimetrico cristallo-violetto

Questo indicatore ha due regioni di cambiamento cromatico: il punto di fine è preso al momento della transizione dal violetto al blu (forma monoprotonata) mentre il passaggio dal blu al giallo (doppia protonazione) è indice che la titolazione è andata oltre. In alcuni metodi si richiede di raggiungere il blu-verde, colorazione intermedia tra il primo e il secondo viraggio, a causa dell'elevata concentrazione salina del campione. La soluzione di indicatore è preparata allo 0.1% in acido acetico glaciale.

L'acido più spesso impiegato come titolante è l'acido perclorico, vista la sua estrema forza, in concentrazioni dell'ordine 0.1M.

Per la determinazione del grado equivalente epossidico e amminico sono state eseguite delle titolazioni con acido perclorico in acido acetico glaciale con rivelazione colorimetrica del punto di fine e indicatore cristallo-violetto. Si tratta di un metodo molto diffuso e usato di routine nello sviluppo di nuove formulazioni.

2.4.3 Determinazione del peso equivalente epossidico

Il metodo utilizzato per la determinazione del peso equivalente epossidico è un metodo interno, messo a punto a partire da normative di riferimento (DIN ISO 16945, ASTM D 1652 (test B)) e da documenti bibliografici (Bollettino Shell Chemicals EP 1.5.2 (T2894/1.79/1500) e Epoxy resins).¹²

Il metodo richiede di solubilizzare la resina in un opportuno solvente ed effettuare una titolazione in eccesso di cetil trimetilammonio bromuro (CTAB) con una soluzione standard di acido perclorico in acido acetico e indicatore cristallo violetto.

La titolazione non ha luogo in soluzione acquosa, bensì in solvente organico; il gruppo epossido è molto reattivo e l'apertura di anello per interazione con un alogenuro o un idruro è talmente rapida e quantitativa da riuscire a titolare l'eossido come una base.

Il campione da analizzare è fortemente idrofobico e per questo motivo può essere sciolto solo in cloroformio. Nel paragrafo 2.4.2 è stata approfondita la teoria delle titolazioni in ambiente non acquoso, compreso il meccanismo di reazione.

2.4.3.1 Apparecchiatura e reagenti

Per effettuare la titolazione delle 2 basi epossidiche sono stati utilizzati una buretta, un termometro, acido acetico glaciale, cetil trimetilammonio bromuro (CTAB), acido perclorico al 60%, anidride acetica, cloroformio, indicatore cristallo violetto e ftalato acido di potassio (standard).

2.4.3.2 Procedimento

Disponendo già dell'indicatore, è stata preparata la soluzione titolante di acido perclorico in acido acetico (0.1M circa) seguendo il metodo interno e attendendo più delle 8 ore consigliate per favorire la reazione di disidratazione dell'acido acetico glaciale utilizzando l'anidride acetica (Equazione 2.5).

Preparata la soluzione titolante, dopo 7 giorni è stata effettuata la standardizzazione con ftalato acido di potassio, solubilizzato in acido acetico glaciale. L'indicatore cristallo-violetto, di cui vengono aggiunte 4 gocce in ogni soluzione da titolare, presenta un viraggio giallo-blu tra la forma mono-acida e la forma bi-acida; secondo il metodo, la titolazione va arrestata al raggiungimento del colore verde smeraldo con colorazione stabile per almeno 2 minuti.

Dopo aver stabilito il titolo della soluzione titolante, è stato verificato che il CTAB da impiegare per l'analisi di interesse non fosse inquinato. Il tensioattivo è stato sciolto in cloroformio e acido acetico glaciale e titolato sempre in presenza di indicatore. Il viraggio è rientrato nei limiti di volume di titolante imposti dal metodo, dunque è stato possibile utilizzarlo per le analisi dei Reagenti A.

Entrambi i campioni di interesse sono stati titolati per 3 volte. È stata preparata la soluzione da titolare sciogliendo i reagenti in cloroformio e aggiungendo poi acido acetico glaciale, solvente di reazione. È stato aggiunto CTAB in eccesso e infine l'indicatore colorimetrico prima di titolare. Il cloroformio, oltre a facilitare la solubilità del campione in acido acetico, accentua anche il viraggio dell'indicatore poiché considerato solvente inerte (Paragrafo 2.4.2).

2.4.3.3 La chimica del metodo¹³

Il CTAB è un tensioattivo cationico il cui controione è un bromuro. L'alogenuro ha la forza sufficiente per attaccare ed aprire per addizione nucleofila l'anello epossidico. L'alcolato ottenuto in questo modo può essere neutralizzato dall'acido forte della soluzione titolante fino a che, in presenza di un eccesso di acido, si ha il viraggio dell'indicatore colorimetrico dal blu (forma monoprottonata più basica) al blu-verde (completamento della monoprottonazione). Il meccanismo di reazione è riportato in Figura 7:

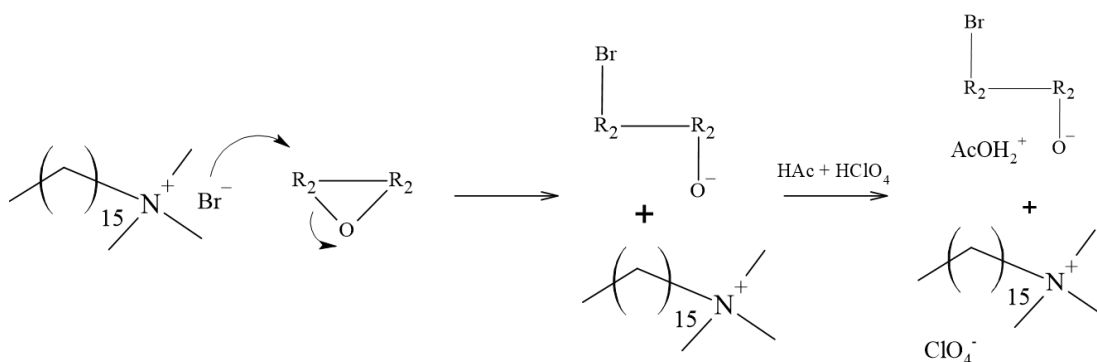


Figura 7 – Meccanismo della reazione di titolazione parte reattiva epossidica

Il meccanismo non del tutto chiaro è quello che porta al viraggio dell'indicatore, tuttavia il metodo è valido per titolazioni di questo tipo in solvente organico.

2.4.3.4 Analisi dati

Per determinare la molarità della soluzione titolante è stata utilizzata la formula riportata in Equazione 2.7

$$M = \frac{W \cdot 1000}{204.2 \cdot V} \quad (2.7)$$

Dove W è la massa in grammi di campione e V il volume in millilitri di soluzione titolante utilizzata fino al viraggio dell'indicatore.

La soluzione titolante ha una concentrazione 0.117 ± 0.001 M in acido perclorico.

Per determinare il peso equivalente epossidico (in inglese EEW) in grammi/mole, si è utilizzata la formula riportata in Equazione 2.8:

$$EEW \left(\frac{g}{mol} \right) = \frac{1000 \cdot m}{(V_1 - V_2) \cdot M} \quad (2.8)$$

Con m il peso del campione in grammi, V_1 il volume di soluzione titolante utilizzata per il campione e V_2 il volume di titolante usato per il bianco (in questo caso trascurabile).

Si riportano in Tabella 4 i risultati ottenuti dalla titolazione con relativa incertezza calcolata come semidispersione massima; vengono indicati inoltre anche i pesi equivalenti forniti come riferimento dall'azienda (EEW ref).

Tabella 4 - Peso equivalente epossidico dei Reagenti A e confronto con valori di riferimento aziendali

EEW BS (g/eq)	EEW ref BS (g/eq)	EEW BSE (g/eq)	EEW ref BSE (g/eq)
456.5 ± 4.5	506	466.2 ± 4.5	401

2.4.4 Determinazione del peso equivalente amminico

Come nel caso dei reagenti epossidici, sarebbe erroneo pensare che sia possibile determinare la concentrazione dei gruppi reattivi sulla sola base del peso: sebbene le ammine reattive abbiano un loro peso molecolare, plasticizzanti, addotti, cariche inerti generalmente inorganiche e cere hanno per la maggior parte natura polimerica e potrebbero limitare il numero di gruppi effettivamente disponibili; la stessa formazione degli addotti richiede l'utilizzo di un eccesso di ammina in modo tale che la resina

epossidica BPA reagisca completamente, tuttavia non è noto a priori il numero esatto di siti amminici reagiti.

Anche per determinare il peso equivalente amminico degli indurenti è stato seguito un metodo analitico interno basato su una titolazione in ambiente non acquoso che sfrutta la stessa soluzione titolante di acido perclorico in acido acetico glaciale.

Il metodo interno è stato messo a punto prendendo spunto e nozioni dalla Bibliografia “Epoxy resins” May 1076-1078 e dal Bollettino Shell Chemicals EP 1.5.9 (T2898/1.79/1500).¹⁴

2.4.4.1 Apparecchiatura e reagenti

Per effettuare la titolazione degli 8 indurenti amminici sono stati utilizzati una buretta, un termometro, acido acetico glaciale, acido perclorico al 60%, anidride acetica, cloroformio, indicatore cristallo violetto e ftalato acido di potassio (standard).

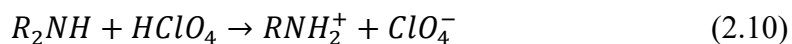
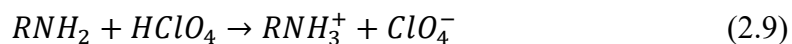
2.4.4.2 Procedimento

La soluzione titolante è la stessa utilizzata per la determinazione del grado equivalente epossidico, dunque si fa riferimento al Paragrafo 2.4.3.2 sia per la descrizione del procedimento di preparazione della soluzione titolante sia per la standardizzazione con ftalato acido di potassio.

Per l'analisi dei reagenti, si è sciolta una precisa quantità di ogni campione in cloroformio ed è stato aggiunto acido acetico glaciale. Dopo l'aggiunta dell'indicatore colorimetrico è stata effettuata la titolazione con soluzione titolante standardizzata sotto costante agitazione meccanica. Anche in questo caso è stata effettuata la titolazione del bianco e sono state svolte tre prove per ogni campione.

2.4.4.3 La chimica del metodo¹³

Le titolazioni degli indurenti amminici ricordano le titolazioni acido base in soluzioni acquose: le ammine vengono protonate fino ad ottenere il sale quaternario e, come nel caso delle resine epossidiche, il viraggio si ha quando in soluzione è presente un eccesso di acido. Le reazioni dell'acido perclorico con ammine primarie e secondarie sono le seguenti:



Vista anche la possibilità delle ammine terziarie di acquisire un protone, si rischia di compiere un errore in eccesso nella stima dei gruppi reattivi che, tuttavia, non è evitabile.

2.4.4.4 *Analisi dei dati*

Le prove di determinazione del grado equivalente amminico sono state svolte in una giornata differente da quella in cui è stato calcolato il peso equivalente epossidico. In questo secondo contesto, anche per la valutazione del titolo della soluzione titolante sono state eseguite 3 ripetute. La concentrazione della soluzione titolante, calcolata secondo l'Equazione 2.7, vale 0.12108 ± 0.00084 M in acido perclorico. La variazione del titolo potrebbe essere legata all'inizio della decomposizione all'aria della soluzione titolante. Tuttavia, rientra ugualmente nei limiti consentiti del metodo.

In primo luogo si calcola l'alcalinità del campione, ovvero la quantità equivalente di KOH per grammo di campione, utilizzando la formula riportata nell'Equazione 2.11

$$\text{alcalinità} \left(\frac{mg_{KOH}}{grl} \right) = \frac{[(V_1 - V_2) \cdot M \cdot 56.1]}{m} \quad (2.11)$$

Con V_1 il volume della soluzione titolante, V_2 il volume di titolazione del bianco, M la molarità della soluzione titolante di acido perclorico e m il peso del campione in grammi.

La formula che consente la conversione da alcalinità a peso equivalente amminico (in inglese NEW) è espressa dall'Equazione 2.12:

$$NEW = \frac{56000}{2 \cdot \text{alcalinità}} \quad (2.12)$$

Si riportano in Tabella 5 i risultati ottenuti dalla titolazione con relativa incertezza stimata come semidispersione massima; vengono indicati inoltre anche i pesi equivalenti forniti come riferimento dall'azienda (NEW ref).

Tabella 5 - Peso equivalente amminico Reagenti B e confronto con valori di riferimento aziendali

NEW RC (g/eq)	NEW ref RC (g/eq)	NEW RCE (g/eq)	NEW ref RCE (g/eq)
109.08 ± 0.52	117	104.0 ± 1.0	104
NEW RUV (g/eq)	NEW ref RUV (g/eq)	NEW RUVE (g/eq)	NEW ref RUVE (g/eq)
138.4 ± 7.9	160	237 ± 10	241
NEW RM (g/eq)	NEW ref RM (g/eq)	NEW RME (g/eq)	NEW ref RME (g/eq)
89.6 ± 1.1	90	98.2 ± 2.1	94
NEW RT (g/eq)	NEW ref RT (g/eq)	NEW RTE (g/eq)	NEW ref RTE (g/eq)
35.2 ± 1.5	36	63.8 ± 5.4	71

2.4.5 Commenti sui dati raccolti

Come evidente dai dati espressi in Tabella 4 e Tabella 5, per alcuni campioni i valori dei pesi epossidici ricavati sperimentalmente si discostano statisticamente da quelli forniti dall'azienda.

Nel caso dei reagenti epossidici (Tabella 4) lo scostamento tra i dati trovati e quelli di riferimento è molto marcato, tanto da differenziarsi addirittura di 50 g/eq. È facile ipotizzare che i lotti di materiale di cui è stato valutato sperimentalmente il peso equivalente avessero una distribuzione del peso molecolare medio dei polimeri diverso rispetto a quella dei dati forniti da scheda tecnica. Un'altra variabile da considerare è la determinazione del punto equivalente della titolazione: la pigmentazione del campione unita alla grande concentrazione della carica inerte contenuta nei reagenti, potrebbero aver contribuito ad una erronea valutazione del viraggio, nonostante sia stata seguita nel dettaglio la procedura analitica. Sul fronte industriale non sarebbe possibile effettuare controlli su ogni lotto e ne consegue che la reticolazione potrebbe non avvenire completamente, lasciando dei gruppi epossidici in eccesso (se il peso equivalente reale fosse minore dello stimato) o dei gruppi amminici in eccesso (se il peso equivalente reale fosse maggiore dello stimato).

Anche nel caso della valutazione dei pesi equivalenti amminici si notano dei valori che si discostano dal dato dichiarato. Lo scostamento è meno marcato rispetto ai dati trovati per le basi: le ammine sono molecole di peso molecolare inferiore, hanno mobilità maggiore e presentano una colorazione meno marcata che consente di cogliere meglio il viraggio dell'indicatore. Si noti che le maggiori differenze tra valore di riferimento e quello determinato sperimentalmente si hanno per indurenti che contengono addotti o cariche aggiuntive. Per quanto riguarda il problema accennato al Paragrafo 2.4.4.3, relativo all'errore in eccesso compiuto nella titolazione delle ammine terziarie, c'è da sottolineare che il quantitativo di queste è ridotto in quanto fungono esclusivamente da catalizzatori di reazione.¹⁵ Inoltre, visto ciò che è stato ottenuto nel numero di gruppi epossidici stimati, è altrettanto accettabile l'ipotesi che industrialmente si possa sopportare un certo errore anche sulla stima delle ammine, purché in fase di formulazione si introduca una tolleranza elevata e sapendo che lo scostamento sia sempre un errore sistematico in eccesso.

CAPITOLO 3

STRUMENTAZIONE E METODI

Nella fase sperimentale di questo lavoro di tesi è stata utilizzata una serie di strumenti e sono state impiegate una serie di tecniche che verranno descritte in questo capitolo. Le motivazioni che hanno spinto ad utilizzare una tecnica piuttosto che un'altra saranno esplicate nei capitoli dedicati. È stato escluso dalla descrizione il metodo di titolazione in solvente non acquoso, ampiamente discusso nel Paragrafo 2.4.2.

3.1 La calorimetria differenziale a scansione (DSC)

3.1.1 Il principio del metodo

La calorimetria differenziale a scansione è un metodo di analisi che monitora la differenza di flusso di calore tra il campione e un riferimento, mentre entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura. Il riferimento può essere semplicemente lo stesso contenitore in cui è inserito il campione, detto crogiolo, ma vuoto. I crogioli sono solitamente di alluminio, usa e getta e a basso costo, chiusi non ermeticamente con un coperchio mediante pressa.

Con il termine DSC si può fare riferimento sia alla tecnica di calorimetria, sia allo strumento calorimetro ed è solo il contesto a consentire la distinzione. Dall'analisi DSC si ricava un termogramma, cioè un grafico dQ/dt , che rappresenta il flusso di calore (a pressione costante coincide con dH/dt), in funzione della temperatura (generalmente) o del tempo (collegato alla temperatura) per mezzo del programma di riscaldamento e raffreddamento impostato. La DSC può essere utilizzata anche per studiare la cinetica di cristallizzazione a temperatura costante: in questo caso si studia come varia il flusso di calore in funzione del tempo.^{16,17}

La DSC è stata utilizzata in questo lavoro di tesi per due scopi: determinare la cinetica di reticolazione non isoterma dei campioni in analisi e valutare le variazioni nella temperatura di transizione vetrosa di campioni reticolati in modalità isoterma.

Il set up strumentale può essere di due diversi tipi: a compensazione di potenza o a flusso di calore. In questo caso sarà descritta solamente la seconda tipologia strumentale, in quanto unica utilizzata. L'intervallo di temperatura della DSC va da -20°C fino a circa 600°C ; dato che lo strumento usato era dotato di un circuito frigorifero è stato possibile svolgere misure anche sotto lo zero. Il circuito frigorifero

e l'azoto liquido consentono di effettuare scansioni anche in modalità di raffreddamento controllato.

3.1.2 Strumentazione¹⁸

La DSC a flusso di calore presenta un unico elemento riscaldante in cui vengono inseriti sia il campione da analizzare sia il riferimento; un esempio dello schema strumentale è riportato in Figura 8. Il calore fluisce nel campione e nel riferimento attraverso una piattaforma termoelettrica di costantana (lega rame-nichel in rapporto 60-40%) riscaldata elettricamente. L'aumento di temperatura avviene in modo costante.

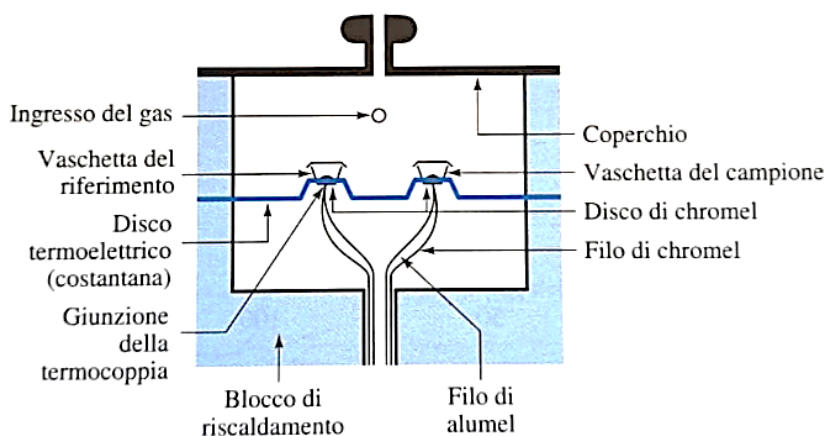


Figura 8 - Schema della cella di riscaldamento di un generico calorimetro differenziale a scansione a flusso di calore

Vista la presenza di un unico elemento riscaldante, si registra una differenza di temperatura nel momento in cui il campione si comporta in maniera diversa dal riferimento per via di fenomeni di tipo esotermico o endotermico. La differenza tra la temperatura che dovrebbe esserci nella camera e quella effettivamente misurata mediante delle termocoppie, determina il flusso di calore riportato nel termogramma.

La velocità di raffreddamento che si può raggiungere nella DSC a flusso di calore è bassa: non è presente un sistema di raffreddamento, che avviene all'aria per mezzo di ventole.

3.1.3 Parametri ricavati dalla DSC

Da un'analisi calorimetrica a flusso di calore è possibile ricavare diverse informazioni quali la temperatura di transizione vetrosa (T_g), la temperatura di fusione (T_m), la temperatura di onset della transizione, il grado di cristallinità e il grado di reticolazione del polimero in esame. In questo lavoro di tesi sono risultati particolarmente rilevanti

due parametri: la temperatura di transizione vetrosa e il picco di reticolazione esotermico delle resine epossidiche.

3.1.3.1 La temperatura di transizione vetrosa

La temperatura di transizione vetrosa (T_g) indica la temperatura alla quale si verifica il passaggio dallo stato vetroso a quello plastico con la conseguente variazione del comportamento meccanico del polimero che passa dallo stato vetroso, rigido e fragile, allo stato gommoso. La transizione vetrosa è una transizione del 2° ordine perché non corrisponde ad una brusca variazione delle proprietà fisiche del materiale, come avviene con la fusione o la condensazione, bensì a variazioni della dipendenza dalla temperatura di parametri quali il volume specifico o il modulo d'elasticità.

La temperatura di transizione vetrosa è caratteristica dello stato amorfo: essa è tanto più debole quanto maggiore è il grado di cristallinità del polimero e coincide con la temperatura di fusione del materiale solo nel caso di solido perfettamente cristallino, il che non si verifica mai per un materiale polimerico vista la lunghezza diversa delle catene che lo costituiscono. Quando un polimero fuso viene raffreddato, le sue catene perdono di mobilità e parzialmente solidificano o irrigidiscono, aumentando la viscosità del fuso; la temperatura alla quale ciò avviene, prende il nome di temperatura di transizione vetrosa.^{16,19}

Nella calorimetria a flusso di calore, la temperatura di transizione vetrosa viene individuata da un salto della linea di base, verso l'alto o verso il basso a seconda del verso dell'asse che indica l'esotermicità del processo (vedi Figura 9).

Sperimentalmente, vi sono diversi metodi per la valutazione della T_g da un termogramma, nessuno dei quali è considerato universalmente corretto. Questo è legato al fatto che nell'intero intervallo di temperatura dove si sviluppa il flesso, le proprietà meccaniche del polimero si stanno lentamente modificando, dunque estrapolare un singolo valore di temperatura risulta solo parzialmente esaustivo, ma fondamentale per comparare il comportamento di materiali diversi. In questo lavoro, la valutazione della T_g è stata effettuata manualmente, selezionando due punti nelle porzioni lineari della curva prima e dopo il flesso; il software di analisi restituisce in automatico i valori della T_g .²⁰ Una rappresentazione della costruzione grafica che consente la determinazione dei parametri descritti è riportata nella Figura 9:

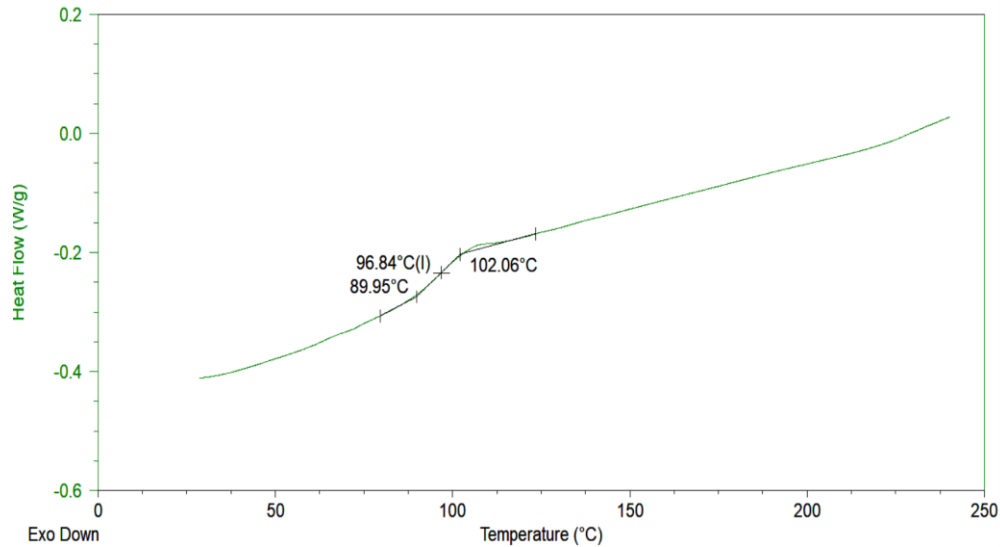


Figura 9 - Costruzione geometrica per la determinazione della temperatura di transizione vetrosa di uno dei sistemi epossidici studiati

Il vetro è un materiale rigido, meccanicamente solido e non cristallino in cui le molecole hanno un moto principalmente vibrazionale; allo stato liquido o gommoso, le molecole posseggono invece una libertà traslazionale e la variazione di tale comportamento definisce proprio la T_g .

Dal punto di vista pratico, la T_g rappresenta per moltissimi polimeri termoplastici la massima temperatura di utilizzo e la minima temperatura di lavorazione. I polimeri termoindurenti trovano largo impiego tra i compositi, specie quelli più comuni come la vetroresina. La formazione del network tridimensionale consente di controllare le proprietà meccaniche che non sono sempre correlabili direttamente alla transizione vetrosa. Un parametro meccanico che si modifica al di sopra e al di sotto della T_g è il coefficiente di espansione termica, che aumenta per temperature superiori a questa se i polimeri in questione sono amorfi. In ogni caso, è sempre sconsigliato l'impiego di resine termoindurenti al di sopra della loro temperatura di transizione vetrosa.

A differenza dei polimeri termoplastici, che per essere lavorati richiedono di superare il punto di fusione e di modificare esclusivamente le caratteristiche fisiche, i polimeri termoindurenti necessitano di reazioni chimiche per passare dallo stato viscoso a quello indurito; queste reazioni possono essere attivate dal calore o dalla luce. La determinazione della T_g dei polimeri termoindurenti mediante DSC risulta essere un ottimo metodo per valutare il grado di conversione di un polimero, dato che la T_g aumenta all'aumentare del grado di conversione α . La curva DSC ottenuta risulta

essere anche un ottimo metodo per svolgere analisi cinetiche sul sistema in esame. Tra i vari parametri che si possono ricavare vi sono: il calore di reazione, il grado e la velocità di conversione, la T_g che include la vetrificazione, parametri di reticolazione, il calore associato al rilassamento entalpico, dovuto a sua volta a fenomeni fisici che hanno luogo nei sistemi in esame.

Tutti i polimeri termoidurenti liberano calore durante la reazione di reticolazione. Il calore di reazione (ΔH_{rxn}) è un parametro fondamentale per la valutazione della cinetica di reticolazione e del grado di reticolazione stesso dato che consiste nella quantità di calore liberato nella conversione totale di un polimero termoidurente. Per alcuni sistemi non è possibile raggiungere la reticolazione massima visto il mancato rispetto della stechiometria, l'elevato ingombro sterico delle molecole o il raggiungimento precoce del fenomeno della vetrificazione, dunque il calore di reazione liberato ΔH_{ult} risulta inferiore rispetto a quello di reticolazione totale. Il ΔH_{rxn} si valuta misurando l'area del picco di reticolazione, che nel caso delle resine epossidiche è nella direzione esotermica dell'asse delle ordinate.²¹

La forma del picco esotermico di reticolazione fornisce delle informazioni molto importanti anche sul processo cinetico: un picco simmetrico è indice di una reazione semplice, priva di step multipli; viceversa, se ci sono delle velocità di reazione differenti, ecco che l'esoterma della reazione più lenta si vedrà traslata a temperature più alte fino a dare un secondo picco o un unico picco deformato da delle gobbe.^{22,21} Si riporta in Figura 10 un esempio di picco di reticolazione esotermico non simmetrico di uno dei sistemi analizzati in questo lavoro:

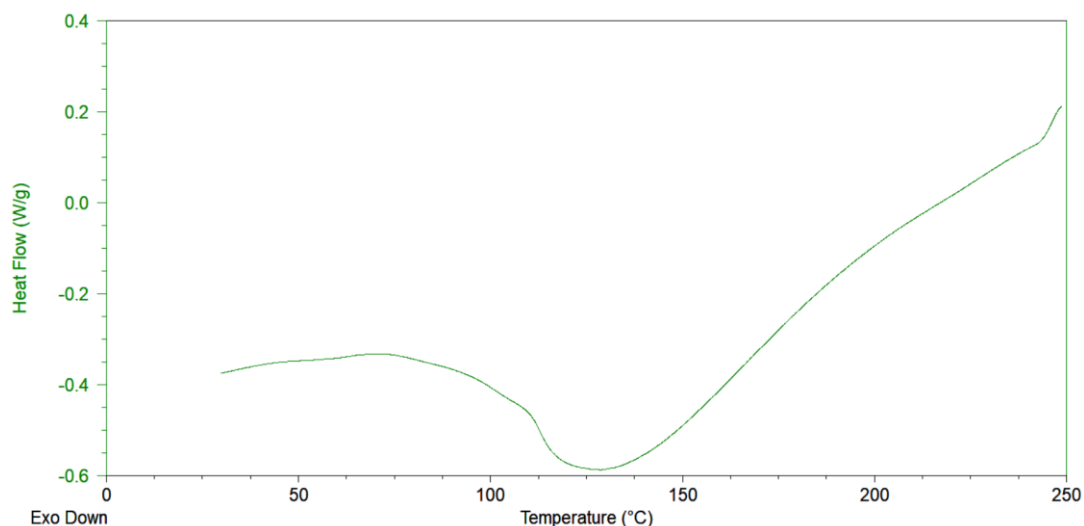


Figura 10 - Prima rampa di riscaldamento DSC: picco di reticolazione esotermico di un campione in fase di indurimento

Per valutare il calore di reazione, si sottopone il campione ad un riscaldamento costante; è fondamentale impostare delle velocità di scansione sufficientemente basse da permettere al sistema di reagire senza raggiungere delle temperature troppo elevate che potrebbero dare il via a reazioni competitive o di degradazione, ma velocità sufficientemente elevate da evitare la vetrificazione. La dipendenza dell'entalpia di reticolazione dalla velocità di riscaldamento è indice della presenza di fenomeni complessi e reazioni multiple, spesso già individuate da assenza di simmetria del picco esotermico.¹⁶

La determinazione della T_g è stata effettuata nelle rampe di riscaldamento, come definito dalle norme tecniche seguite nel monitoraggio aziendale. In queste circostanze deve essere nota la storia termica del polimero, fattore che emerge nella prima rampa di riscaldamento, e non è possibile trascurare i picchi di isteresi relativi al rilassamento entalpico. All'aumentare del grado di reticolazione del polimero, la variazione della capacità termica del polimero diminuisce e la T_g aumenta, vista la diminuzione della mobilità delle catene.

3.2 La spettroscopia infrarossa FT-IR in modalità ATR

La spettroscopia infrarossa è un metodo non distruttivo che si basa sui principi teorici della spettroscopia IR tradizionale, permettendo di ottenere spettri ad alta risoluzione in tempi ridotti. Una molecola può assorbire energia solo in modo quantizzato e questa, a seconda dell'entità della radiazione assorbita, potrà essere convertita in energia rotazionale, vibrazionale o elettronica. La differenza di energia tra diversi stati

vibro-rotazionali può essere quantificata mediante un esperimento di spettroscopia infrarossa.

La radiazione di numeri d'onda inferiori a circa 100 cm^{-1} viene convertita in energia rotazionale, mentre la radiazione infrarossa tra 10000 cm^{-1} e 100 cm^{-1} è convertita in energia vibrazionale dopo essere stata assorbita dalla molecola. Le bande vibro-rotazionali sono quelle raccolte tra 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} e la frequenza di assorbimento dipende dalle masse relative degli atomi, dalle costanti di forza dei legami e dalla posizione degli atomi nella molecola (struttura molecolare). La posizione e l'intensità di ogni banda sono caratteristiche del modo vibrazionale di un certo gruppo funzionale, del suo intorno chimico e della molecola nel suo insieme.²³

Il dispositivo utilizzato per effettuare un'analisi FT-IR in configurazione ATR può essere flussato in continuo con azoto ed opera con un cristallo con singola o multipla riflessione. Il cristallo impiegato per le analisi può essere di varia natura, ad esempio di diamante o di germanio. Il campione viene posizionato sopra al cristallo e, se solido, viene applicata una certa pressione su di esso mediante una apposita punta tronco conica così da garantire l'assenza di aria tra i due materiali e ottimizzare la risposta strumentale. La radiazione viene fatta passare attraverso il cristallo così da dare riflessione totale tra le due superfici interne dello stesso nel momento dell'impatto con il campione grazie alla differenza degli indici di rifrazione cristallo-campione; non essendoci una vera e propria propagazione attraverso l'analita, non ci sono nemmeno fenomeni di interferenza, ma parte della radiazione viene comunque assorbita dal campione per effetto tunnel e al rivelatore giunge solo una parte della radiazione incidente, per via degli assorbimenti in corrispondenza delle energie dei modi vibrazionali del campione. Ciò che si misura con questa tecnica è la radiazione riflessa specularmente e lo spettro che si ottiene in seguito all'applicazione della trasformata di Fourier al segnale modulato è rappresentato in assorbanza contro numeri d'onda. Si riporta in Figura 11 una rappresentazione schematica di uno spettrofotometro di assorbimento in configurazione ATR.²⁴

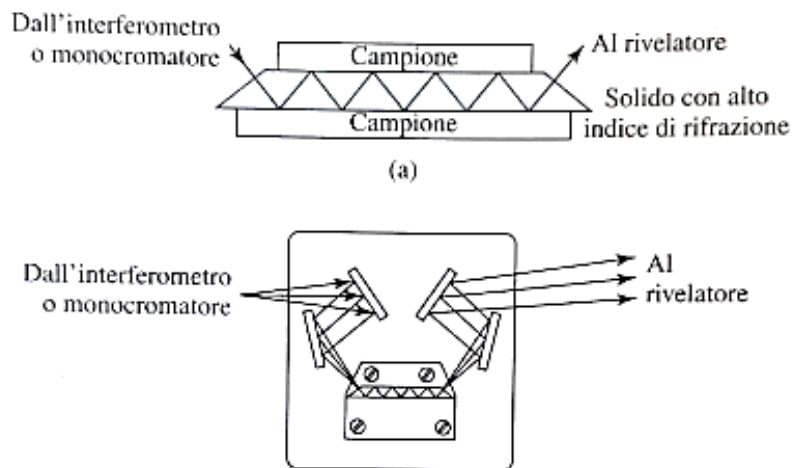


Figura 11 - Rappresentazione schematica della struttura di un dispositivo ATR con elevato indice di rifrazione

3.2.1 L'applicazione della tecnica

L'analisi FT-IR è risultata utile nel monitoraggio della cinetica della reazione di reticolazione dei sistemi in condizioni isoterme. Per fare ciò, è stata sfruttata la legge di Lambert-Beer, che correla la concentrazione di una specie, in questo caso quella della funzionalità epossidica, con l'assorbanza del campione ad una particolare lunghezza d'onda.

Al Paragrafo 4.4.3, si troverà spiegato nel dettaglio il principio della tecnica e le varie considerazioni fatte in sede di analisi dei dati per sfruttare questa analisi nel monitoraggio della cinetica di reticolazione.

3.3 Il microscopio elettronico a scansione (SEM) e l'analisi a raggi X a dispersione di energia (EDX)

La microscopia elettronica a scansione e l'analisi a raggi X a dispersione di energia consentono di effettuare delle analisi morfologiche e composizionali della superficie del campione di interesse. Non tutti i materiali possono essere analizzati con lo stesso livello di risoluzione dato che questo è funzione diretta della loro composizione chimica.

Il SEM, Microscopio Elettronico a Scansione, ha un potere risolutivo migliore rispetto ad un microscopio ottico poiché gli ingrandimenti che si ottengono con questa tecnica sono molto elevati grazie al fatto che vengono impiegati dei fasci elettronici per la raccolta delle immagini. È importante che il materiale analizzato riesca a dissipare la carica del fascio primario che interagisce con il campione: se il campione non fosse in grado di fare ciò, sullo stesso si creerebbero eccessi di carica tali da alterare l'immagine

finale, che risulterebbe artefatta, non reale e non rappresentativa della morfologia del campione.

Per registrare l'immagine, si esegue una scansione col fascio elettronico sulla superficie del campione; si raccoglie il segnale con detector appropriati, i quali ricostruiscono l'immagine del campione assegnando punto per punto un'intensità di segnale proporzionale all'interazione del fascio che si muove nel campione.

Con un SEM si arriva ad un ingrandimento di 2 milioni di volte, e parametri di rilevanza sono la risoluzione e il potere risolutivo. Il potere risolutivo è proprio dello strumento e dipende dal criterio di Rayleigh:

$$\Delta x = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \theta} = 0.61 \frac{\lambda}{NA} = \frac{\lambda}{2} \quad (3.1)$$

La distanza di separazione tra due oggetti Δx dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione utilizzata, dall'indice di rifrazione e dal semi-angolo di raccolta sul campione θ ; NA è un parametro definito *apertura numerica* ed è definito dalla distanza del campione dalla sorgente del fascio. Utilizzando un fascio elettronico di 10 keV con lunghezza d'onda di 0.012 nm e NA pari a 0.01 si arriva ad una risoluzione di pochi nm.

3.3.1 SEM: la descrizione dello strumento²⁴

Un microscopio elettronico a scansione è composto da: una sorgente, un sistema di lenti elettromagnetiche che focalizzano il fascio elettronico, un porta campioni, un sistema di detector per la raccolta del segnale e l'elaborazione dello stesso. Poiché il fascio elettronico è particolarmente sensibile a campi magnetici ed elettrici dell'ambiente, l'intero apparato è schermato e inserito in una camera che lo protegge anche da eventuali vibrazioni. Un'immagine della configurazione strumentale viene fornita in Figura 12:

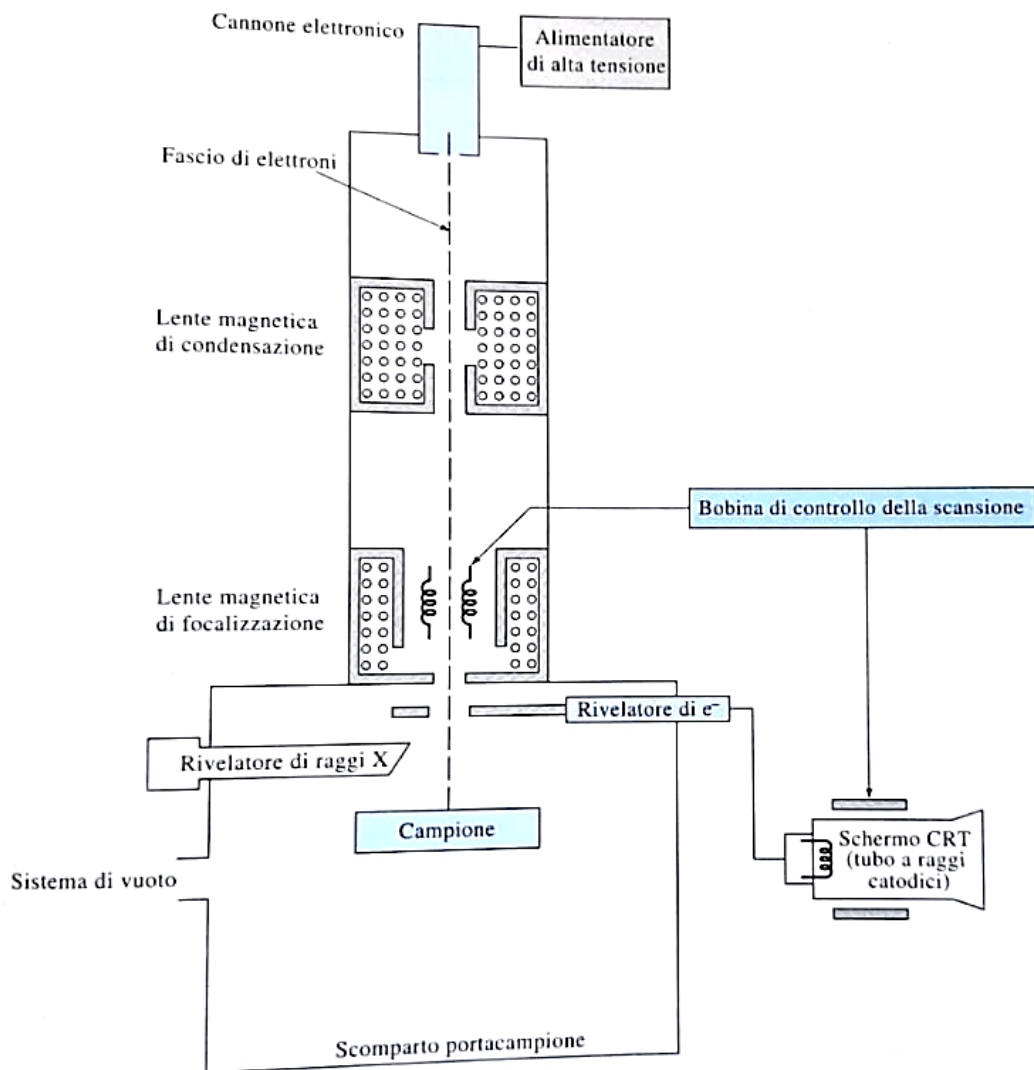


Figura 12 - Rappresentazione schematica di un microscopio elettronico a scansione con rivelazione EDX

La brillantezza, importante caratteristica strumentale, è definita come la densità di elettroni per unità di angolo solido e deve essere il più possibile costante: i difetti e le aberrazioni della strumentazione producono una diminuzione della brillantezza lungo la colonna. L'aberrazione può essere di varia natura ed è legata a difetti nella collimazione del fascio elettronico ad opera delle lenti elettromagnetiche.

Ci sono due effetti primari di modulazione del fascio: l'aberrazione cromatica e l'aberrazione sferica. Nel caso di fasci elettronici molto grandi si hanno zone del campione che interagiscono con fasci elettronici a diversa energia: questo determina una diminuzione della capacità risolutiva del microscopio. La separazione energetica e il conseguente allargamento del fascio primario ad angoli di deflessione diversi da α viene definita *aberrazione cromatica*. Il fenomeno può essere controllato

incrementando la tensione accelerante del fascio, fatto non sempre possibile per via del deterioramento del campione. L'*aberrazione sferica* dipende dalla mancata capacità di focalizzazione del fascio sul campione: questa si risolve avvicinando il campione al fascio della colonna oppure utilizzando delle fenditure in uscita dal fascio (i diametri tipici delle fenditure vanno da 10 μm a 60 μm).

Infine, la disomogeneità dei campi magnetici porta all'*astigmatismo* e causa la mancata messa a fuoco delle immagini.

3.3.2 I segnali generati

Nello strumento sono presenti delle spire che controllano in modo dettagliato il movimento del fascio sul campione, così da modularne il percorso e indirizzarlo su varie parti del campione per eseguire la scansione. Man mano che il fascio lo scansiona, si raccoglie il segnale e si ricostruisce la morfologia del campione. L'efficienza di raccolta del segnale deve andare di pari passo a quella di movimento del fascio.

Si hanno diverse tipologie di segnali che si generano dall'interazione del fascio primario con il campione. Gli elettroni che subiscono scattering elastico sono definiti elettroni di back-scattering e hanno la stessa energia e direzione del fascio primario, ma verso opposto. Vi sono poi degli elettroni che subiscono scattering anelastico, elettroni secondari che sono emessi prevalentemente dai primi strati del campione in seguito all'assorbimento di una parte dell'energia. Questi due fasci elettronici contribuiscono alla formazione delle immagini al SEM. L'effetto combinato della diffusione elastica e anelastica è quello di limitare la penetrazione del fascio nel solido. La regione risultante su cui gli elettroni interagiscono con il solido è nota come volume di interazione. L'energia degli elettroni diminuisce con la profondità: gli elettroni secondari, ad esempio, vengono prodotti in tutto il volume di interazione, ma hanno energie molto basse e possono sfuggire solo da un sottile strato vicino alla superficie del campione.

In Figura 13 si evidenziano i tipi di segnali generati in seguito all'incidenza di un fascio elettronico sul campione.

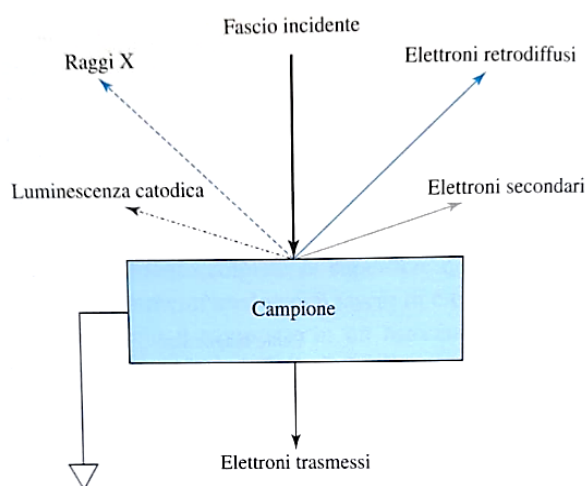


Figura 13 - Tipo di segnali generati in seguito all'incidenza di un fascio elettronico sul campione in esame

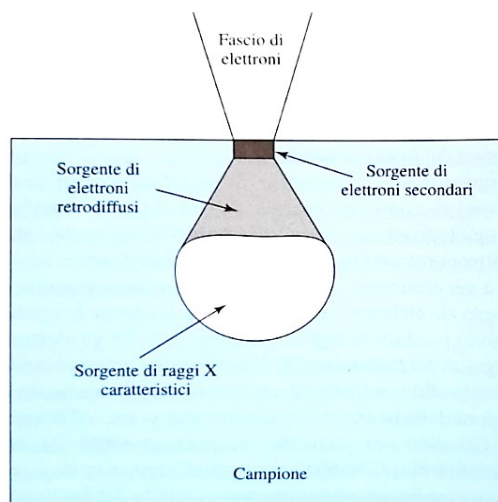


Figura 14 - Volume di interazione e volumi dai quali ha origine ogni tipo di segnale SEM

Il volume di interazione del fascio primario, schematizzato in Figura 14, dipende da due parametri: tensione accelerante e composizione del campione. Più gli elementi sono leggeri più elevato sarà il volume di interazione.

Un problema delle immagini SEM è collegato al fatto che talvolta si fatica ad avere un'idea della tridimensionalità dell'immagine: può accadere che si verifichi un accumulo del segnale lungo gli spigoli o lungo certe facce del campione che risultano più luminose, creando dei problemi quando si cerca di osservare la morfologia in alta risoluzione.

3.3.3 Spettroscopia EDX²⁴

L'analisi composizionale EDX è una tecnica spettroscopica generalmente accoppiata alle analisi SEM. In questa tecnica, il fascio di elettroni incidenti scalza gli elettroni di core con la conseguente possibilità di avere processi di tipo Auger o di fluorescenza ai raggi X. Nel caso specifico dell'analisi accoppiata al SEM, non si raccolgono gli elettroni Auger, ma i raggi X caratteristici derivanti dal processo di fluorescenza.

Uno spettro EDX è caratterizzato da un fondo sempre presente, denominato fondo di continuum Bremsstrahlung. Si tratta di particelle cariche decelerate dovute a vari eventi innescati a causa dell'interazione del fascio primario con il campione. L'intensità del fondo varia al variare della tensione accelerante: è molto intenso se la tensione accelerante è bassa, in quanto il segnale di fluorescenza dei raggi X non è importante e l'analisi EDX diventa complicata. La condizione ideale per effettuare un'analisi EDX sarebbe quella di utilizzare una tensione accelerante intorno ai

20 kV, in quanto consente di avere una buona resa di fluorescenza per quasi tutti gli elementi. Più leggero è un elemento più scarsa è la sua resa di fluorescenza ai raggi X e per tale ragione possono essere individuati solo gli elementi che hanno una massa atomica superiore a quella del carbonio. Bisogna considerare che il campione potrebbe non reggere tale tensione del fascio e, in tal caso, l'analisi richiede di applicare una tensione inferiore, diventando però meno riproducibile e con mera valenza qualitativa.

Con uno strumento SEM dotato della rivelazione anche per EDX è possibile raccogliere delle immagini per accentuare la topografia superficiale, oppure la mappatura chimica del materiale sfruttando la dipendenza da Z degli elettroni retrodiffusi, e distinguere gli elementi più pesanti e più luminosi, da quelli più leggeri e più scuri. Questa tecnica d'analisi non è superficiale e la profondità di penetrazione del fascio dipende dal materiale impiegato e dalla tensione accelerante.

3.4 Il dinamometro

Il dinamometro è uno strumento che consente di valutare le proprietà meccaniche di un materiale. Lo strumento in questione può essere utilizzato per una svariata serie di analisi ma, nel caso dei materiali studiati, le prove effettuate sono state di compressione e di flessione.

Viene definito sforzo σ la pressione applicata perpendicolarmente o tangenzialmente su una faccia del campione analizzato ed è quantificato dall'Equazione 3.2:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3.2)$$

Dove F è la forza applicata e A_0 l'area della faccia del campione

La deformazione ϵ viene invece quantificata rispetto alla lunghezza iniziale del provino e quella finale è raggiunta in seguito all'applicazione dello sforzo:

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (3.3)$$

Con l lunghezza finale del provino ed l_0 la lunghezza iniziale dello stesso.

Dal punto di vista meccanico, si definisce un solido ideale come un materiale in cui la deformazione è direttamente proporzionale allo sforzo applicato in accordo con la legge di Hook, riportata nell'Equazione 3.4:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (3.4)$$

La costante di proporzionalità E è il modulo elastico, o modulo di Young.

Un fluido con comportamento ideale è rappresentato da una stratificazione di lamine rigide che possono scivolare liberamente le una sulle altre senza interazioni: applicando una forza di taglio sulla prima lamina più in alto non si avrà alcuno spostamento delle lamine sottostanti. Se si notasse una deformazione differente, ovvero uno spostamento lungo l'asse x di queste lamine differenziato a seconda della posizione, allora si parlerebbe di fluido viscoso: la lamina superiore è quella che si sposta di più, al limite quella più in profondità rimane ferma. Un'illustrazione dello spostamento delle lamine di fluido è fornita in Figura 15.

La velocità di deformazione dipende dalla profondità a cui ci troviamo e si esprime come:

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad (3.5)$$

Dove dx e dy sono le variazioni infinitesime lungo le posizioni x e y rispettivamente.

Il tipo di sforzo che si può applicare ad un fluido viscoso è solo lo sforzo di taglio. Un fluido ideale, Newtoniano, identifica qualsiasi fluido che rispetti la legge di Newton secondo cui esiste un rapporto di proporzionalità diretta tra lo sforzo di taglio τ e la velocità di taglio $\dot{\gamma}$.

$$\tau = \mu \dot{\gamma} = \mu \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dv_x}{dy} \quad (3.6)$$

Generalmente un polimero si comporta come un fluido non-Newtoniano e la sua viscosità, indicata con η , è una funzione della velocità di deformazione. Ecco quindi che si ottiene l'Equazione 3.7:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3.7)$$

Dall'analisi delle proprietà meccaniche si vede quali sono le risposte di un corpo viscoelastico a sollecitazioni intese come applicazione di uno sforzo. Un materiale viscoelastico mostra un comportamento intermedio tra quello di un solido e di un liquido ideale, variabile a seconda del tipo di sforzo a cui è sottoposto il campione.²⁵

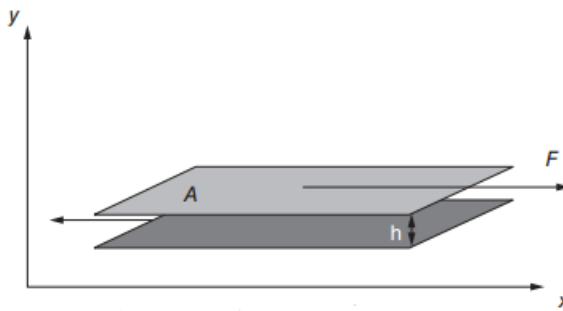


Figura 15 - Illustrazione di due lastre parallele separate da un fluido sottoposto a sforzo di taglio

I polimeri sono materiali con componente sia elastica e che viscosa. I tipi di geometria che si utilizzano per determinarne le proprietà meccaniche sono: trazione e compressione, ovvero sforzi che producono deformazione ma senza modifiche di forma (per piccoli sforzi applicati nel caso della trazione); sforzi di taglio, flessione e torsione, che producono modifiche di forma.

La compressione di un campione viene effettuata utilizzando due piastre metalliche parallele che esercitano una forza nota sul campione. Nel caso di questa prova meccanica si osserva una deformazione intesa come variazione di volume (ΔV) rispetto al volume iniziale (V) in seguito all'applicazione di una forza di modulo F su una superficie di area A ; l'Equazione 3.8 fornisce la legge matematica di descrizione del fenomeno per un corpo idealmente solido, con K modulo di rigidità di volume:

$$-\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{K} \frac{F}{A} \quad (3.8)$$

Nell'esecuzione di una prova meccanica di flessione a tre punti, il campione è tenuto in sede da due supporti metallici a distanza fissata e la flessione del campione è effettuata ad opera di un perno che si sposta verticalmente al centro dei supporti. L'esperimento di flessione è utile per calcolare il modulo di flessione E_f , che corrisponde alla deflessione tensile che si potrebbe osservare in un materiale idealmente isotropico nelle stesse condizioni di caricamento. Il modulo di flessione è ricavato come rapporto tra lo sforzo e la deformazione, entro il limite elastico del diagramma sforzo-deformazione ottenuto nella prova di flessione. Un altro modo di chiamare questo parametro è modulo di elasticità a flessione.²⁶ Il modulo è definito secondo l'Equazione 3.9, con L la lunghezza del campione, w la larghezza, h lo spessore e P lo sforzo ortogonale applicato al centro.

$$E_f = \frac{L^3 P}{4wh^3 \delta} \quad (3.9)$$

Con la strumentazione del laboratorio è stato possibile effettuare prove di flessione e di compressione cambiando gli accessori. Una rappresentazione delle due configurazioni strumentali viene riportata nelle Figura 16 e Figura 17:



Figura 16 - Set up del dinamometro per prove meccaniche di flessione



Figura 17 - Set up del dinamometro per prove meccaniche di compressione

3.4.1 Le curve sperimentali e i parametri ricavati da esse

Le curve sperimentali raccolte con il dinamometro sono delle curve carico-spostamento da cui vengono ricavati i parametri di interesse per la determinazione delle proprietà meccaniche dei materiali. In realtà, le curve da utilizzare nella determinazione dei parametri di interesse sarebbero quelle sforzo-deformazione, ottenute in seguito a delle conversioni dei dati sperimentali, qui omesse.

Oltre al valore del modulo di flessione, nella prova di flessione vengono determinati anche il carico e la deformazione a snervamento. Nelle prove di compressione sono stati ricavati i dati di massimo sforzo, deformazione massima e modulo di compressione. In Figura 18 viene riportato un esempio di curva carico-spostamento per una prova di flessione, mentre in Figura 19 un esempio della stessa curva ottenuta in una prova di compressione; in entrambe le curve viene evidenziata la tangente nel tratto iniziale della curva, modalità di calcolo del relativo modulo.

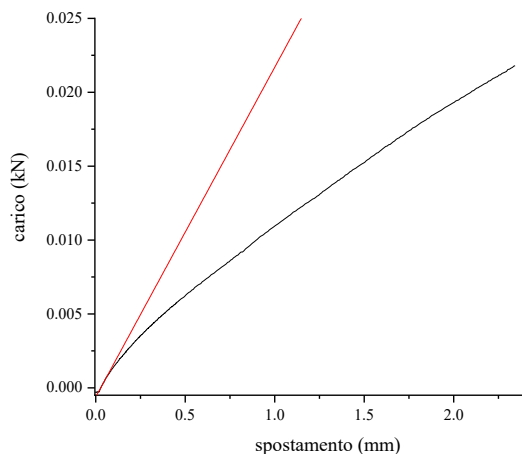


Figura 18 - Curva carico-spostamento registrata in una prova meccanica di flessione

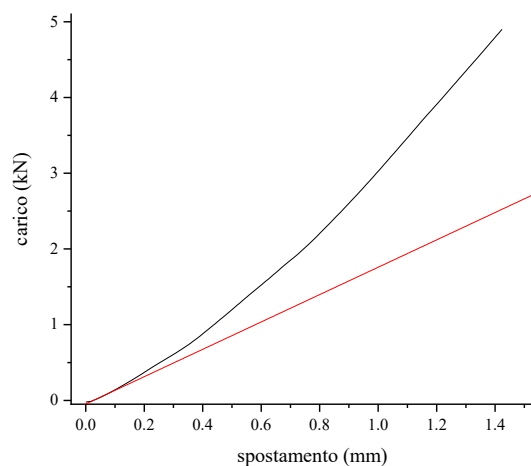


Figura 19 - Curva carico-spostamento registrata in una prova meccanica di compressione

I moduli, di flessione e di compressione, sono calcolati come pendenza del tratto iniziale della curva carico-spostamento e risultano indicativi della rigidità del materiale: tanto maggiore è la pendenza, quanto maggiore è il carico da applicare sul campione per avere un piccolo spostamento. Per i campioni in questione si cerca un materiale rigido, resistente e che non si sgretoli per la fragilità.

Lo snervamento è definito come il valore di deformazione e sforzo in corrispondenza del quale il materiale passa da un comportamento elastico ad uno visco-plastico. In seguito alla transizione, le catene polimeriche non hanno forza di richiamo sufficiente per tornare in sede e ripristinare la forma originale del provino, che rimane deformato permanentemente. Affinché un materiale possieda delle proprietà fisico-meccaniche elevate, non deve superare in alcun contesto il punto di snervamento; per questo motivo, la conoscenza della resistenza meccanica dei prodotti studiati viene fondata su tale parametro.²⁵

3.5 L'Analisi Dinamico Meccanica (DMA)

I polimeri sono dei materiali viscoelastici il cui comportamento si pone a metà strada tra quello di un solido ideale e quello di un liquido newtoniano. L'analisi dinamica meccanica è uno dei metodi di caratterizzazione delle proprietà viscoelastiche di un polimero ed è molto utile per svolgere analisi di campioni "apparentemente" solidi. La reologia è invece lo studio di analisi termomeccaniche di campioni "prevalentemente" liquidi.

I polimeri esistono in diversi stati fisici a seconda del range di temperatura e del periodo di tempo in cui sono osservati. I polimeri reticolati, come quelli studiati nel

progetto di tesi, esistono allo stato vetroso, gommoso o in uno stato intermedio tra i due, ma non riescono a raggiungere uno stato gommoso scorrevole e viscoso.

Un'analisi dinamico meccanica prevede di sottoporre il campione a sforzi ciclici controllati e misurare l'andamento della risposta in termini di deformazione, o viceversa. Nella maggior parte degli strumenti viene impostata la deformazione che vuole essere impressa al campione e si misura lo sforzo sviluppato in risposta. In entrambi i casi si osservano le modalità di rilassamento del provino in risposta allo sforzo o alla deformazione applicati per determinare proprietà meccaniche o di scorrimento in funzione di tempo o temperatura. Si misura l'angolo di fase δ , ovvero lo scostamento tra input e feedback. Per un solido perfettamente elastico, sforzo e deformazione sono esattamente in fase (secondo la legge di Hook dell'Equazione 3.4), mentre un liquido Newtoniano risponde con uno sfasamento di 90° . Il comportamento di un solido viscoelastico si pone ad angoli di fase intermedi tra quelli dei due casi limite e con delle formule matematiche è possibile rappresentare l'andamento di tali proprietà, dipendenti da seno e coseno. In Figura 20 viene mostrata la differenza nel tempo di risposta dei materiali citati in seguito a sollecitazione mediante impulso.²⁵

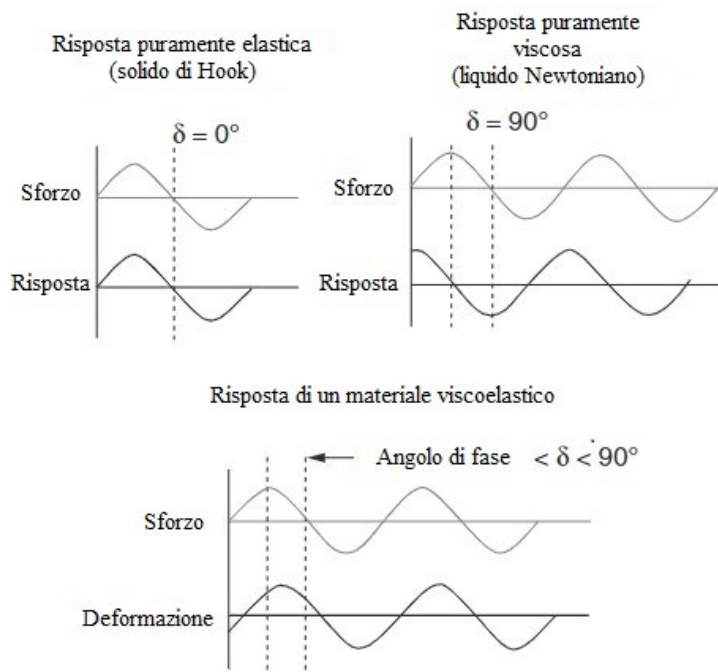


Figura 20 - Schema rappresentativo del tempo di risposta di due materiali ideali, liquido e solido, con la risposta a sollecitazione di un materiale viscoelastico

A partire dagli angoli di fase, possono essere definiti tre moduli: il modulo complesso (G^*), lo Storage modulus (G') e il Loss modulus (G''). Il modulo complesso fornisce

la misura della resistenza alla deformazione del materiale nel suo insieme ed è definito da una parte reale e da una parte immaginaria, come indicato nell'Equazione 3.10:

$$G^* = \frac{Sforzo}{Deformazione} = G' + iG'' \quad (3.10)$$

Il modulo elastico (Storage Modulus) fornisce la misura dell'elasticità del materiale e dell'abilità dello stesso di immagazzinare energia; questo modulo dipende dal coseno dell'angolo di fase secondo l'Equazione 3.11:

$$G' = \frac{Sforzo}{Deformazione} \cos \delta \quad (3.11)$$

Il modulo viscoso (Loss Modulus) è indice dell'abilità del materiale di dissipare energia, che viene persa sotto forma di calore. L'equazione che descrive il modulo viscoso è la 3.12.

$$G'' = \frac{Sforzo}{Deformazione} \sin \delta \quad (3.12)$$

Il rapporto tra G'' e G' definisce la misura dello scarico vibrazionale o sonoro del campione e quindi fornisce un'indicazione della tendenza del materiale ad essere maggiormente viscoso o elastico in determinate condizioni di analisi e viene definito $\tan\delta$:

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\sin\delta}{\cos\delta} \quad (3.13)$$

Il logaritmo di $\tan\delta$ può essere diagrammato in funzione della temperatura o della frequenza e assume valori costanti per un determinato stato fisico del polimero. Il passaggio tra lo stato fisico vetroso e quello gommoso può essere monitorato osservando la variazione a massimo dei valori di $\tan\delta$, da cui è possibile ricavare anche il valore di T_g , fondamentale nella valutazione della risposta viscoelastica di un materiale. Esistono dei valori tipici di $\tan\delta$ assunti dai diversi stati fisici del polimero, che consentono di caratterizzarlo. In Figura 21 sono evidenziati gli andamenti dei moduli e le zone di diverso comportamento fisico del campione.

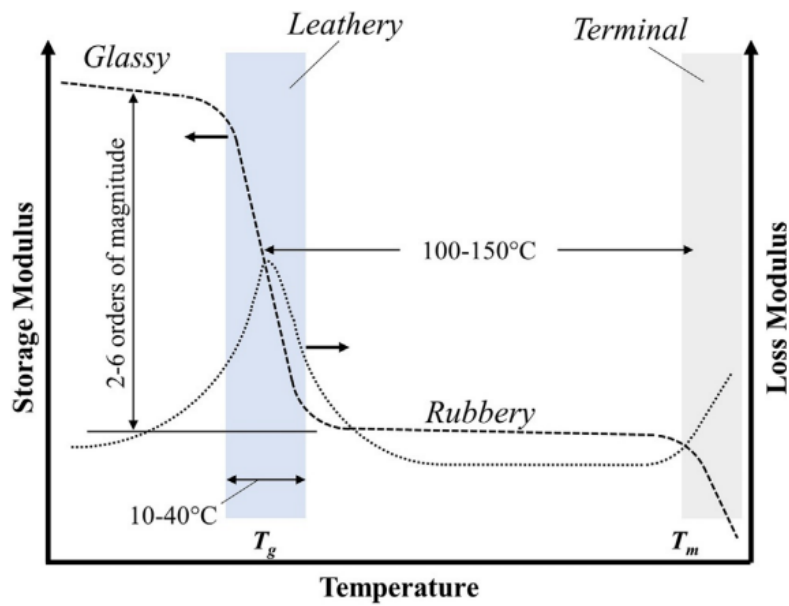


Figura 21 - Rappresentazione grafica dell'andamento dei moduli G' e G'' ricavati mediante DMA²⁷

In questo tipo di test, tutte le valutazioni fatte sono relative alla velocità con cui le molecole rispondono ad una sollecitazione nel tempo in cui viene effettuata la misura. Generalmente, il modulo decresce all'aumentare della temperatura o al diminuire della frequenza.

Anche mediante DMA è possibile definire la temperatura di transizione vetrosa, questa volta dal punto di vista meccanico. La T_g viene raggiunta, infatti, quando la durata dell'esperimento è comparabile col tempo di rilassamento delle molecole e la sua misurazione dipende anche dalla frequenza di rilassamento.²⁷

Lo schema della modalità di applicazione del campione allo strumento utilizzato per l'analisi è rappresentato in Figura 22:

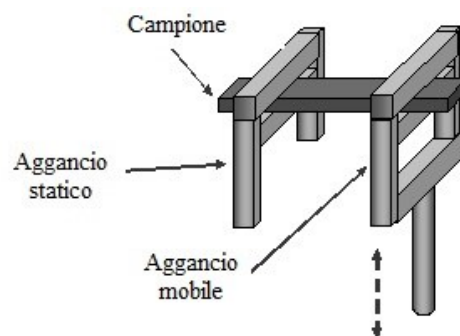


Figura 22 - Rappresentazione schematica alloggiamento campione per analisi DMA

CAPITOLO 4

LA CINETICA DI RETICOLAZIONE

In questo capitolo si cercherà di comprendere la complessità dei sistemi descritti nel Capitolo 2: le informazioni trovate in letteratura e meccanismi di reticolazione semplice ed ideale delle resine a base epossidica, verranno confrontati con i dati sperimentali raccolti. Verrà indagata la cinetica di reticolazione dei sistemi epossidici commerciali e si metteranno a confronto i dati e le informazioni ottenute con tecniche differenti.

4.1 Il modello cinetico

Un modello cinetico fornisce la descrizione completa di una reazione chimica, dando generalmente tre informazioni che la caratterizzano: il meccanismo di reazione, l'energia di attivazione (E_a) e il fattore pre-esponenziale (A).

4.1.1 Il meccanismo di reazione e l'energia di attivazione

Ipotizzando di osservare la reazione di reticolazione di un sistema semplice, contenente esclusivamente delle molecole reattive con gruppi epossidici e amminici, è possibile ipotizzare il meccanismo che descrive al meglio il processo come fatto da Ehlers e collaboratori.²⁸ Secondo questo studio, la reazione generale decorre via attacco nucleofilo dell'azoto dell'ammina al carbonio epossidico meno sostituito con un meccanismo di tipo S_N2 di secondo ordine cinetico. La reazione coinvolge le ammine sia primarie che secondarie e la formazione di legami a idrogeno come promotori e catalizzatori della reazione. Era già noto anche da studi precedenti, che le ammine primarie possono reagire due volte fino a formare un'ammina terziaria in un meccanismo che coinvolge anche la formazione di legami a idrogeno.

L'ipotesi di meccanismo più probabile è stata ottenuta unendo i fitting di dati sperimentali da termogrammi DSC con modelli cinetici, tuttavia sempre considerando la limitazione consistente nell'impossibilità di determinare se ci sia o meno un intermedio ciclico di reazione con dei legami a idrogeno che potrebbero stabilizzarlo e abbassare l'energia di attivazione del processo.

In letteratura sono suggeriti svariati percorsi di reazione, nessuno dei quali confermato da accurati studi teorici e di cui non si parlerà nel dettaglio in questo lavoro. Nel caso in questione, si potrebbero ipotizzare 3 meccanismi: il non catalizzato, il

self-promoted, il catalizzato mediante alcol, sia con intermedio ciclico che con intermedio aciclico. Durante la reazione di reticolazione, l'apertura dell'anello epossidico genera un ossidrilico libero e proprio questo gruppo funzionale attiva il processo di conversione per interazione con l'ossigeno epossidico. Un intermedio di reazione ciclico tende a diminuire l'energia di attivazione del processo, tuttavia l'aumento dell'entropia generale del sistema non rende vincolante ed esclusivo tale percorso. È stato inoltre dimostrato che le ammine primarie reagiscono più velocemente rispetto alle ammine secondarie: si pensava che l'ingombro sterico fosse il motivo primario della differenza nella velocità di reazione, ma il fatto è stato smentito da studi in fase gas; il motivo primario della maggior lentezza di reazione è legata all'effetto solvente.⁸

Si riporta in Figura 23 il meccanismo di reazione ideale che dovrebbe caratterizzare la reazione di reticolazione dei sistemi studiati:

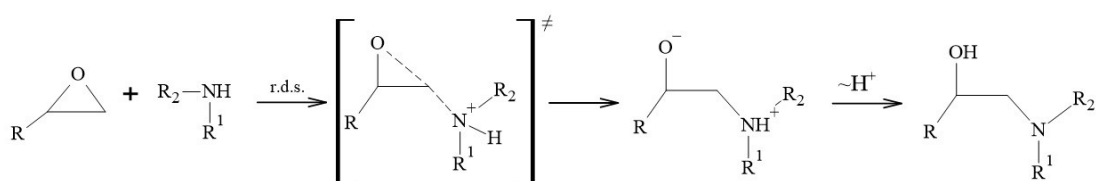


Figura 23 - Meccanismo di reazione ideale delle funzionalità epossidiche con ammine secondarie

L'atomo di idrogeno del gruppo amminico non reagisce direttamente col gruppo epossidico, ma dà attacco nucleofilo all'atomo di carbonio epossidico e un idrogeno dell'ammina si trasferisce per dare origine al gruppo ossidrilico. Un'ammina primaria reagisce una volta per dare un polimero lineare e l'ammina secondaria così ottenuta reagisce ulteriormente. L'ammina primaria reagisce dalle 2 alle 10 volte più velocemente rispetto ad un'ammina secondaria e per questo la prima parte del processo di reticolazione decorre mediante l'aggiunta dell'ammina primaria, solo verso la metà del decorso della reazione, quando le ammine primarie hanno reagito quasi completamente, il processo diventa controllato dalla reazione delle ammine secondarie. L'ammina terziaria funge da catalizzatore, stabilizzando lo stato di transizione.²⁹

Un'ammina secondaria possiede una maggiore basicità ed essendo maggiormente nucleofila rispetto ad un'ammina primaria, dovrebbe reagire più velocemente,

contrariamente alle osservazioni sperimentali. Dopo una serie di studi e considerazioni, si è giunti alla conclusione che la fase iniziale della polimerizzazione avviene in fase liquida, mentre l'aumento della viscosità fino al punto di gel e all'indurimento porta ad effetti importanti; gli effetti della fase condensata abbassano tanto più l'energia di attivazione della reazione quanto più polare è il solvente. Il punto di gel è il momento più importante per la cinetica di reticolazione, dato che rappresenta il punto di inizio della formazione del network e il polimero perde la sua capacità di scorrimento, quindi ogni ulteriore possibilità di lavorazione.²⁹

Inizialmente, i gruppi epossidici reagiscono con l'indurente per formare delle molecole di dimensioni maggiori. All'aumentare del peso molecolare delle singole unità iniziano a formarsi più frequentemente anche delle ramificazioni. Quando la struttura è estesa all'intero campione si raggiunge il cosiddetto punto di gel. Prima del punto di gel il campione è solubile in solvente, mentre dopo il punto di gel il polimero imbibisce inglobando solvente. Affinché si raggiunga una reticolazione completa e un sistema rigido, è necessario che le molecole del gel continuino ad aggregarsi fino a ridurre al minimo la frazione del sol.

4.1.2 Il fenomeno dell'indurimento e la vetrificazione

La reazione di polimerizzazione che ha luogo in seguito alla miscelazione dei due reagenti e che consente di ottenere il materiale indurito, può essere suddivisa in fasi relativamente alle modifiche di viscosità del sistema. L'evoluzione e la continua variazione della reologia del sistema reattivo durante il processo di cura definisce la morfologia e le proprietà meccaniche del materiale finale.

Col procedere della reazione di reticolazione, la massa molecolare delle catene polimeriche aumenta poiché le molecole, reagendo tra loro, diminuiscono in numero aumentando la loro massa molare media e allo stesso tempo vincolando i loro movimenti nelle tre dimensioni. Nel momento in cui le catene polimeriche non sono più in grado di scorrere le une sulle altre e la loro viscosità tende ad infinito, i valori di Storage e Loss Modulus sono uguali e iniziano a comparire le proprietà elastiche del materiale, viene raggiunto il così detto punto di gel.

La vetrificazione è un processo che avviene quando la temperatura di transizione vetrosa del sistema reattivo raggiunge quella di reticolazione. Un polimero varia quindi la sua struttura tridimensionale, passando da uno stato di gel allo stato di reticolo. La

vetrificazione, tuttavia, rallenta la reazione di polimerizzazione vista l'ulteriore diminuzione di mobilità delle catene allo stato vetroso.^{30, 16}

La reticolazione massima può essere raggiunta indipendentemente dalla temperatura di polimerizzazione, ma quando il processo viene condotto al di sotto della T_g ideale, il sistema vetrifica prima di raggiungere la massima reticolazione e potrebbe non arrivare a completezza. La polimerizzazione incompleta può avere effetti negativi sulle proprietà meccaniche dei polimeri termoindurenti, mentre anche la bontà della miscelazione dei reagenti come le condizioni di reticolazione possono influenzare le caratteristiche del materiale finale oltre che la temperatura di transizione vetrosa.^{31,1}

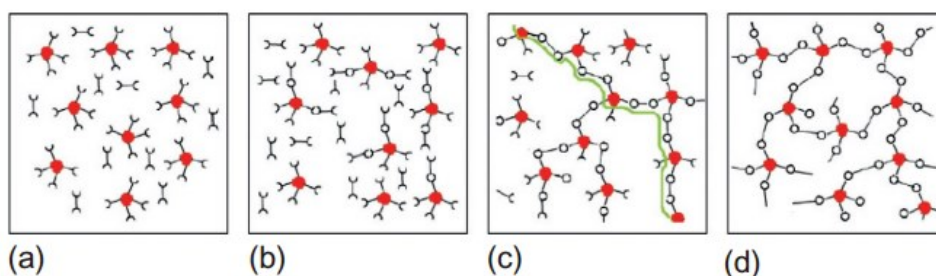


Figura 24 – Evoluzione della struttura chimica durante la polimerizzazione di un sistema reattivo: (a) resina e indurente; (b) oligomeri lineari o ramificati; (c) transizione sol-gel; (d) formazione del network tridimensionale e vetrificazione

La temperatura di transizione vetrosa aumenta all'aumentare della densità del network ed è possibile evitare la vetrificazione reticolando al di sopra della T_g finale del polimero. Infatti, allo stato vetroso la mobilità delle catene è ridotta e la velocità di reazione diminuisce anche di due o tre ordini di grandezza poiché si entra in una fase di controllo non più cinetico ma diffusivo. La vetrificazione è però un fenomeno reversibile, che può essere ristabilito mediante riscaldamento del polimero parzialmente reticolato.²¹

4.2 L'equazione cinetica

Nel Capitolo 2 sono stati descritti nel dettaglio i reagenti impiegati per la realizzazione di un pavimento industriale. A partire dai giusti rapporti di reagente epossidico e indurente amminico, è possibile portare a termine il processo di reticolazione di una resina epossidica, passando da un sistema liquido poco viscoso ad un solido con proprietà meccaniche completamente diverse da quelle dei reagenti. L'aumento della viscosità è legato alla diminuzione della libertà di spostamento delle catene polimeriche in seguito al procedere della reazione di reticolazione e all'espansione del

network fino alla creazione di un'unica grande macromolecola, passando prima per il punto di gel e poi alla vetrificazione.²⁹

La reazione di polimerizzazione può essere descritta matematicamente mediante l'ausilio di un'equazione, la cosiddetta equazione cinetica. Nel caso più semplice, l'equazione cinetica di una reazione chimica ha formula:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4.1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.2)$$

Con $k(T)$ costante cinetica, $f(\alpha)$ il modello di reazione e α il grado di avanzamento della reazione. In base al numero di step del processo, la 4.1 si complica. La costante cinetica ha nella maggior parte dei casi una dipendenza di tipo Arrhenius (4.2) e il modello di reazione è la rappresentazione matematica del meccanismo fisico. La combinazione di energia di attivazione (E_a), fattore pre-esponenziale (A) e modello di reazione $f(\alpha)$ viene definito tripletta cinetica e se sono presenti più step nella reazione globale, ogni step possiede la sua.^{32, 16}

La cinetica di un processo può essere indagata sperimentalmente usando due diversi approcci; le differenze tra gli approcci di studio sono ben evidenziate da Vyazovkin e Sbirrazuoli.³³ Nel primo metodo, detto model-fitting, i dati sperimentali vengono fittati utilizzando dei modelli di reazione semplici ed equazioni cinetiche poco complesse; i meccanismi di reazione descritti sono rappresentati da funzioni $[f(\alpha)]$ e l'energia di attivazione è costante per l'intera durata del processo. Il secondo metodo, model-free, è più complesso da descrivere rispetto al primo ed è utilizzato per reazioni in cui il meccanismo non è facilmente determinabile per motivi di complicatezza di reazione; questo approccio sarà ampiamente discusso in seguito.

Il modello di Arrhenius descrive processi semplici con un approccio model-fit. L'equazione cinetica di Arrhenius è quella riportata nell'Equazione 4.3: in questo caso si assume l'energia di attivazione costante per l'intera durata del processo e un meccanismo di reazione di ordine n o autocatalitico rappresentato dalla funzione $f(\alpha)$.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.3)$$

Per le reazioni di reticolazione epossidica, la funzione $f(\alpha)$ assume la forma $(1 - \alpha)^n$ per reazioni di ordine n-esimo o $\alpha^m(1 - \alpha)^n$ per reazioni autocatalitiche. $k(T)$ è la costante di Arrhenius, A è il fattore pre-esponenziale; nel modello di Arrhenius, A è definito anche “fattore di frequenza” per le reazioni del primo ordine cinetico ed è una costante con la stessa unità di misura della costante di reazione. Con questo approccio, dall’inizio alla fine della reazione l’energia di attivazione è stabile e pari al valore medio assunto dal parametro nell’intero processo. La costanza di questo parametro è indice dell’assenza di variazione del meccanismo per qualsiasi grado di avanzamento della reazione.³²

Un altro esempio di metodo model-fit è quello che applica il modello di Kamal: si considera che la prima parte del processo di reticolazione sia controllato dall’addizione dell’ammina primaria con l’apertura dell’epossido, fino ad un grado di reticolazione delle ammine primarie di circa il 50%, mentre fino all’85% il processo sia prevalentemente autocatalitico grazie all’influenza dei gruppi idrossilici liberi. Questa indagine è possibile sfruttando analisi di reticolazione isoterma in DSC, non trattate in questo lavoro di tesi.²⁹ Al di sopra del 50% del grado di avanzamento, il modello non si adatta più, poiché con il cambiamento dello stato fisico del sistema, sopraggiungono fenomeni diffusivi, che non sono considerati in modelli di reazione semplici e model-fit come quello di Kamal, la cui equazione cinetica è riportata nell’Equazione 4.4:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1(T) + \alpha^m k_2(T))(1 - \alpha)^n \quad (4.4)$$

4.2.1 I metodi cinetici isoconvergenti di Friedman e Vyazovkin

La calorimetria differenziale a scansione è il metodo sperimentale per eccellenza che consente di misurare il flusso di calore liberato dalla reazione esotermica di reticolazione. Quando un campione viene scaldato a velocità costante, l’Equazione 4.1 può essere esplicitata in base alla dipendenza dalla temperatura piuttosto che dal tempo, trasformandosi nell’Equazione 4.5:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.5)$$

Con $\beta = dT/dt$ velocità di riscaldamento.

Per reazioni complesse, possono essere utilizzati dei modelli più estesi, che considerino eventualmente diversi step di reazione, col rischio che le approssimazioni

compiute non consentano di ottenere risultati concordi tra reticolazioni isoterme e non isoterme.

Esistono dei modelli cinetici che sono in grado di descrivere in maniera accettabile la reazione di polimerizzazione, come quelli di Sourour e Kamal, ma solamente nella prima fase di reticolazione, prima che vi sia la transizione di fase legata all'estremo aumento della viscosità e in condizioni di reticolazione isoterma. Questi modelli, model-fit, assumono dei meccanismi di reazione ben precisi in funzione di una determinata coordinata di reazione.²⁹

Per la cinetica di reticolazione di un sistema epossidico, tuttavia, la complessità del processo legata ad una serie di fattori quali la variazione della viscosità del sistema, l'esotermicità elevata, la scarsa capacità di dispersione del calore da parte del campione e la presenza di cariche inerti oltre le componenti reattive, comportano una dipendenza dell'energia di attivazione dal grado di reticolazione e anche una variazione del meccanismo, sempre in funzione di α . L'utilizzo di modelli troppo semplicistici potrebbe portare ad approssimazioni eccessive e non realistiche relativamente al sistema studiato.

Un approccio alternativo al metodo model-fitting è l'uso di metodi isoconvergenti model-free.

In una reazione di reticolazione non isoterma, condotta mediante DSC, il grado di avanzamento della reazione può essere definito come $a_i = H_i/Q$, con H_i il calore parziale di reazione al tempo i e Q il calore totale di reazione, valutati come area del picco esotermico di reticolazione. Dall'espressione logaritmica dell'Equazione 4.1, si ottiene l'equazione logaritmica su cui Friedman ha basato il suo metodo differenziale isoconvergente:

$$\ln\left(\frac{dH}{dt}\right)_\alpha = \ln[QA_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (4.6)$$

(Con R costante dei gas, A_α il fattore pre-esponenziale, E_α l'energia di attivazione, $(dH/dt)_\alpha$ il flusso di calore, T_α la temperatura ad un determinato grado di conversione).³⁴

Questi approcci model-free sono adatti alle reazioni di reticolazione complesse di composti epossidici e consentono di fare delle considerazioni ragionevoli sul

meccanismo di reazione, oltre che ottenere dei risultati concordi tra reticolazioni isoterme e non isoterme.

Il secondo metodo che viene presentato, si basa sempre sul principio dell'isoconvergenza, che assume la velocità di reazione ad un certo grado di conversione essere sola funzione della temperatura.

$$\left[\frac{d \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{dT^{-1}} \right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \quad (4.7)$$

Per una cinetica multi-step, il valore globale di α non è in grado di individuare un meccanismo di reazione preciso, possibile solo se $f(\alpha)$ è indipendente da T , con conseguente variazione dell'energia E_{α} , che in questo caso non è più considerata energia di attivazione globale del processo, ma diventa un parametro che ha perso il suo originario significato fisico. In sistemi epossidici complessi, il metodo isoconvergente che meglio integra i dati sperimentali è quello sviluppato da Vyazovkin.

Questo metodo sfrutta i dati raccolti da n set di esperimenti effettuati a diverse velocità di riscaldamento, per trovare il valore di E_{α} che minimizzi la funzione 4.8:

$$\Phi(E_{\alpha}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_{\alpha}, T_i(t_{\alpha})]}{J[E_{\alpha}, T_j(t_{\alpha})]} \quad (4.8)$$

Con $J[E_{\alpha}, T_i(t_{\alpha})] \equiv \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_{\alpha}} \exp \left[-\frac{E_{\alpha}}{RT_i(t)} \right] dt \quad (4.9)$

L'integrazione dell'Equazione 4.9 viene effettuata numericamente e dall'integrazione per ogni valore di α viene determinato l'andamento dell'energia di attivazione. Per grandi variazioni dell'energia di attivazione, l'intervallo di integrazione viene ridotto ad un infinitesimo di tempo dt o di temperatura dT .

I metodi a velocità di riscaldamento variabile sono isoconvergenti e misurano la temperatura che il sistema raggiunge ad un preciso grado di conversione rispetto alla velocità di riscaldamento.³⁵

Lo studio cinetico di un processo di reticolazione è utile per risalire in primo luogo al meccanismo di reazione e, in secondo luogo, per fare delle predizioni cinetiche sulla reticolazione dei sistemi in determinate condizioni. Tanto più frequente è la variazione

dell'energia di attivazione durante il processo, quanto maggiore è il numero di step coinvolti.¹⁶

4.2.2 I metodi di riscaldamento multiplo mediante DSC

Nei metodi cinetici isoconvergenti che prevedono il riscaldamento a velocità variabile mediante DSC, tramite la relazione tra velocità di riscaldamento e temperatura si può determinare l'andamento dell'energia di attivazione durante il processo. Questi metodi possono essere utilizzati per quei processi in cui l'energia di attivazione è indipendente dalla temperatura, ma può variare col grado di conversione.

Per completare la tripletta cinetica, sarebbe necessario fornire sia il meccanismo di reazione sia il valore del fattore pre-esponenziale. In letteratura sono presenti molte opinioni contrastanti relativamente a queste due attribuzioni: la variazione dell'energia di attivazione nell'intero processo è indicativo della complessità delle reazioni che hanno luogo e per ricavare un meccanismo di reazione si dovrebbe fare riferimento al solo valore medio di questo parametro, compiendo delle approssimazioni eccessive che potrebbero non rispecchiare il fenomeno reale. Allo stesso modo, anche il fattore pre-esponenziale dipende dall'energia di attivazione e perderebbe di significato fisico, diventando un semplice parametro matematico.³⁶ In letteratura si trovano diversi metodi che consentono una stima del fattore pre-esponenziale, tuttavia si ritiene inopportuna una sua valutazione in questo elaborato di tesi, per via dell'assenza di significato fisico di tale parametro.³⁷ Si vedrà che solo per il sistema semplice è stato possibile ricavare la tripletta cinetica completa e in seguito verrà spiegato il motivo.

4.3 La cinetica di reticolazione di un sistema epossidico mediante DSC

La cinetica di reticolazione di una resina epossidica è intesa come la relazione matematica tra tempo, temperatura e conversione e può essere monitorata mediante DSC. La reazione di reticolazione della resina epossidica con un indurente è un processo esotermico, che viene individuato facilmente effettuando una scansione di temperatura lineare fino a 60°C sopra la temperatura di transizione vetrosa.

Nel caso in cui il processo di reticolazione non sia completo o avvenga in modalità non isoterma, durante la prima rampa di riscaldamento si nota il picco esotermico di cura, tanto più profondo quanto minore è il grado di reticolazione iniziale. Il meccanismo di reazione che descrive il processo in condizioni non isoterme, si attende sia diverso da quello che ha luogo in condizioni isoterme, visto che la temperatura

elevata conferisce alle catene polimeriche una maggiore mobilità aumentando anche la velocità di reazione, ma limitando più rapidamente la reazione per via dell'aumento repentino della viscosità. Se la reticolazione avviene ad una temperatura inferiore a quella di transizione vetrosa, le catene non hanno l'energia cinetica sufficiente per diffondere e reagire completamente; il grado di reticolazione massimo che viene raggiunto è inferiore ad uno e la reazione decorre più lentamente.¹⁶

In queste condizioni, il modello di Kamal, ad elevati gradi di reticolazione, dovrà essere corretto per un fattore che tenga conto proprio del processo diffusivo. Fittare il modello di Kamal direttamente anche su dati raccolti da reticolazioni non isoterme potrebbe creare dei problemi, visto che $k_1(T)$ e $k_2(T)$ dell'Equazione 4.4 sarebbero variabili. Per questo motivo, utilizzare dei valori medi delle costanti cinetiche per la descrizione dell'intero processo sarebbe estremamente approssimativo e porterebbe a valori essenzialmente incorretti. L'uso di metodi isoconvergenti consente di lasciar variare liberamente l'energia di attivazione come parametro di reazione. La costanza dell'energia di attivazione in metodi isoconvergenti è indice del fatto che un processo, ad esempio quello di reticolazione, è controllato da un singolo step e l'energia di attivazione determinata nei sistemi eposidici non è mai costante, anzi può oscillare del 10-20% nell'intero processo.²⁹

4.3.1 Procedura sperimentale

Per determinare la tripletta cinetica dei sistemi studiati, sono state preparate le mescole di ogni sistema secondo le proporzioni ricavate dalla Tabella 4 e dalla Tabella 5. 10-20 mg di ogni sostanza ancora liquida da analizzare sono stati posti all'interno di un crogiolo in alluminio per DSC dopo un tempo di miscelazione di 2.5-3 minuti.

Per ogni sistema è stata condotta una tripla rampa in DSC: riscaldamento da -20 °C a 250 °C, isoterma di 5 minuti, raffreddamento da 250 a -20°C, isoterma di 2 minuti e infine un riscaldamento analogo a quello della prima rampa. La reticolazione non isoterma è stata condotta 4 volte per ciascun sistema, con velocità di riscaldamento variabili e pari a 5, 10, 15 e 20 K/min e velocità di raffreddamento di 20 K/min. Le modalità di reticolazione non isoterma sono state scelte in base alla norma tecnica BS EN ISO 11357-7 (2022).³⁸

Di ogni termogramma raccolto, sono di interesse le due porzioni di curva relative alle rampe di riscaldamento: la prima fornisce l'entalpia di reticolazione del sistema

attraverso il picco esotermico mentre la seconda indica la temperatura di transizione vetrosa del sistema completamente reticolato in condizioni non isoterme.

La raccolta di termogrammi a velocità di scansione diverse ha permesso di utilizzare i metodi cinetici isoconvergenti per provare a determinare la tripletta cinetica di ogni sistema, sfruttando il calore di reazione liberato durante il processo di reticolazione e il rispettivo picco esotermico registrato mediante DSC.

4.3.2 *Analisi dei dati cinetici*

In questa analisi dati più che in altre è evidente la necessità di separare l'elaborazione dati dei sistemi complessi da quello semplice BE_A.

Osservando la porzione di curva relativa alla prima rampa di riscaldamento nella serie delle reticolazioni non isoterme, si evidenzia la presenza del picco di reticolazione esotermico. Si riportano nelle Figura 25 a 40 i dati sperimentali interpolati con i fit cinetici che sfruttano il metodo isoconvergente di Vyazovkin degli 8 sistemi complessi, affiancati all'andamento dell'energia di attivazione in funzione del grado di reticolazione del processo di cura.

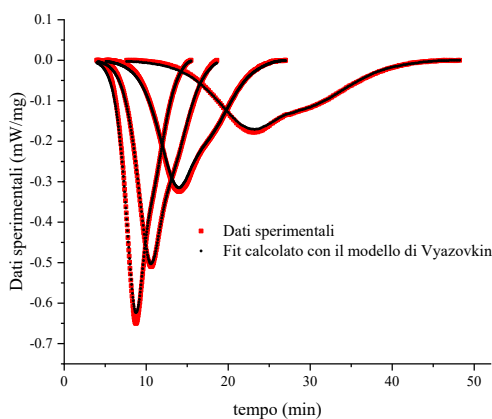


Figura 25 – BS_RC: fitting del picco esotermico di reticolazione calcolato secondo il modello cinetico di Vyazovkin

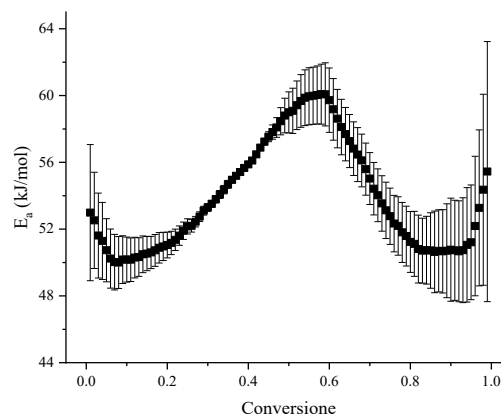


Figura 26 – BS_RC: andamento dell'energia di attivazione rispetto al grado di conversione secondo il modello cinetico di Vyazovkin

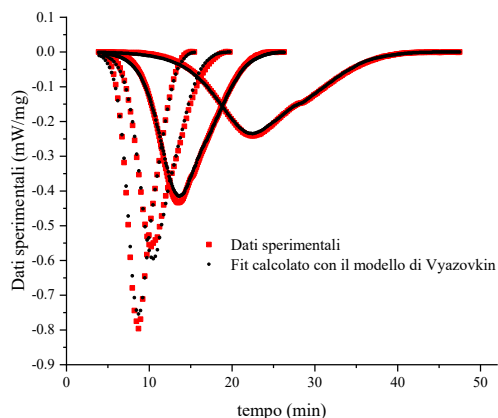


Figura 27 - BSE_RCE: fitting del picco esotermico di reticolazione calcolato secondo il modello cinetico di Vyazovkin

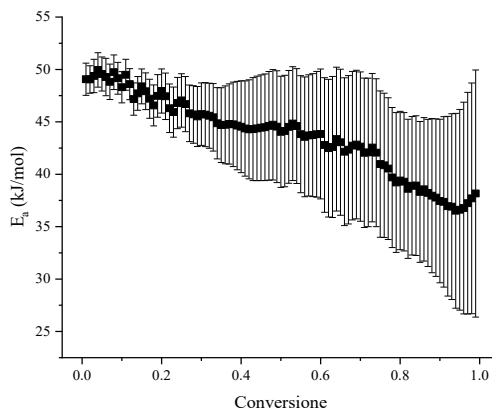


Figura 28 - BSE_RCE: andamento dell'energia di attivazione rispetto al grado di conversione secondo il modello cinetico di Vyazovkin

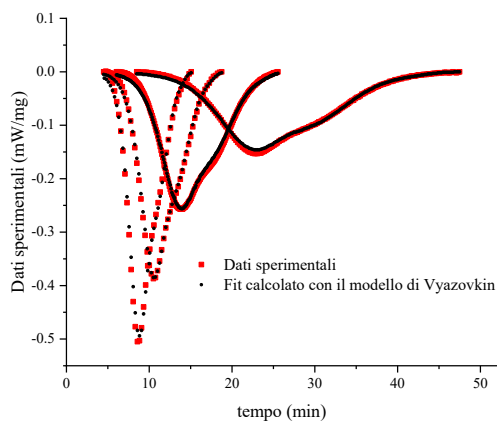


Figura 29 - BS_RUV: fitting del picco esotermico di reticolazione calcolato secondo il modello cinetico di Vyazovkin

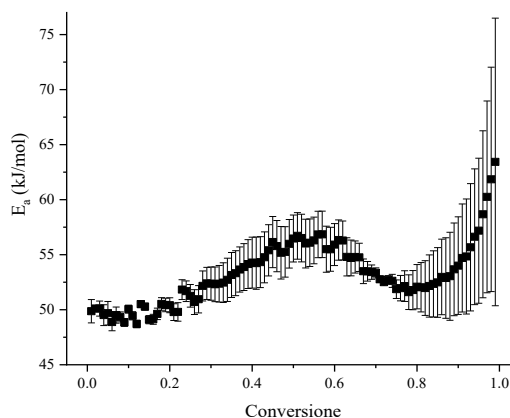


Figura 30 - BS_RUV: andamento dell'energia di attivazione rispetto al grado di conversione secondo il modello cinetico di Vyazovkin

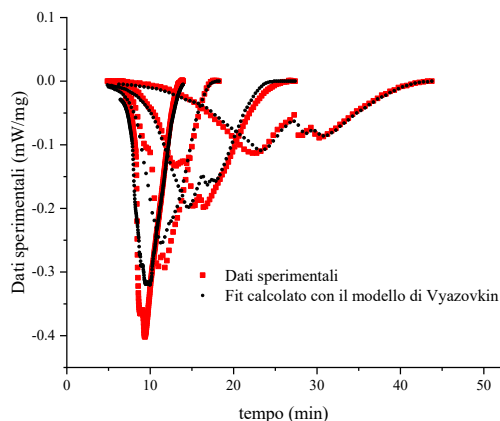


Figura 31 - BSE_RUVE: fitting del picco esotermico di reticolazione calcolato secondo il modello cinetico di Vyazovkin

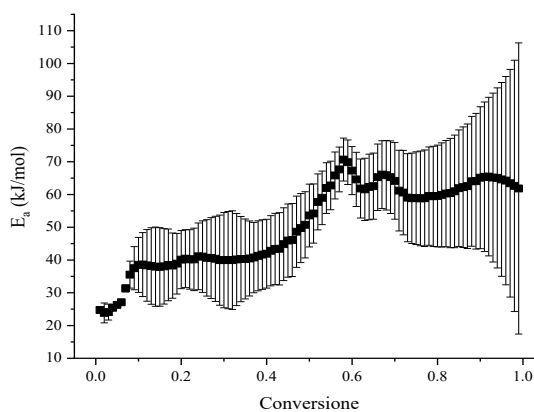


Figura 32 - BSE_RUVE: andamento dell'energia di attivazione rispetto al grado di conversione secondo il modello cinetico di Vyazovkin

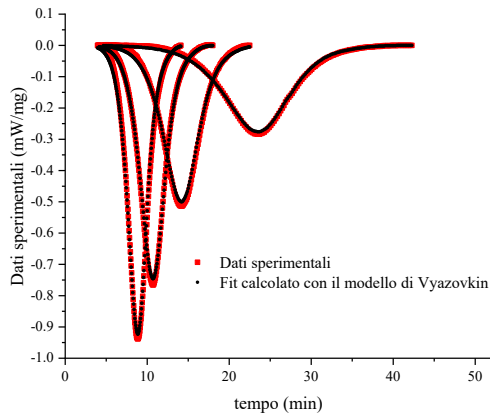


Figura 33 – BS_RM: fitting del picco esotermico di reticolazione calcolato secondo il modello cinetico di Vyazovkin

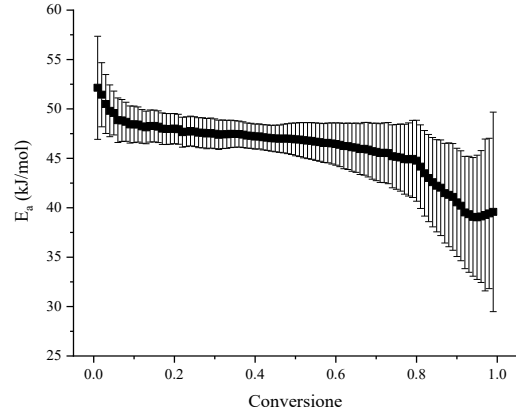


Figura 34 – BS_RM: andamento dell'energia di attivazione rispetto al grado di conversione secondo il modello cinetico di Vyazovkin

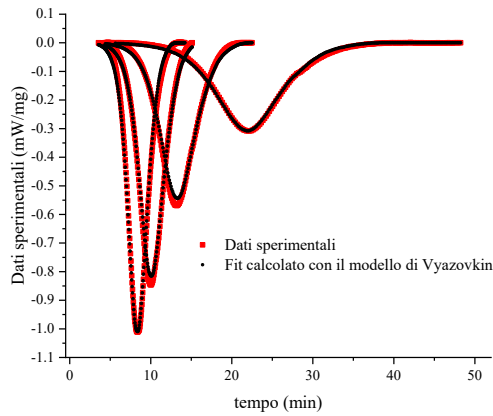


Figura 35 – BSE_RME: fitting del picco esotermico di reticolazione calcolato secondo il modello cinetico di Vyazovkin

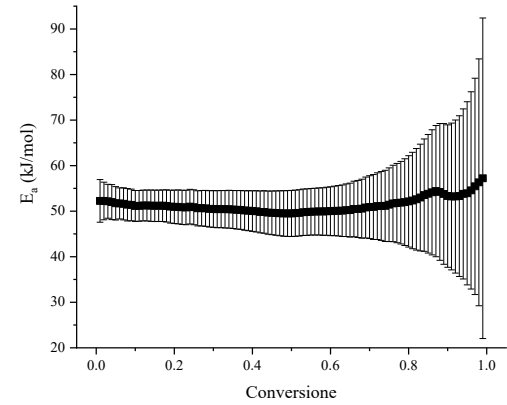


Figura 36 – BSE_RME: andamento dell'energia di attivazione rispetto al grado di conversione secondo il modello cinetico di Vyazovkin

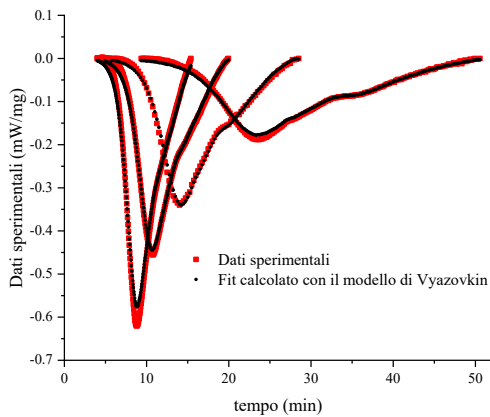


Figura 37 – BS_RT: fitting del picco esotermico di reticolazione calcolato secondo il modello cinetico di Vyazovkin

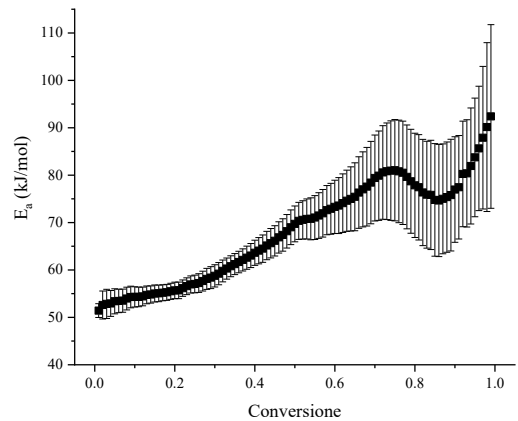


Figura 38 – BSE_RTE: andamento dell'energia di attivazione rispetto al grado di conversione secondo il modello cinetico di Vyazovkin

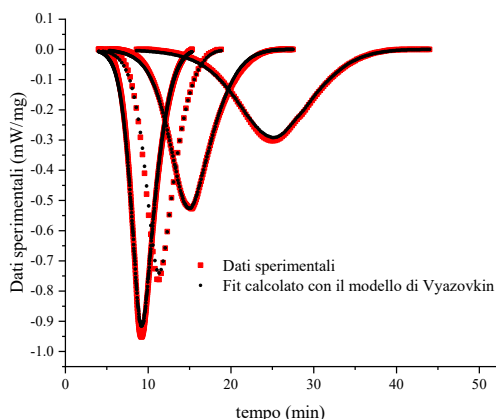


Figura 39 – BSE_RTE: fitting del picco esotermico di reticolazione calcolato secondo il modello cinetico di Vyazovkin

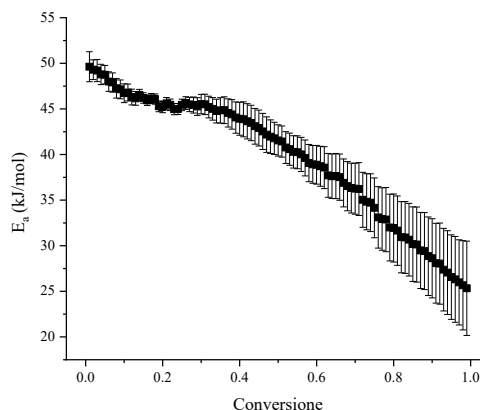


Figura 40 – BSE_RTE: andamento dell'energia di attivazione rispetto al grado di conversione secondo il modello cinetico di Vyazovkin

Si riportano infine i dati relativi alla reticolazione del sistema semplice BE-A, che non vengono fittati con un valore elevato di R^2 come nel caso precedente dal metodo di Vyazovkin, bensì da quello differenziale di Friedman.

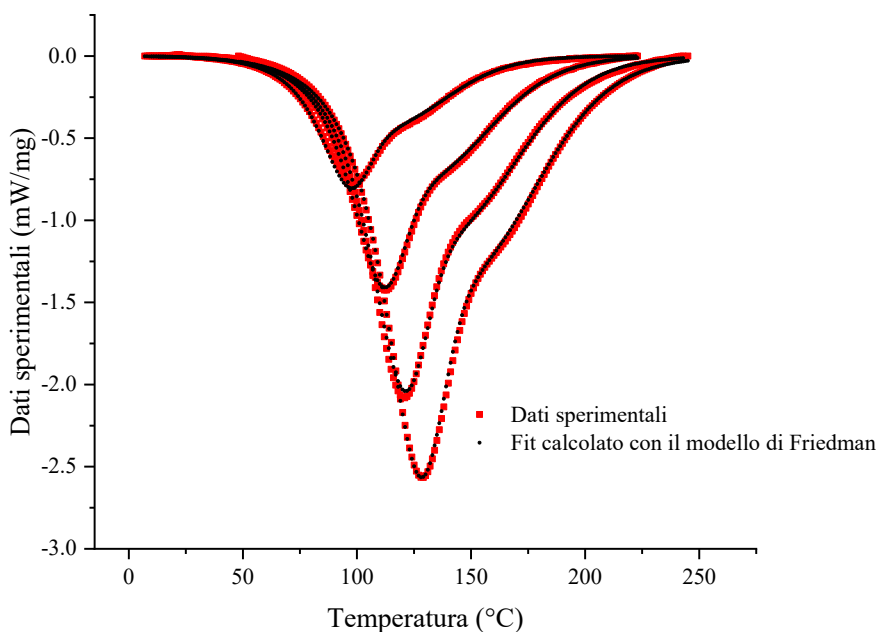


Figura 41 - BE-A: : fitting del picco esotermico di reticolazione calcolato secondo il modello cinetico differenziale di Friedman

Per il sistema BE_A, il fitting migliore è stato ottenuto con questo metodo poiché è stato individuato un andamento costante dell'energia di attivazione con α : fino ad un certo grado di conversione, l'energia di attivazione si è mantenuta costante ad un valore di 50 kJ/mol, mentre nella seconda parte del processo è variata a 47 kJ/mol. Si consideri che ognuno dei 2 step contribuisce al 50% della reazione.

Vista la costanza di tali parametri, il metodo differenziale di Friedman ha permesso di risalire anche al meccanismo di reazione e al valore del fattore pre-esponenziale. Il metodo di Friedman, infatti, pur essendo un metodo isoconvergente, vede una dipendenza della velocità di reazione sia dall'energia di attivazione sia dal meccanismo, come indicato nell'Equazione 4.10:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln[A_{\alpha} f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}} \quad (4.10)$$

In un metodo isoconvergente, la funzione $f(\alpha)$ varia generalmente durante l'intero processo ma, in questo caso, sono stati delineati 2 valori costanti dell'energia di attivazione e due espressioni $f(\alpha)$ indicative del meccanismo di reazione, diviso in 2 step.

Dallo studio del sistema semplice è emerso quello che era stato ipotizzato nella teoria dal modello di Kamal, ovvero che il meccanismo del processo prevede due reazioni consecutive: la prima fase del processo è ben descritta da un meccanismo autocatalitico, mentre la seconda parte da una reazione di ordine n-esimo. L'apertura di un primo anello epossidico comporta la formazione di un ossidrile libero che, per interazione mediante legame a idrogeno con un altro epossido, può facilitarne la reazione, attivandolo e predisponendolo ad un attacco più semplice delle ammine primarie presenti. Solo all'esaurimento delle ammine primarie, il processo decorre come una reazione di ordine n-esimo.

Tutti i parametri cinetici che descrivono il sistema BE_A sono riportati in Tabella 6.

Tabella 6 - Parametri cinetici e triplette cinetiche del sistema BE_A

Meccanismo di reazione	$A \rightarrow B \rightarrow C$
Equazione cinetica primo step $A \rightarrow B$	$\frac{d[B]}{dt} = A \cdot [A]^n \cdot (1 + A_c \cdot [B]) \cdot \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right]$
Tipo di reazione	Autocatalitica con $n = 1$
Energia di attivazione reazione autocatalitica	50 kJ/mol
Logaritmo del fattore pre-esponenziale A primo step	4.247 [log (1/s)]

Equazione cinetica secondo step $B \rightarrow C$	$\frac{d[C]}{dt} = A \cdot [B]^n \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$
Tipo di reazione	Ordine n-esimo con $n = 1.36$
Energia di attivazione reazione di ordine n-esimo	47 kJ/mol
Logaritmo del fattore pre-esponenziale A secondo step	3.837 [log (1/s)]

L'ordine di reazione del secondo step non intero, indica comunque che il processo indagato non è semplice, tuttavia i dati sperimentali confermano le ipotesi di meccanismo teoriche. Il fatto che l'energia di attivazione del secondo step sia inferiore rispetto a quella del primo è legato alla vetrificazione del sistema. Il fatto che in questo caso l'energia di attivazione non vari continuamente durante il processo, è indice della maggiore semplicità del meccanismo di reazione del sistema BE_A rispetto al processo di reticolazione degli 8 sistemi industriali.³³

4.3.3 *Commento all'analisi dei dati*

Ricavare la tripletta cinetica consente solo apparentemente di comprendere meglio il processo e di effettuare previsioni cinetiche. Si dimostra che previsioni cinetiche soddisfacenti possono essere effettuate anche senza fattore pre-esponenziale e modello di reazione.³⁵

I 2 modi che consentono di stimare il fattore pre-esponenziale sono quello model-based (proposto da Friedman) e quello model-free. Secondo Friedman, non solo E_a dipende dalla temperatura e dal grado di avanzamento della reazione, ma anche $\ln[A_\alpha f(\alpha)]$ dipende da α . Assunto quindi un particolare modello di reazione, $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, si può usare la dipendenza logaritmica per stimare $\ln A_\alpha$ e n . Tutti gli approcci model-based seguono lo stesso criterio: si ipotizza il modello di reazione per estrapolare poi il fattore pre-esponenziale e l'indice; inoltre, funziona molto bene per processi a singolo step quando non ci sono variazioni significative di E_a con α .

Se E_a varia considerevolmente con α , il fattore pre-esponenziale deve essere valutato con un approccio model-free, facendo uso del cosiddetto effetto di compensazione:

$$\log A_i = aE_i + b \quad (4.11)$$

Con i che indica un particolare modello di reazione ottenuto ad una particolare velocità di riscaldamento. Questo tipo di fit porta a parametri che dipendono strettamente dalla scelta del modello di reazione nel metodo sia differenziale che integrale. L'esistenza dell'effetto di compensazione suggerisce che tutte le coppie dei parametri, corrette o meno, sono correlate linearmente. Questo significa che conoscere un valore di E indipendente dal modello scelto, consente di stimare il rispettivo valore di $\log A$. Sono stati svolti degli esperimenti che hanno dimostrato l'elevata affidabilità di questo metodo per cinetiche sia a singolo step sia a step multipli. Per reazioni in cui E_a è indipendente da α , il metodo della compensazione porta a valori di $\log A_\alpha$ anch'essi indipendenti dal grado di avanzamento della reazione.³⁷

Un secondo modo, molto più approssimativo, di stimare il fattore pre-esponenziale consiste nel ricavare il dato di E_a da un metodo model-free e vedere quale modello presenta l'energia di attivazione più vicina, utilizzando il parametro A suggerito dal modello scelto.

Il primo metodo di stima descritto consente di ottenere dei valori accettabili di A anche per cinetiche multi-step. Per eliminare tutti gli errori sistematici introdotti nelle approssimazioni dell' E_a bisognerebbe usare metodi integrali flessibili, come quello di Vyazovkin.

La modifica del comportamento termico del materiale si riflette sulla variazione della stabilità termica dello stesso. Dal punto di vista cinetico, un aumento della stabilità del materiale si traduce in una diminuzione della velocità di reazione con un incremento dell'energia di attivazione. Tuttavia, un aumento di E senza una modifica del fattore pre-esponenziale porterebbe ad una decelerazione del processo traslando il range di collocamento della T_g a temperature più elevate, effetto stimato facilmente con qualsiasi metodo model-free.

Per le reazioni in fase condensata esistono dei processi addizionali a quelli cinetici, come quelli diffusivi, che non sono contemplati in fase gas o in assenza di un mezzo di reazione. L'energia di attivazione e il fattore pre-esponenziale sono generalmente dei parametri apparenti: la loro natura riflette anche i parametri termodinamici, di cui si possono conoscere solamente i trend e non l'entità effettiva. La diminuzione dell'energia di attivazione verso la fine della reazione è associata alla presenza del processo di vetrificazione, nonostante questo non sia considerato isoconvergente.

Proprio per questo motivo, si nota un allargamento delle barre d'errore dell'energia di attivazione verso la fine del processo: neppure il modello isoconvergente riesce a seguire completamente la reazione di polimerizzazione complessa.¹⁶

4.4 La cinetica di reticolazione mediante spettroscopia IR

Uno dei metodi più rapidi e immediati che può essere utilizzato per monitorare la cinetica di una reazione è l'analisi mediante spettroscopia IR. La velocità di analisi, la disponibilità di uno strumento IR in azienda e la possibilità di ottenere degli spettri di campioni sia liquidi che solidi, rendono questa tecnica assai appetibile al monitoraggio della cinetica, dato che la variazione dell'intensità di segnali appartenenti a determinati gruppi funzionali che si modificano o che variano nel corso della reazione, è un ottimo modo per verificare se una reazione proceda più o meno rapidamente o se sia giunta al termine.

4.4.1 L'approccio al monitoraggio cinetico

Nel reparto controllo e qualità di Pava Resine viene utilizzata quotidianamente la tecnica della spettroscopia IR in configurazione ATR su cristallo di diamante per verificare la completa reticolazione di un prodotto e accertarsi della bontà e correttezza delle formulazioni.

Nel caso delle resine epossidiche è possibile individuare dei segnali caratteristici che possono essere di aiuto nella valutazione della cinetica di reazione e sono ben evidenziati nella Figura 42. Gli spettri riportati in questo lavoro di ricerca sono stati ottenuti utilizzando uno spettrofotometro FT-IR (FTIR-4X1 Jasco 2.5) in modalità ATR con cristallo di germanio (indice di rifrazione $n=4$) in condizioni di flussaggio di azoto e compensazione non ottimale, tale da rendere visibile il segnale della CO_2 a 2350 cm^{-1} .

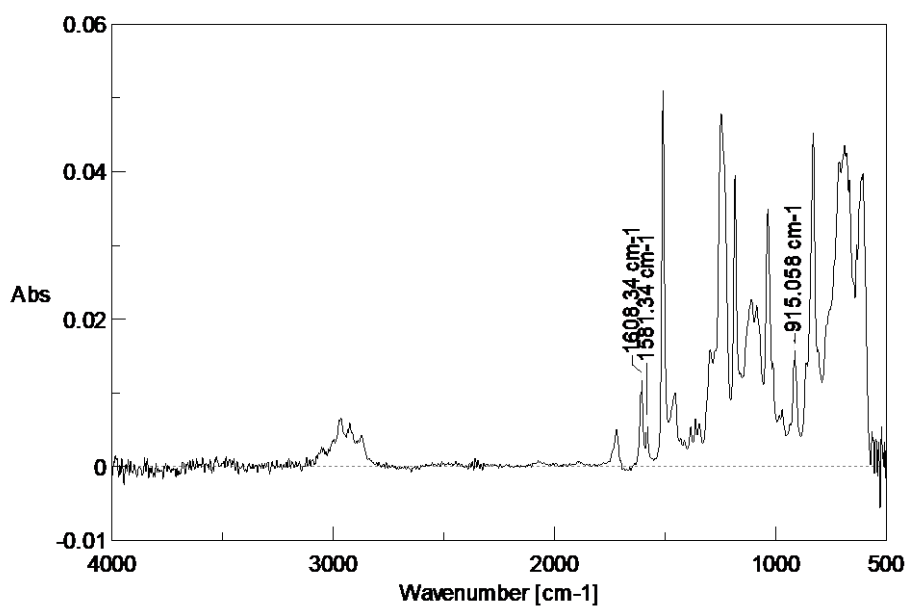


Figura 42 - Spettro resina epossidica (Reagente BS) non reticolata

I picchi a 1608 e 1581 cm⁻¹ sono relativi ai moti vibrazionali dell'anello aromatico del bisfenolo, mentre il picco a 915 cm⁻¹ viene ricondotto al modo di stretching dell'anello epossidico.³⁹

Poiché con il procedere della reazione di reticolazione il numero dei gruppi epossidici diminuisce, visto il meccanismo di apertura del ciclo a tre termini e la formazione di un ossidrile libero, si è pensato di monitorare la cinetica di reticolazione in modi diversi. Noto che il numero di anelli aromatici è invariato nel corso della reticolazione e che gli unici picchi a variare di intensità sono teoricamente quello relativo allo stretching epossidico e quello relativo al modo vibrazionale del gruppo OH libero che si forma nel processo, la presenza di ossidrili liberi si rileva generalmente nel picco allargato intorno ai 3500 cm⁻¹. Durante il corso del monitoraggio della reticolazione, si è osservato che, a differenza degli spettri ottenuti da PavaResine, gli spettri raccolti con la strumentazione Jasco non mostrano l'aumento di assorbanza nella regione a 3500 cm⁻¹, bensì la sola diminuzione dell'assorbanza del picco a 915 cm⁻¹, scelto di conseguenza per le valutazioni del caso.

4.4.2 Procedura sperimentale

Sono state preparate le mescole di ognuno degli 8 sistemi commerciali e del sistema semplice BE_A seguendo le proporzioni ottenute a partire dai grammi equivalenti epossidici e amminici dichiarati dall'azienda e riportati al Paragrafo 2.34; ogni preparazione è stata versata in stampi rotondi dello spessore massimo di 3mm in modo

tale da simulare la stessa reticolazione isoterma effettuata anche per le prove meccaniche, di cui si tratterà nel Capitolo 5. Di ogni campione sono stati registrati gli spettri al termine della miscelazione (tempo t_0) e poi dopo ogni 30 minuti per le prime 3 ore e ogni ora nelle 3 ore successive. Eventuali variazioni nella raccolta dati sono state dettate da motivazioni logistiche.

Sono stati raccolti anche gli spettri IR dei reagenti e dei campioni completamente reticolati in condizioni isoterme (20°C) dopo un tempo di reticolazione di 10 giorni.

4.4.3 Analisi dei dati e commenti

Il picco di maggiore interesse per questo tipo di analisi risulta essere quello di stretching ossiranicico a 915 cm^{-1} . Come accennato nel paragrafo precedente, con il procedere della reazione di reticolazione si nota una diminuzione dell'assorbanza del picco in questione, tradotta graficamente in una diminuzione della sua intensità. La Figura 43 mostra che al termine delle ore di monitoraggio è ancora visibile il picco ossiranicico, tuttavia la maggior parte della reticolazione sembra avere già avuto luogo, con una diminuzione di circa il 50% rispetto all'inizio della reticolazione. Si riporta un solo esempio grafico della variazione dell'intensità del picco ossiranicico nel corso della reazione, in particolare quello del composto BS_RC. La linea di base per la valutazione di tale grandezza è stata calcolata manualmente imponendo sempre gli stessi estremi di integrazione.

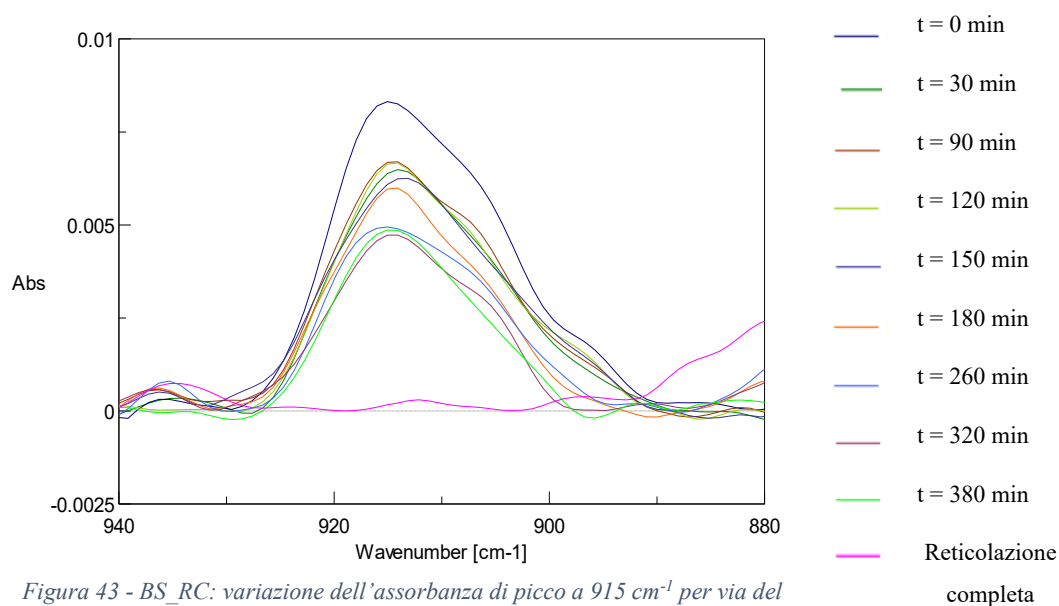


Figura 43 - BS_RC: variazione dell'assorbanza di picco a 915 cm^{-1} per via del processo di reticolazione

Al termine della reticolazione, dopo un periodo di 10 giorni, il picco ossiranico dovrebbe essere assente, ad indicare il completamento della reazione. In realtà, per molti composti questo non è avvenuto ed è ancora presente una certa percentuale di gruppi epossidici non reagiti. Questo fatto potrebbe essere ricondotto alla discrepanza dei valori epossidici e amminici utilizzati rispetto a quelli determinati con le titolazioni in ambiente non acquoso, oppure dal fatto che 20°C sono una temperatura troppo bassa affinché la reticolazione giunga a completezza in 10 giorni. Si tenga anche presente che in sede di realizzazione dello strato resinoso di copertura, per facilitare la miscelazione dei reagenti e favorire anche la mobilità delle catene, viene aggiunto del diluente di varia natura, che contribuisce sicuramente anche ad agevolare il decorso della reticolazione in stadi avanzati.

Una volta raccolti tutti gli spettri, non solo del monitoraggio della cinetica ma anche dei reagenti, sono state valutate diverse opzioni per l'analisi dei dati. La legge di Lambert-Beer correla l'assorbanza di una soluzione ad una precisa lunghezza d'onda con la concentrazione dell'analita in esame, a patto che il segnale non sia interferito. L'Equazione 4.12 esplica tale correlazione:

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda}bc \quad (4.12)$$

Con ϵ_{λ} il coefficiente di assorbività molare alla lunghezza d'onda λ , b il cammino ottico e c la concentrazione della specie. Per una particolare lunghezza d'onda, la concentrazione è proporzionale all'assorbanza e questo è il motivo per cui la spettroscopia IR risulta un ottimo metodo per monitorare la variazione del numero di gruppi ossiranici nel tempo.²⁴ Generalmente viene misurata l'assorbanza nel punto massimo di picco per un fattore di sensibilità strumentale; nel caso di formulazioni complesse, è possibile che la forma del picco vari o che il massimo di picco si sposti di qualche numero d'onda per via del diverso intorno chimico del gruppo funzionale. Per ovviare al problema, in campo pratico si considera talvolta l'intera area del picco in questione, vista come integrale delle assorbanze in un certo intervallo dello spettro; così facendo viene ulteriormente aumentata la sensibilità ed è minimizzato l'errore legato alle eventuali modifiche morfologiche del picco.

Un'alternativa al metodo appena proposto, consiste nella normalizzazione dell'altezza o dell'area del picco dell'analita rispetto all'altezza o all'area di un picco di normalizzazione, la cui intensità non varia nel corso della reazione.

Tra le prove effettuate, sono stati disegnati grafici con i dati del tempo di reazione contro l'altezza del picco ossiranicico, l'area del picco ossiranicico e l'altezza o l'area normalizzate rispetto ad altezza o area del picco a 915 cm^{-1} .

Sebbene il vantaggio della normalizzazione sia quello di annullare la variabilità strumentale, si è notato nel corso dell'analisi dati che il migliore accordo tra dati si ottiene da area o altezza non normalizzate. Tutti i grafici che verranno riportati in seguito, mostrano l'andamento dell'area del picco a 915 cm^{-1} contro il tempo di reticolazione.

Poiché tutti i dati sono stati raccolti in singola ripetuta, non è stato possibile effettuare una stima dell'errore di misura mediante deviazione standard. Vista la consistenza e la metodica dell'interpretazione dei dati, si stima un errore sperimentale al 10% nella rappresentazione grafica dei dati.

L'andamento decrescente dei dati potrebbe essere fittato tranquillamente con delle equazioni del primo o del secondo ordine, determinando caso per caso quella che meglio interpola i dati. Così facendo, tuttavia, l'elaborazione dati risulterebbe una mera costruzione matematica poiché, come si è evinto dalla determinazione cinetica mediante DSC, il meccanismo di reticolazione è complesso ed evolve nel tempo in funzione della coordinata di reazione. Non avendo la possibilità di effettuare primitive ipotesi sul meccanismo, si evita di interpolare i dati con un'equazione cinetica ben definita sebbene ci si aspetti che il meccanismo di reticolazione in condizioni isoterme sia diverso da quello che ha luogo in condizioni non isoterme, ma comunque troppo complesso per essere descritto con equazioni cinetiche semplici che prevedono un'energia di attivazione costante.

Si riportano nelle Figure da 44 a 52, gli andamenti delle assorbanze del picco a 915 cm^{-1} contro il tempo di reticolazione dei campioni.

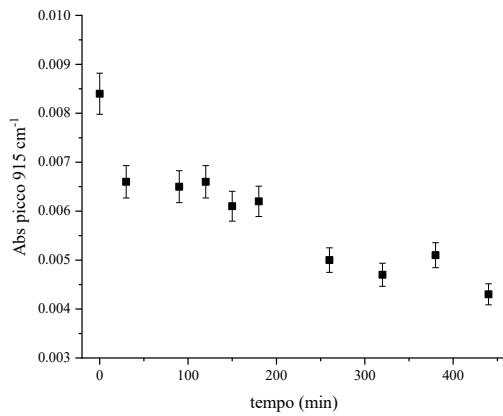


Figura 44 – Monitoraggio della cinetica di reticolazione mediante IR del composto BS_RC

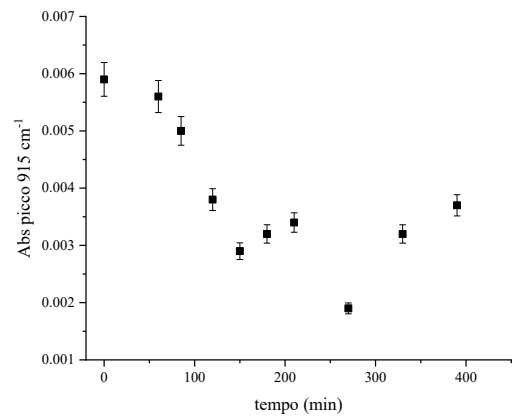


Figura 45 – Monitoraggio della cinetica di reticolazione mediante IR del composto BSE_RCE

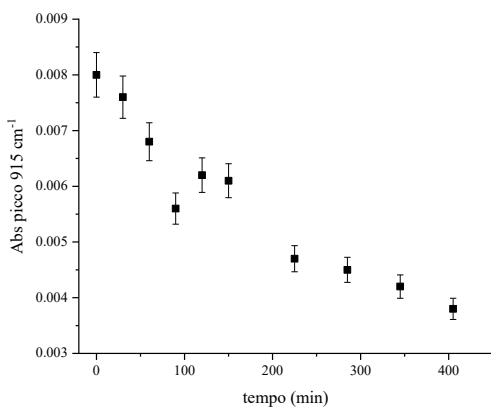


Figura 46 - Monitoraggio della cinetica di reticolazione mediante IR del composto BS_RUV

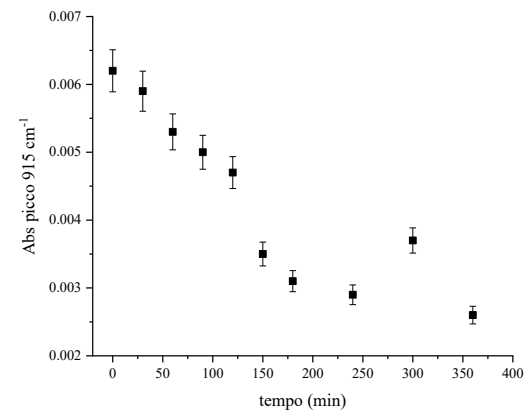


Figura 47 – Monitoraggio della cinetica di reticolazione mediante IR del composto BSE_RUVE

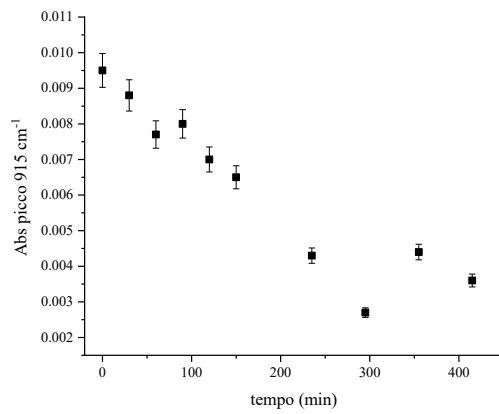


Figura 48 - Monitoraggio della cinetica di reticolazione mediante IR del composto BS_RM

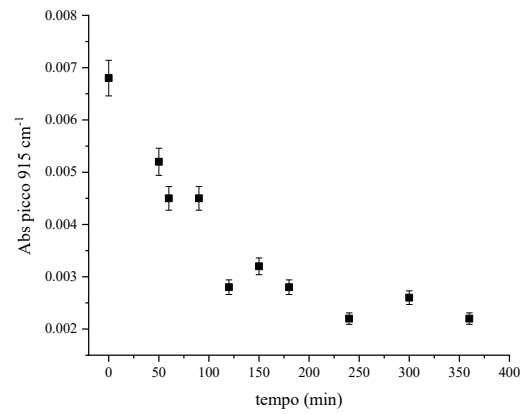


Figura 49 - Monitoraggio della cinetica di reticolazione mediante IR del composto BSE_RME

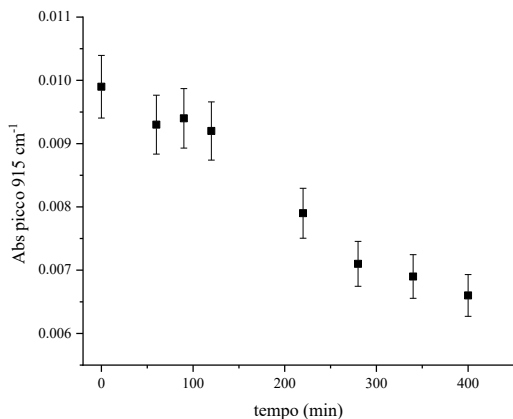


Figura 50 - Monitoraggio della cinetica di reticolazione mediante IR del composto BS_RT

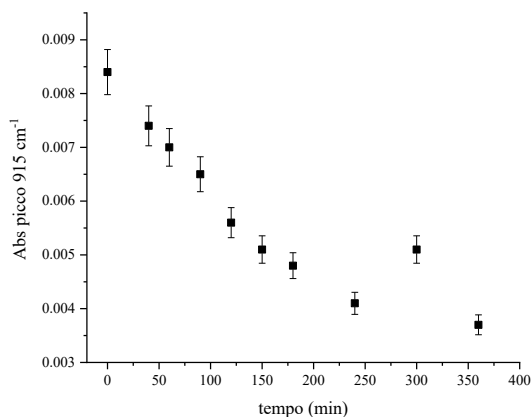


Figura 51 - Monitoraggio della cinetica di reticolazione mediante IR del composto BSE_RTE

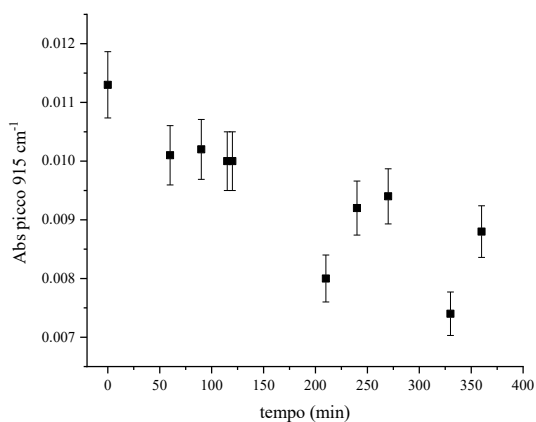


Figura 52 - Monitoraggio della cinetica di reticolazione mediante IR del composto BE_A

Osservando nel dettaglio l'andamento dei dati raccolti e graficati, è possibile compiere alcune considerazioni. Innanzitutto si nota che l'assorbanza iniziale dei composti evoluti è inferiore rispetto a quella dei composti base. Il valore iniziale di assorbanza più alto risulta essere quello del composto semplice BE_A, a conferma del fatto che la maggiore percentuale iniziale di componente reattiva si traduce correttamente in un più alto valore di assorbanza.

L'andamento generalizzato di diminuzione dell'assorbanza in funzione del tempo di reticolazione è evidente, tuttavia si nota che, per la maggior parte dei composti, al di sopra dei 150 minuti di reticolazione, i punti registrati oscillano molto, soprattutto per i composti ricchi in carica inerte.

In fase di raccolta dati ci si aspettava un andamento ben definito per il composto BE_A, nota la maggior semplicità di composizione. Nella fase di campionamento e posizionamento del materiale sul cristallo ATR, si è notato fin da subito un problema nella velocità di reticolazione: il campione ha iniziato a indurire più velocemente verso

l'esterno dello stampo, con formazione di una pellicola, prima, e di una superficie rigida probabilmente a base di carbammati, poi. La disomogeneità di consistenza in porzioni diverse del disco non ha consentito un monitoraggio costante e corretto dei dati, la cui dispersione grafica si può cogliere molto bene nella Figura 52, soprattutto in fasi avanzate dell'indurimento.

In maniera meno marcata, il fenomeno di indurimento disomogeneo si è verificato anche per tutti gli altri campioni, tuttavia la dispersione maggiore delle parti reattive grazie alle cariche inerti e agli additivi sembra aver attenuato il fenomeno.

4.5 Altre tecniche di monitoraggio

In sede di progettazione del lavoro di tesi, sono state prese in considerazione altre tecniche per il monitoraggio della cinetica, tra cui la spettroscopia NMR. L'azienda, in sede di discussione dell'approccio allo studio delle resine, aveva riportato la disponibilità di spettri raccolti precedentemente a questo lavoro di tesi e, per questo motivo, la tecnica strumentale è stata inizialmente presa in considerazione.

Tuttavia, una serie di problematiche hanno fatto desistere dall'applicazione pratica della tecnica. Innanzitutto bisogna considerare delle motivazioni logistiche ed economiche per cui la tecnica sarebbe stata di difficile attuazione: le analisi di Risonanza Magnetica Nucleare richiedono di avere a disposizione una strumentazione costosa, di personale specializzato che sia formato nell'utilizzo e nella manutenzione del dispositivo, oppure di avere le risorse per commissionare le misure a laboratori terzi.

I restanti ostacoli all'impiego di questa tecnica per il monitoraggio della cinetica sono di natura pratica e legati allo svolgimento stesso delle analisi. Innanzitutto, la complessità dei reagenti renderebbe assai difficile il monitoraggio dei segnali: l'elevata percentuale di carica inerte, la bassa solubilità delle specie e la natura polimerica delle molecole reattive, si traducono in una complessità di analisi non indifferente. Sono stati osservati con attenzione gli spettri NMR dei reagenti semplici raccolti in studi pregressi dall'azienda: gli spettri NMR al protone o al carbonio dei polimeri risultano essere già di per sé complessi e l'aggiunta di plastificanti, addotti e cariche avrebbe complicato eccessivamente lo scenario di analisi.

La reazione di reticolazione prevede un cambiamento fisico del materiale, per cui il sistema si trasforma passando da uno stato di liquido viscoso allo stato solido. Anche il tipo di strumentazione da usare dipenderebbe quindi dal grado di reticolazione: in una prima fase, si potrebbe sciogliere il materiale in solvente e monitorare la reticolazione in fase liquida, mentre a fasi avanzate del processo si dovrebbe utilizzare un NMR allo stato solido. Questa traslazione risulterebbe incompatibile con i costi e i tempi dell'analisi e non sarebbe possibile stabilire con esattezza il momento giusto per il cambio procedurale. Si tenga anche in considerazione che le condizioni di reticolazione in solvente e all'interno del tubo NMR risulterebbero molto diverse da quelle di processo in cantiere.

CAPITOLO 5

LE PROPRIETÀ MECCANICHE

In questo lavoro di tesi, gli 8 sistemi di pavimenti industriali sono stati reticolati in diverse condizioni, per capire se ci fossero delle variazioni della temperatura di transizione vetrosa e quindi anche delle proprietà meccaniche. Nel capitolo precedente è stata ampiamente discussa la reticolazione in modalità non isoterma utilizzando la tecnica della DSC. In questo capitolo si rivaluteranno i dati di T_g di tali campioni e saranno confrontati con quelli ricavati da corse DSC effettuate su campioni reticolati in condizioni isoterme a 25°C e 5°C.

La determinazione della temperatura di transizione vetrosa può essere svolta in vari modi, con l'utilizzo o della calorimetria differenziale a scansione o dell'analisi dinamico meccanica; le informazioni che si ottengono dai due strumenti sono diverse, ma sono conseguenza del comportamento morfologico-meccanico del materiale. L'utilizzo della DSC sottopone il campione a rampe di temperatura che potrebbero consentire alla reazione di arrivare a completezza nei tempi brevi della misura, evidenziando l'entità della reticolazione che non ha ancora avuto luogo in condizioni isoterme in base alla profondità del picco esotermico nella prima rampa e al ΔH_{rxn} . L'analisi DMA valuta meccanicamente la T_g e per questo motivo sarebbe da preferire alle misure termiche dato che il risultato non è influenzato né dalla temperatura né dalla velocità di scansione. Per motivi di disponibilità strumentale, è stato possibile effettuare le misure di T_g mediante DMA solo per 4 campioni, mentre tutti i campioni sono stati analizzati con DSC.

5.1 La reticolazione isoterma

Gli stadi iniziali della reticolazione isoterma sono controllati dalla cinetica del processo chimico di reticolazione. All'aumentare del grado di reticolazione, il controllo chimico può essere sostituito dal controllo diffusivo, quando la diffusione dei reagenti rappresenta un fattore limitante, e ciò avviene all'incirca quando la velocità di diffusione e di reazione sono comparabili.

In una reticolazione isoterma, la velocità di reazione risulta costante, mentre varia il tempo di diffusione nello spazio dei gruppi reattivi. Per i sistemi amminici, il controllo diffusivo inizia in genere dopo il raggiungimento della vetrificazione del sistema.²⁹

In questo lavoro di tesi non sono stati utilizzati dei programmi di DSC isoterme per la valutazione della cinetica di reticolazione dei sistemi in questione, ma l'analisi delle proprietà meccaniche dei prodotti commerciali e del sistema semplice è stata effettuata su campioni induriti a temperatura costante, sia a 25°C che a 5°C. Il monitoraggio della cinetica di reticolazione è stato effettuato in condizioni non isoterme, ed era prevedibile che la cinetica di reticolazione in condizioni isoterme fosse differente. La conferma di questo fatto è stata ottenuta dal confronto delle T_g registrate per i sistemi completamente reticolati nelle 2 condizioni, di cui si darà ampia descrizione al Paragrafo 5.1.3

Il meccanismo di reazione in queste condizioni si ipotizza descrivibile come quello introdotto al Paragrafo 4.1.1: la reazione dell'ammina primaria con l'eossido porta alla formazione di alcoli con una certa energia di attivazione (E_{a1}) e una costante cinetica k_1 , mentre la reticolazione è possibile grazie alla reazione consecutiva dell'ammina secondaria con un'altra molecola di eossido con energia di attivazione E_{a2} e costante cinetica k_2 .

Queste restano delle supposizioni basate su documenti di letteratura in quanto non è stato possibile determinare sperimentalmente la cinetica di questa modalità di reazione.¹⁶

5.1.1 Relazione T_g -grado di conversione

Il punto di gel viene raggiunto ad un preciso grado di polimerizzazione, mentre la vetrificazione potrebbe presentarsi o meno nel corso della polimerizzazione e il valore della temperatura di transizione vetrosa è variabile col grado di polimerizzazione. L'equazione empirica di DiBenedetto descrive l'andamento della temperatura di transizione vetrosa in funzione del grado di polimerizzazione α :

$$\ln(T_g) = \frac{(1 - \alpha) \ln(T_{g0}) \left(\frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}} \right) + \alpha \ln(T_{g\infty})}{(1 - \alpha) + \left(\frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}} \right) \alpha} \quad (5.1)$$

Dove α è la concentrazione dei gruppi reagiti e $T_g = T_{g,\text{inf}}$, $(1-\alpha)$ la concentrazione dei segmenti non reagiti e $T_g = T_{g0}$, T_g la temperatura di transizione vetrosa al grado di polimerizzazione α , $T_{g,0}$ e $T_{g,\text{inf}}$ sono le temperature di transizione vetrosa del monomero epossidico e del polimero completamente reticolato.

Le curve T_g -grado di conversione e T_g -tempo sono molto simili tra loro viste anche le considerazioni già effettuate nelle sezioni precedenti. All'aumentare del tempo, inoltre, c'è una diminuzione della velocità di reazione legata al processo di vetrificazione che comporta il passaggio dal regime di controllo cinetico al regime di controllo diffusivo.

5.1.2 La determinazione della T_g

La determinazione della T_g è di fondamentale importanza per la definizione delle proprietà di un pavimento in resina epossidica. All'aumentare del grado di reticolazione, aumenta anche la temperatura di transizione vetrosa, fino alla stabilizzazione dopo un certo tempo di reticolazione. Il metodo più semplice per la determinazione della T_g , anche di campioni reticolati a temperatura costante, è l'utilizzo di rampe di riscaldamento e raffreddamento non isoterme, come indicato dalla normativa tecnica.^{19,20}

Prima di descrivere il procedimento sperimentale seguito e analizzare i dati raccolti, è bene sottolineare che la determinazione della temperatura di transizione vetrosa è solo uno dei descrittori delle caratteristiche di un polimero: solo l'insieme dei dati di T_g e dei risultati delle prove meccaniche potrà dare una descrizione quali-quantitativa complessiva delle proprietà dei materiali studiati. Il fatto di non poter determinare un valore di T_g , come nel caso dei campioni interferiti da cere, non è vincolante per la riuscita di una valutazione delle proprietà meccaniche del materiale.

5.1.3 Procedimento sperimentale per la misura di T_g in condizioni di reticolazione isoterma

Per ogni campione è stata preparata la miscela base epossidica-indurente seguendo le proporzioni ricavate in seguito alla determinazione dei pesi equivalenti dei reagenti. Il liquido viscoso è stato miscelato dai 2.5 ai 3 minuti e versato in stampi rotondi dello spessore di 2 mm. Per ogni prodotto sono stati realizzati due campioni a forma di disco: uno di questi è stato posto in ambiente termostato a 25°C e l'altro in ambiente termostato a 5°C.

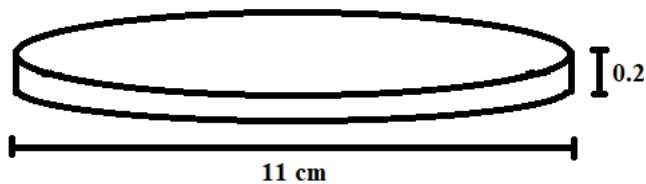


Figura 53 – Dimensione dei provini per le prove di determinazione T_g in processi di reticolazione isoterma



Figura 54 - Esempio di provino BS_{RC} reticolato per più di 10 giorni a 25°C

Dei dischetti reticolati a 25°C sono state registrati i valori di T_g ogni 3, 7 e 10 giorni poiché, da scheda tecnica dei prodotti, a tale temperatura il tempo di reticolazione completa delle resine epossidiche ammonta a 7 giorni.

Dei dischetti reticolati a 5°C è stata monitorata la variazione di T_g ogni 24 ore, non disponendo di norme tecniche di riferimento in tali condizioni di reticolazione.

Per tutti i campioni, l'analisi DSC è stata condotta in tripla rampa con velocità di riscaldamento e raffreddamento costante a 20 K/min come indicato da norma tecnica.³⁸ I campioni sono stati disposti nei crogioli da DSC sotto forma di polvere sottile ove possibile, oppure in scaglie ove la viscosità del sistema non consentisse la riduzione in polvere.

5.1.3.1 Analisi dei dati e commenti dei campioni reticolati a 25°C

In Tabella 7 vengono riportati i valori di T_g misurati dalla terza rampa di riscaldamento con temperatura di reticolazione a 25°C. I valori delle temperature di transizione vetrosa sono stati determinati come descritto nel Paragrafo 3.1.3.1.

Durante la registrazione delle curve e la successiva analisi dei dati, è sorto spontaneamente il dubbio che il trattamento termico subito dal campione durante le rampe di riscaldamento DSC potesse fungere da processo di annealing per la resina, rendendo i risultati raccolti non rappresentativi della natura originaria del campione. Altro fatto da considerare è che la prima rampa DSC non può essere utilizzata per la determinazione della T_g per via della memoria termica del campione che si manifesta con una serie di picchi endotermici o esotermici o deviazioni della curva di varia entità, sempre distinguibili dal picco di reticolazione esotermica. In seguito a tali considerazioni, i campioni completamente reticolati sono stati sottoposti ad un'analisi DSC approfondita a 5 rampe di riscaldamento al posto di 3. Si è visto che la variazione

di T_g tra la terza e la quinta rampa non ha portato a differenze statistiche del valore cercato e, sia per questo motivo sia per indicazione della norma tecnica, è stato possibile affermare che il valore determinato dalla terza rampa fosse quello più affidabile.

Tabella 7 - Valori di T_g dei sistemi reticolati a 25°C

Tempo (h)	T_g (°C)							
	RC	RCE	RUV	RUVE	RM	RME	RT	RTE
72	116.7	92.4	115.0	Interferita	97.5	67.9; 91.2	101.1	93.1
168	115.1	92.2	116.2	Interferita	95.6	72.9; 92.0	102.6	94.0
240	117.1	93.0	114.6	Interferita	97.6	69.7; 93.7	102.7	93.1

Dai dati riportati in Tabella 7, si nota che già dopo 3 giorni di reticolazione la temperatura di transizione vetrosa raggiunta è analoga a quella posseduta dai campioni alla fine del tempo prestabilito. Ciò è confermato dall'assenza di picchi esotermici di reticolazione nella prima delle rampe di riscaldamento impostate in DSC.

Dal punto di vista empirico, fin dal terzo giorno i campioni hanno un aspetto duro e resistente alle sollecitazioni meccaniche e possono essere ridotti in polvere sottile solamente mediante l'uso di una lima.

Come si può notare dalla Tabella 7, le T_g dei campioni con base BS sono generalmente più elevate rispetto a quelle con BSE. A livello fisico, questo si traduce in una maggiore fragilità dei sistemi anche a temperature più elevate. Il comportamento rigido e fragile, proprio di sistemi amorfi e vetrosi, potrebbe essere problematico in contesti industriali dove l'elevata sollecitazione meccanica potrebbe richiedere una risposta viscoelastica immediata in seguito ad un aumento di temperatura.

Il composto BSE_RM presenta due temperature di transizione vetrosa, probabilmente a causa della presenza di due diversi domini cristallini: il fatto di avere due sistemi cristallini che si comportano diversamente con la temperatura, consente al sistema di adattarsi meglio alle sollecitazioni meccaniche per via di risposte attive anche a

temperature inferiori. Nella curva da analizzare si vedono quindi 2 flessi che non sono collegabili a fenomeni transienti, in quanto si vedono anche a reticolazione completa.

Per un campione non è stato possibile determinare il valore di T_g per via dell'interferenza del picco di fusione delle cere, plastificanti contenuti nei reagenti di questo materiale in elevata percentuale. Una curva DSC interferita viene riportata in Figura 55:

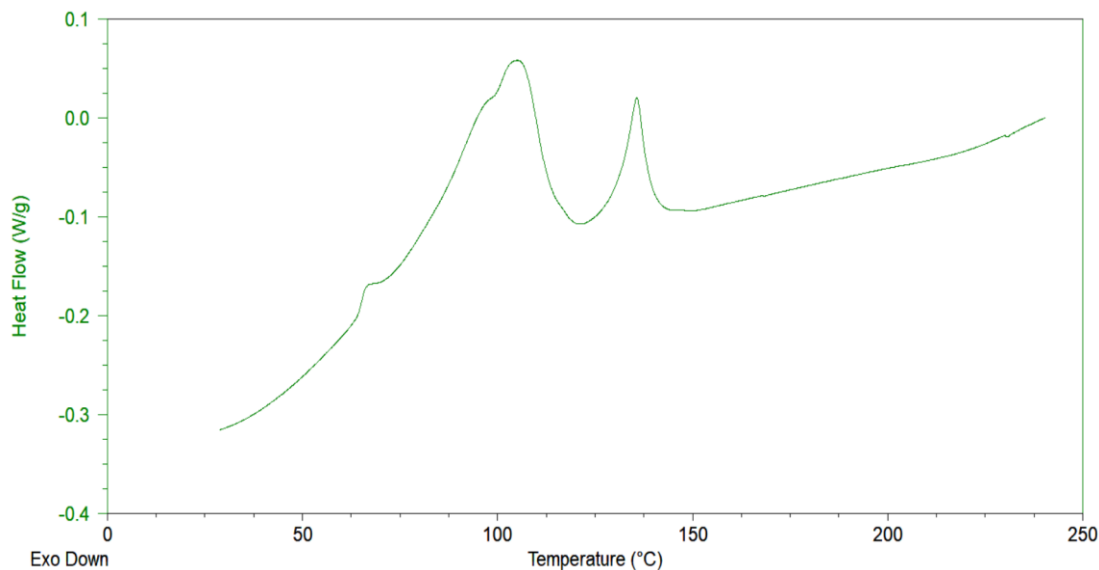


Figura 55 - Terza rampa DSC del campione BSE_RUVE reticolato a 25°C per 240h

Le cere sono degli additivi che vengono inseriti in miscela per fungere da opacanti, offrire protezione allo sporco ed incrementare la protezione all'ossidazione per esposizione all'atmosfera; proprio per questo motivo vengono aggiunte in quantità maggiore nei composti che devono avere elevata resistenza agli UV. Le cere microcristalline hanno un punto di fusione che varia tra i 55 e i 100°C e rientrano perfettamente nel range in cui sono stati trovati i picchi di fusione che interferiscono con la determinazione del flesso della temperatura di transizione vetrosa. La ramificazione delle cere microcristalline insieme al più elevato peso molecolare sono da preferire rispetto alla linearità delle paraffine e alla massa inferiore dato che viene ridotta la possibilità di migrazione verso la superficie del pavimento e il peggioramento nel tempo delle proprietà ottiche del materiale. Inoltre, le cere microcristalline hanno prestazioni migliori alle alte temperature, fatto che garantisce la compatibilità di questi sistemi con l'aumento di temperatura in seguito alla sollecitazione meccanica industriale. L'esercizio di una pressione elevata su un pavimento, come ad esempio quella di un muletto che trasporta merci in un magazzino, può aumentare di molto la

temperatura, generando hotspot che devono disperdere rapidamente il calore per non modificare la struttura locale della superficie. Una protezione ottimale sia alle sollecitazioni meccaniche sia all'esposizione da raggi UV si ottiene da una miscela di cere, proprio come effettuato nei sistemi in questione, la cui presenza è intuibile dalla complessità della forma del picco di fusione ottenuti dai termogrammi DSC.⁴⁰

Era stato pensato di effettuare una deconvoluzione dei picchi di fusione, noti l'andamento del picco di fusione della sola cera e anche la percentuale di cera presente. Tuttavia, questa operazione avrebbe consentito di ricavare una temperatura di transizione approssimativa e molto probabilmente diversa da quella reale. Separare il picco di fusione delle cere da quello del sistema globale, avrebbe voluto dire ipotizzare delle proprietà teoriche, che non necessariamente rispecchiano quelle del sistema studiato. Si è quindi deciso di limitare la valutazione delle proprietà di questo composto alle sole prove meccaniche.

5.1.3.2 *Analisi dati e commenti dei campioni reticolati a 5°C*

In Tabella 8 vengono riportati i valori di T_g raccolti ogni 24 ore dei sistemi reticolati alla temperatura di 5°C.

Tabella 8 – Valori di T_g dei sistemi reticolati a 5°C

Tempo (h)	T_g (°C)							
	RC	RCE	RUV	RUVE	RM	RME	RT	RTE
24	40.8; 84.2	90.8	81.2	Interferita	96.3	66.2; 92.5	85.7	89.6
48	104.2	92.3	96.9	Interferita	96.9	72.0; 93.6	93.6	90.1
72	103.8	94.7	104.4	Interferita	97.4	73.0; 93.7	104.8	91.7
96	105.7	95.3	106.1	Interferita	98.4	74.2; 95.2	104.3	91.9
120	115.0	95.7	104.7	Interferita	96.1	71.7; 93.0	103.0	92.7
144	117.6	95.1	105.4	Interferita	96.0	74.8; 93.6	104.2	92.6

168	104.0	93.6	101.9	Interferita	95.2	70.0; 93.5	103.4	93.2
192	104.1	96.0	103.8	Interferita	96.5	73.0; 94.4	105.5	93.6
216	114.1	94.9	100.0	Interferita	96.6	75.1; 94.6	104.5	93.1

A differenza dei campioni reticolati a temperatura ambiente, non disponendo di una norma tecnica che indicasse il tempo di reticolazione necessario all'indurimento del sistema, sono state effettuate per ciascun campione delle misure DSC ogni 24 ore. Come si nota dai dati riportati in Tabella 8, il valore della T_g dopo 24 ore di reticolazione è più basso per tutti i composti rispetto a quelli definiti a temperatura ambiente dopo 3 giorni di reticolazione. Mentre i composti evoluti manifestano fin da subito delle T_g più elevate e più simili al valore finale, i composti non evoluti evidenziano una maggiore escursione nei valori di T_g , di almeno una ventina di gradi centigradi. Questa diversa condizione è legata alle variazioni intrinseche del sistema, molto più marcate ed evidenti nei sistemi non evoluti.

Anche in questo caso valgono le evidenze riscontrate per i campioni reticolati a 25°C: le T_g finali dei campioni evoluti sono inferiori rispetto a quelle dei campioni non evoluti; il composto BSE_UVR ha la T_g interferita ai picchi endotermici di fusione delle cere; il composto BSE_RM presenta apparentemente due temperature di transizione vetrosa.

I campioni esibiscono un comportamento empirico diverso appena portati a temperatura ambiente per effettuare la preparazione del campione: estratti dal frigorifero, i campioni reticolati per 24 e 48 ore presentano inizialmente un comportamento estremamente gommoso tanto da essere necessario l'utilizzo di una spatola e di forbici per la preparazione nel crogiolo DSC; dalle 72 ore in poi, il comportamento è estremamente rigido e fragile per i primi 30-60 secondi fino all'inizio della termostatazione a 25°C, quando il campione diventa flessibile e gommoso. Solo al raggiungimento della completa reticolazione, la flessibilità diminuisce leggermente e la T_g è comparabile con quella dei campioni reticolati a

temperatura ambiente tuttavia, empiricamente, i campioni reticolati a 5°C restano più fragili di quelli reticolati a 25°C.

5.1.3.3 Campioni reticolati a 5°C per 10 giorni e poi in stufa per altri 10

Per simulare il passaggio da un periodo di posa invernale al clima primaverile, i campioni reticolati 10 giorni in frigo sono stati posti in stufa a 25°C per 10 giorni, così da verificare eventuali variazioni della T_g o di forma delle curve DSC. Si riportano in tabella i valori di T_g dei campioni reticolati a 25°C, 5°C e dei campioni che hanno subito il passaggio di temperatura, così da confrontare i risultati ottenuti.

Tabella 9 – Valori di T_g dei sistemi reticolati a 5°C e poi posti in stufa a 25°C

Temperatura reticolazione	T_g (°C)							
	RC	RCE	RUV	RUVE	RM	RME	RT	RTE
25°C	117.1	93.0	114.6	Interferita	97.6	69.7; 93.7	102.7	93.1
5°C	114.1	94.9	100.0	Interferita	96.6	75.1; 94.6	104.5	93.1
5°C→25°C	112.8	93.5	114.5	Interferita	99.6	78.1; 106.9	102.0	92.7

Come si può notare, non vi sono particolari differenze dei valori finali di T_g dei campioni reticolati a temperatura ambiente o a 5°C, così come non vi sono delle variazioni significative dopo il trattamento termico. Potenzialmente, anche a livello meccanico i campioni dovrebbero possedere delle proprietà simili; si vedrà al Paragrafo 5.2.3 non essere così.

5.1.4 Determinazione della T_g mediante DMA

Un'altra tecnica analitica impiegata per la determinazione della temperatura di transizione vetrosa è l'analisi dinamico meccanica, il cui principio teorico è stato descritto al Paragrafo 3.5.

Lo svolgimento di queste analisi aveva lo scopo di capire se i valori delle T_g dei campioni reticolati a temperatura ambiente avessero gli stessi andamenti relativi delle temperature di transizione vetrosa determinate mediante trattamento termico. Il dubbio della validità di determinazione della T_g mediante DSC era sorto in sede di analisi

proprio perché l'utilizzo di rampe di temperatura su un polimero termoindurente potrebbe portare ad avere fenomeni che a temperatura ambiente non decorrono e ad impartire maggiore mobilità alle catene.

L'analisi dinamico meccanica è stata svolta su 4 campioni, preparati nelle stesse condizioni dei provini usati nelle prove meccaniche e reticolati a 25°C per più di 10 giorni.

La presenza di bolle d'aria all'interno dei campioni ha compromesso l'affidabilità dei valori di Storage e Loss Modulus, mentre l'andamento della $\tan\delta$ è considerato attendibile visto che il rapporto tra errori di simile entità può essere considerato, in questo contesto, trascurabile. I 4 campioni che sono stati sottoposti ad analisi hanno mostrato degli andamenti di T_g analoghi a quelli ottenuti mediante trattamento termico, nonostante il valore assoluto trovato sia inferiore. La differenza di valore assoluto, come già discusso, è dovuta alla diversa procedura dell'ottenimento del dato, ovvero alla sollecitazione vibrazionale del campione e non ad una scansione controllata di temperatura.

I campioni che sono stati sottoposti ad analisi DMA sono quelli delle serie RC e RM. Se la calorimetria differenziale a scansione consente di individuare tutte le transizioni termiche di un campione, compresi i processi di fusione oltre che la temperatura di transizione vetrosa, l'analisi dinamico meccanica definisce con la $\tan\delta$ esclusivamente la temperatura di transizione vetrosa. Per il campione BSE_RME, nei termogrammi erano stati individuati due punti di flesso (Figura 56), tradotti nell'ipotesi della presenza di due diversi domini cristallini nel materiale. La DMA ha individuato, tuttavia, un solo punto di massimo nella $\tan\delta$ (Figura 57), con conseguente determinazione dell'esistenza di una sola T_g , corrispondente a quella della temperatura più alta rilevata mediante DSC. Il fatto di aver individuato un solo valore di T_g mediante determinazione meccanica, si traduce nell'esistenza di un fenomeno endotermico durante l'esposizione a riscaldamento controllato, che non ha però nulla a che vedere con la transizione vetrosa.

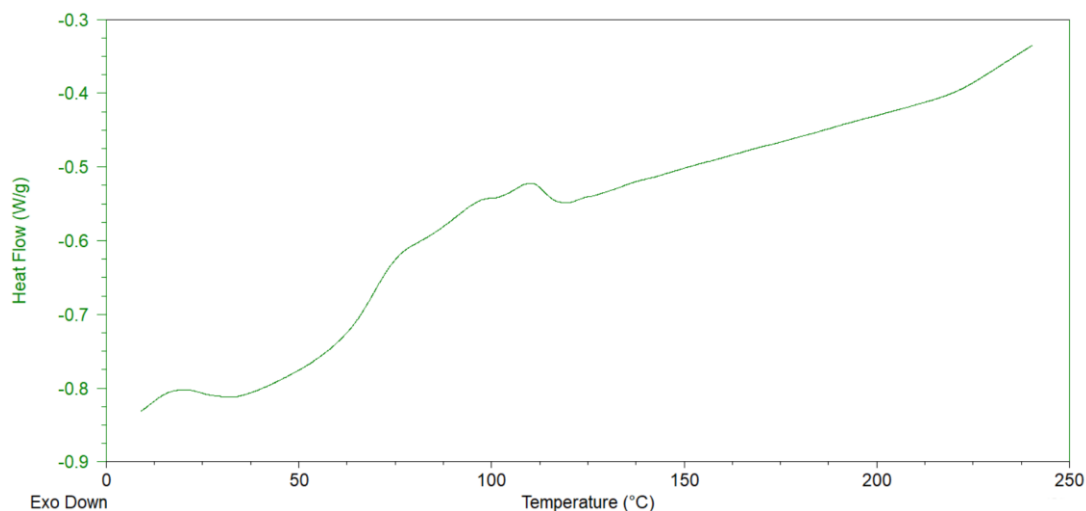


Figura 56 - Terza rampa di riscaldamento DSC del campione BSE_RME reticolato a 25°C che evidenzia le transizioni fisiche e la temperatura di transizione vetrosa

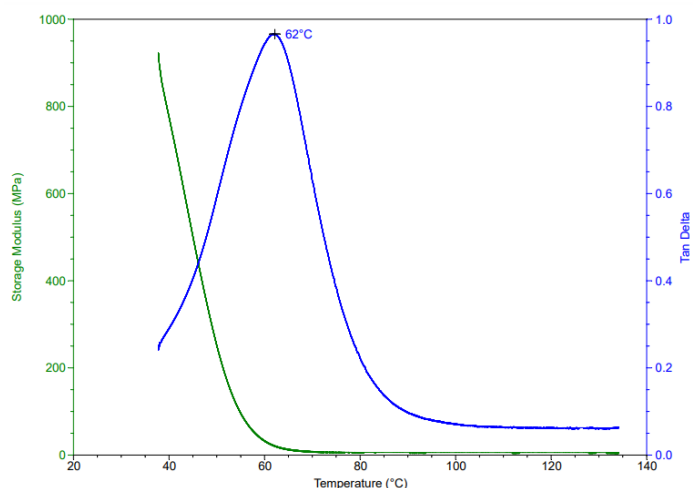


Figura 57 - Analisi DMA. Storage Modulus e $\tan\delta$ del campione BSE_RME reticolato a 25°C che evidenzia l'unica temperatura di transizione vetrosa

Senza la realizzazione di questo tipo di prova, non sarebbe stato possibile arrivare alla conclusione di cui sopra e, analogamente, all'affermazione dell'affidabilità della determinazione della T_g mediante rampe di temperatura controllate.

5.2 Le prove meccaniche di flessione e compressione

La valutazione delle proprietà meccaniche dei campioni reticolati sia a temperatura ambiente sia a 5°C sono state condotte mediante un dinamometro INSTRON.

Ogni rivestimento in resina epossidica deve rispettare particolari caratteristiche di conformità in merito a resistenza all'abrasione, flessione e trazione. In questa circostanza, vista la necessità di valutare le proprietà meccaniche del pavimento, sono state effettuate le prove di flessione e compressione. Le differenti proprietà

meccaniche dei prodotti sono legate ai componenti aggiuntivi presenti nella resina: diluenti, riempitivi, modificanti resinosi, plastificanti, modificanti di vario genere e additivi.

I diluenti vengono impiegati per ridurre la viscosità e favorire la miscelazione del prodotto nella fase di lavorazione e stesura. Grazie all'utilizzo dei diluenti, aumenta notevolmente anche la capacità di spostamento delle catene polimeriche, quindi la facilità di reticolazione anche a grado di avanzamento inoltrato. Esistono due diverse tipologie di diluenti che possono essere impiegati: i diluenti non reattivi sono modificatori della viscosità a temperatura ambiente e non hanno particolare influenza sulle proprietà fisiche e meccaniche se presenti tra il 5 e il 20% mentre, i diluenti reattivi, sia a base epossidica che non, possono partecipare attivamente alla reticolazione entrando a far parte della struttura tridimensionale. I diluenti reattivi possono avere uno o più gruppi funzionali reattivi, ma ovviamente bisognerà considerare ogni funzionalità anche nel calcolo dei grammi equivalenti. Le dosi di diluenti reattivi aggiunti devono essere opportunamente controllate: una quantità troppo bassa di tale componente non abbasserebbe sufficientemente la viscosità da consentire un'adeguata miscelazione dei reagenti, mentre una quantità troppo elevata velocizzerebbe eccessivamente il processo di cura, che potrebbe iniziare già nella fase di realizzazione della miscela, portando alla rapida formazione del network, vetrificando troppo presto e bloccando le catene in posizioni che non consentono il procedere della reazione. I diluenti non reattivi d'altra parte, non essendo inseriti nel network, rendono il prodotto finale solitamente meno resistente chimicamente poiché si frappongono tra le catene, rendendo più difficile la formazione di un materiale compatto.¹¹

I filler possono essere di varia natura e vengono impiegati per modificare le proprietà delle resine; per molte applicazioni i filler sono considerati ottimali, tuttavia bisogna considerare eventuali complicazioni relative all'aumento della densità del sistema e della viscosità oltre che la potenziale dispersione eccessiva della parte reattiva. Tra i vantaggi dell'utilizzo dei filler nelle formulazioni si trovano: la diminuzione del costo del prodotto e del restringimento, l'aumento della durezza e della resistenza all'abrasione, la riduzione dell'assorbimento di acqua, la riduzione del coefficiente di espansione termica. L'aumento della densità e della viscosità, le difficoltà nella

lavorazione meccanica e l'aumento della costante dielettrica sono invece dei problemi da non sottovalutare.

Nelle formulazioni studiate, i principali filler utilizzati sono il solfato di bario (nella barite) che funge da estensore, il quarzo che controlla le proprietà elettriche, la stabilità dimensionale, l'estensione e la resistenza all'abrasione e infine la silice, che oltre a tutte le proprietà già elencate conferisce resistenza all'umidità oltre che conduttività termica, serve come opacante minerale e controlla la reologia.

L'aggiunta di filler particolati si traduce nella diminuzione della forza a trazione e a flessione, mentre filler fibrosi la aumentano con conseguente modifica dei rispettivi moduli. Dai dati reperiti in letteratura, non si dovrebbero rilevare particolari variazioni della T_g in seguito all'utilizzo di filler.¹¹

5.2.1 Parametri da indagare nella valutazione delle proprietà meccaniche

I grafici registrati mediante dinamometro sono tutti carico-spostamento e si rimanda al Paragrafo 3.4.1 per gli esempi delle curve di flessione e compressione registrate. L'analisi di queste curve fornisce delle importanti informazioni in merito alla resistenza di un materiale alle sollecitazioni meccaniche e alle proprietà visco-elastiche del materiale stesso.

5.2.2 Provini

Le prove meccaniche di flessione e compressione sono state condotte su provini a forma di parallelepipedo da stampi in silicone, le cui misure vengono riportate nelle rappresentazioni schematiche in Figura 58 e in Figura 59.

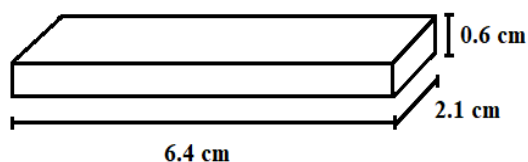


Figura 58 - Dimensioni del provino per prove di flessione

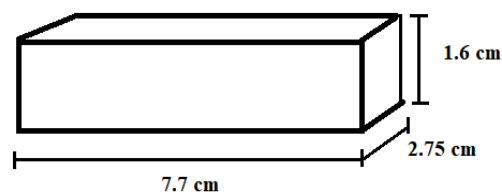


Figura 59 - Dimensioni del provino per prove di compressione

La realizzazione dei provini è stata effettuata cercando di seguire nella maniera più fedele possibile le condizioni di operatività sul campo seguendo le consuete proporzioni, ma senza aggiunta di diluenti. È altresì vero che tutti i provini realizzati non hanno uno spessore minimamente comparabile con quello delle coperture resinose realmente applicate, che si assestano intorno a 200-250 μm , e inoltre i prodotti stesi in

cantiere sono opportunamente addizionati anche di diluenti, in questo contesto omessi per possibili interferenze strumentali. La presenza all'interno dei provini di eventuali bolle d'aria che non sono riuscite ad allontanarsi dalla superficie per la viscosità eccessiva, sono da considerarsi un problema comune a tutte le preparazioni che, per tale motivo, possono essere ugualmente confrontate fra loro. Non sarà possibile, tuttavia, confrontare i risultati ottenuti con i parametri dei moduli meccanici trovati in letteratura poiché si riferiscono a provini preparati in modo diverso da quello impiegato in questo lavoro.

5.2.3 Metodi di analisi e parametri valutati

Per ogni tipologia di campione sono state effettuate 4 prove. In alcuni casi, dei campioni sono stati esclusi o per imperfezioni eccessive o per rottura riportata in seguito all'estrazione dallo stampo o perché i risultati si discostavano troppo dall'andamento generale degli altri. Queste variazioni sono state associate proprio alle imperfezioni dei provini realizzati: nel momento di posizionamento del campione in sede, si sono notate talvolta delle deformità eccessive nello spessore, che hanno portato all'esclusione del campione dall'analisi.

5.2.3.1 Prove di flessione

Per le prove di flessione è stato impostato un metodo di analisi che prevede di spostare la traversa verticalmente al centro del provino ad 1mm/min con cella di carico a 5kN, anche limite massimo superiore di carico; il limite di soglia di carico è stato impostato a 0.0099 kN. La deformazione massima consentita del provino è stata impostata al 2%.

Nelle prove di flessione è stato registrato il valore dello sforzo a snervamento, del carico a snervamento, della deformazione a snervamento e il modulo di flessione.

Si riportano in Tabella 10 i dati raccolti per gli 8 campioni industriali e per il sistema semplice BE_A reticolati sia a 25°C che a 5°C.

Tabella 10 – Risultati delle prove meccaniche di flessione dei campioni reticolati a 25°C

25°C	Carico a snervamento (N)	Deformazione a snervamento (mm/mm)	Modulo (MPa)
<i>BS_RC</i>	19.5 ± 2.3	0.02018 ± 0.00018	234 ± 65
<i>BS_RM</i>	64.6 ± 5.1	0.02013 ± 4.3E-05	662 ± 43
<i>BS_RUV</i>	16.0 ± 4.0	0.016 ± 0.004	31.0 ± 3.0
<i>BS_RT</i>	12.6 ± 6.3	0.0126 ± 0.0063	3024 ± 1500
<i>BSE_RCE</i>	17.4 ± 2.4	0.0174 ± 0.0025	3040 ± 620
<i>BSE_RME</i>	112 ± 92	0.112 ± 0.092	1520 ± 300
<i>BSE_RUVE</i>	19.9 ± 1.6	0.0199 ± 0.0016	296 ± 74
<i>BSE_RTE</i>	17.2 ± 8.6	0.0172 ± 0.0086	2900 ± 1500
<i>BE_A</i>	5.1 ± 3.6	0.0051 ± 0.0036	2600 ± 1800

Per quanto riguarda lo spostamento a snervamento, si osserva che l'unico campione a discostarsi dall'andamento generale è quello del sistema semplice BE_A. Il campione, molto più fragile rispetto agli altri, mostra dei valori estremamente bassi anche di carico a snervamento e deformazione a snervamento, proprio per via delle ridottissime proprietà di resistenza meccanica di questo sistema, che raggiunge una modifica irreversibile in seguito ad esposizione a carico minimo, con conseguente frattura.

Il carico a snervamento dei composti standard è generalmente inferiore rispetto a quello dei corrispettivi composti evoluti e, tra tutti, i valori più alti sono quelli del composto con resistenza meccanica elevata, in particolare quello evoluto. Questo dato conferma le proprietà di elevata resistenza alle sollecitazioni meccaniche di flessione del materiale.

La rigidità del materiale viene correlata direttamente al modulo di flessione: quanto più rigido è il materiale, tanto maggiore è la pendenza del primo tratto della curva carico-spostamento, quindi il modulo di rigidità a flessione. Dai dati raccolti, si evince che i composti evoluti e anche il sistema semplice BE_A hanno una rigidità spiccatamente più elevata rispetto ai composti standard. Le elevate proprietà meccaniche di un pavimento, devono vedere accostata l'elevata rigidità del sistema alla bassa fragilità del materiale, fattore spesso anacronistico in materiali al di sotto

della temperatura di transizione vetrosa. Affinché queste caratteristiche siano garantite, la scelta dei filler e degli additivi risulta fondamentale per la dissipazione dello stress da carico.

Tabella 11 – Risultati delle prove meccaniche di flessione dei campioni reticolati a 5°C

5°C	Carico a snervamento (kN)	Deformazione a snervamento (mm/mm)	Modulo (MPa)
<i>BS_RC</i>	0.112 ± 0.042	0.02015 ± 0.00005	1010 ± 380
<i>BS_RM</i>	0.104 ± 0.050	0.02038 ± 0.00036	960 ± 420
<i>BS_RUV</i>	0.008 ± 0.050	0.0197 ± 0.0078	170 ± 210
<i>BS_RT</i>	0.158 ± 0.024	0.010 ± 0.003	3070 ± 420
<i>BSE_RCE</i>	0.217 ± 0.042	0.01957 ± 0.00090	2300 ± 500
<i>BSE_RME</i>	0.212 ± 0.014	0.0103 ± 0.0019	4100 ± 1400
<i>BSE_RUVE</i>	0.022 ± 0.024	0.01453 ± 0.00039	620 ± 520
<i>BSE_RTE</i>	0.064 ± 0.052	0.0023 ± 0.0018	3600 ± 2600
<i>BE_A</i>	0.0289	0.0046	1861

I dati raccolti dalle prove di flessione dei campioni reticolati a 5°C differiscono rispetto a quelli già discussi e sono riportati in Tabella 11. Non si notano degli andamenti concordi con quelli attesi secondo la reticolazione a temperatura ambiente. Lo svolgimento di queste prove è risultato particolarmente difficoltoso poiché, una volta estratti i campioni dal frigo, i provini mostravano inizialmente un comportamento estremamente fragile e, dopo 30-60 secondi, iniziavano a rammollire, con conseguente difficoltà sia nell'alloggiamento sui supporti dello strumento sia nella valutazione dei risultati numerici ottenuti. L'unica correlazione che può essere opportunamente commentata è la deformazione a snervamento, generalmente più elevata per i campioni realizzati con reagenti non evoluti, nonostante il carico a snervamento sia maggiore per i campioni costituiti da reagenti evoluti, ad eccezione dei materiali resistenti alle alte temperature in cui la situazione è invertita.

Si noti, tuttavia, che i moduli sono generalmente aumentati, a riprova del fatto che le basse temperature impediscono la libertà di spostamento delle molecole e irrigidiscono maggiormente anche i prodotti standard.

5.2.3.2 Prove di compressione

Le prove di compressione sono state condotte imponendo uno spostamento verticale della traversa a 0.5 mm/min fino all'applicazione di uno sforzo massimo di 4.900 kN e un 10% di deformazione massima. I parametri valutati in queste prove sono: il massimo sforzo, la deformazione massima e il modulo di compressione.

Si riportano in Tabella 12 i dati relativi alle prove meccaniche di compressione dei provini reticolati a 25°C.

Tabella 12 – Risultati delle prove meccaniche di compressione dei campioni reticolati a 25°C

25°C	Massimo sforzo (MPa)	Deformazione massima (mm/mm)	Modulo (MPa)
<i>BS_RC</i>	2.318 ± 0.0045	0.121 ± 0.034	22 ± 14
<i>BS_RM</i>	2.3305 ± 0.0095	0.110 ± 0.014	29.8 ± 6.6
<i>BS_RUV</i>	2.2915 ± 0.0055	0.1081 ± 0.0080	30.2 ± 1.9
<i>BS_RT</i>	2.306 ± 0.017	0.0686 ± 0.0072	43.8 ± 5.4
<i>BSE_RCE</i>	2.275 ± 0.0020	0.081 ± 0.012	36 ± 17
<i>BSE_RME</i>	2.2775 ± 0.0035	0.094 ± 0.015	33 ± 14
<i>BSE_RUVE</i>	2.332 ± 0.026	0.095 ± 0.012	28 ± 11
<i>BSE_RTE</i>	2.287 ± 0.011	0.0914 ± 0.0069	39.9 ± 1.6
<i>BE_A</i>	2.1955 ± 0.0095	0.2155 ± 0.0035	16 ± 11

Per quanto riguarda le prove meccaniche di compressione dei campioni reticolati a temperatura ambiente, non si notano particolari differenze nel massimo sforzo applicato sul campione. Andamento comune, ad eccezione del materiale resistente alle alte temperature, è quello della deformazione massima: i campioni realizzati con reagenti non evoluti, raggiungono dei valori di sforzo e deformazione massima medi generalmente più alti rispetto a quelli dei materiali ottenuti a partire da reagenti evoluti, ma statisticamente risultano uguali. I moduli di rigidità a compressione sono molto simili tra i vari prodotti, ad eccezione del composto semplice BE_A; questo è un fattore positivo in quanto vuol dire che i sistemi commerciali hanno delle caratteristiche simili e adatte all'utilizzo che ne viene fatto. Il valore molto basso di modulo del sistema semplice evidenzia la scarsa resistenza a compressione del sistema.

Tabella 13 – Risultati delle prove meccaniche di compressione dei campioni reticolati a 5°C

5°C	Massimo sforzo (MPa)	Deformazione massima (mm/mm)	Modulo (MPa)
<i>BS_RC</i>	2.341 ± 0.006	0.1376 ± 0.0073	22.16 ± 0.58
<i>BS_RM</i>	2.352 ± 0.014	0.2085 ± 0.017	20.4 ± 3.0
<i>BS_RUV</i>	2.241 ± 0.014	0.224 ± 0.024	16.3 ± 7.7
<i>BS_RT</i>	2.3515 ± 0.0015	0.158 ± 0.017	20.3 ± 1.5
<i>BSE_RCE</i>	2.55 ± 0.29	0.0903 ± 0.016	36.2 ± 5.1
<i>BSE_RME</i>	2.304 ± 0.029	0.063 ± 0.015	48.5 ± 8.5
<i>BSE_RUVE</i>	2.2335 ± 0.0045	0.184 ± 0.017	19.9 ± 3.7
<i>BSE_RTE</i>	2.304 ± 0.014	0.1510 ± 0.0088	15.8 ± 3.0
<i>BE_A</i>	2.283 ± 0.016	0.167 ± 0.014	15.3 ± 3.2

Relativamente ai risultati delle prove meccaniche di compressione dei campioni reticolati a 5°C schematizzati in Tabella 13, il massimo sforzo applicato ai campioni non presenta deviazioni significative mentre, per quanto concerne la deformazione massima, i campioni evoluti hanno dimostrato una minore variazione dello spessore. I campioni BS_RT, BSE_RTE e BE_A di questa serie, sotto il carico applicato, sono risultati estremamente fragili e si sono sgretolati.



Figura 60 - Provino BSE_RTE reticolato a 5°C al termine della prova di compressione



Figura 61 - Provino BE_A reticolato a 5°C al termine della prova di compressione

L'elevato valore del modulo di rigidità a compressione deve essere accompagnato, come nel caso della flessione, da una ridotta fragilità. Solo così è possibile avere un prodotto di qualità e dalle elevate prestazioni meccaniche.

Una volta effettuata la prova di compressione, alcuni campioni manifestano un comportamento estremamente gommoso, tanto da restare deformati per qualche

minuto e assumere le striature delle piastre che li hanno compressi. Questo fenomeno è stato notato solo per i campioni reticolati a 5°C resistenti alle prove meccaniche e agli UV.

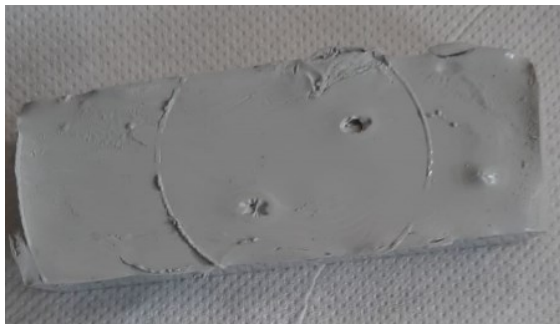


Figura 62 - Aspetto del campione BS_RM reticolato a 5°C al termine della prova meccanica di compressione

5.3 Le immagini SEM e l'analisi EDX

L'ultima tipologia di analisi svolta riguarda la raccolta delle immagini topografiche e la valutazione della composizione dei materiali studiati. La microscopia elettronica a scansione ha consentito di avere un'idea più chiara della distribuzione delle cariche nella resina, della quantità di aria che si è accumulata all'interno in seguito alla miscelazione dei reagenti e che non è riuscita ad uscire dal campione, della differenza morfologica e topografica dei campioni reticolati a 25 e 5°C.

Di 4 campioni sono state effettuate anche le analisi composizionali EDX, che hanno permesso una migliore definizione dell'aspetto morfologico delle varie componenti, oltre che l'individuazione della distribuzione delle cariche inerti inorganiche contenute nel materiale.

5.3.1 Lo strumento utilizzato e la preparazione dei campioni

Per la raccolta delle analisi SEM è stato utilizzato uno strumento FEI QUANTA 200 con sorgente a filamento di tungsteno, collegato anche ad un sistema di analisi EDX. Uno schema dello strumento è stato già riportato al Paragrafo 3.3.1.

I campioni osservati al SEM sono stati ricavati dagli stessi dischi preparati per il monitoraggio della reticolazione e della T_g in condizioni isoterme.

Le immagini sono state raccolte lungo la linea di taglio in seguito ad un'operazione di rottura per flessione, così da consentire la visione della distribuzione interna delle cariche lungo la superficie di frattura.

5.3.2 Descrizione delle immagini raccolte e delle analisi composizionali

In questa sezione vengono riportate le immagini raccolte al SEM di tutti i campioni oltre che le immagini composizionali EDX. Per quanto riguarda le immagini morfologiche si è deciso, per la maggior parte dei campioni, di riportare appaiate le immagini dello stesso prodotto reticolato in condizioni isoterme a diverse temperature, così da riuscire ad evidenziare al meglio le somiglianze e le differenze tra materiali.

L'analisi EDX è stata effettuata solo per 6 prodotti: BS_RC, BSE_RCE, BS_RUV, BSE_RUVE, BS_RT e BSE_RTE, gli ultimi 2 campioni reticolati solamente a 5°C. Le immagini topografiche sono state raccolte invece per tutti i campioni, reticolati sia a 5 che a 25°C.

Si commentano inizialmente le immagini composizionali dei campioni BS_RC e BSE_RCE reticolati a 25°C per capire quale sia la distribuzione delle cariche. A queste, vengono affiancate le immagini topografiche degli stessi composti raccolte in back-scattering (Figura 63).

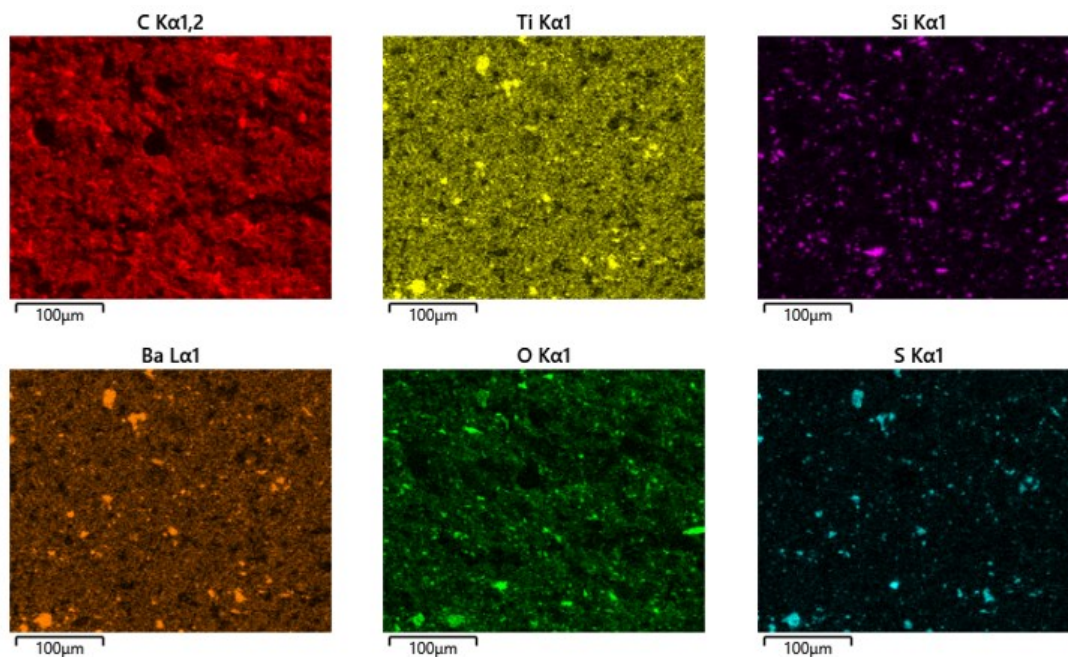


Figura 63 - Analisi composizionale EDX del campione BSE_RCE reticolato a 25°C

Dall'analisi composizionale del campione BSE_RCE si nota innanzitutto la presenza di una svariata serie di elementi, propria della complessità di formulazione del materiale finale: oltre alla parte carboniosa relativa alla componente epossidica, si nota una percentuale elevata di carica inorganica. Esaminando nel dettaglio la dispersione

delle cariche, si osserva che in prossimità dei segnali del bario si trovano anche i corrispondenti di ossigeno e zolfo, costitutivi della barite. Il titanio, carica inerte e pigmentante, è distribuito un po' ovunque.

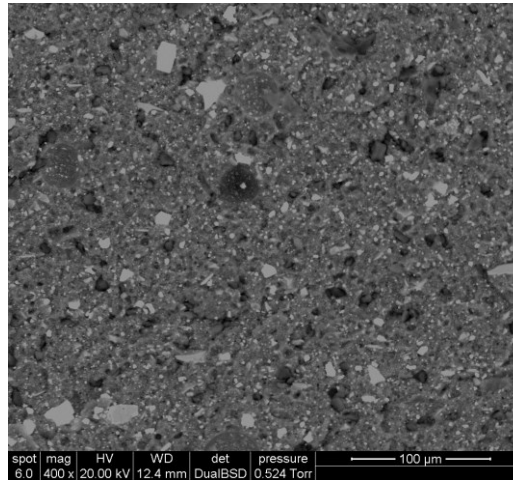


Figura 64 - Immagine topografica del campione BSE_RCE reticolato a 25°C

La topografia del campione, illustrata dalla Figura 64, evidenzia, una disomogeneità nella distribuzione dei cristalli invisibile ad occhio nudo, diversamente da quanto suggerito dall'analisi EDX. La parte epossidica, costituita prevalentemente di carbonio, occupa una porzione della sezione omogeneamente intervallata da cariche inerti uniformemente distribuite. Si noti che nell'immagine topografica, la barite può essere distinta dalla componente carboniosa per via della colorazione più chiara; proprio questo approccio distintivo sarà utilizzato nella descrizione della distribuzione delle cariche per quelle specie di cui non si dispone dell'analisi composizionale EDX.

Dall'immagine topografica si vede che le dimensioni medie degli aggregati sono inferiori ai 20 μm e sono uniformemente dispersi cristalli di varie dimensioni. Al centro dell'immagine si evidenzia una zona circolare scura, individuata anche nelle immagini EDX; questa porzione può essere collegata alla presenza di una bolla d'aria, rimasta imprigionata nella fase della indurimento.

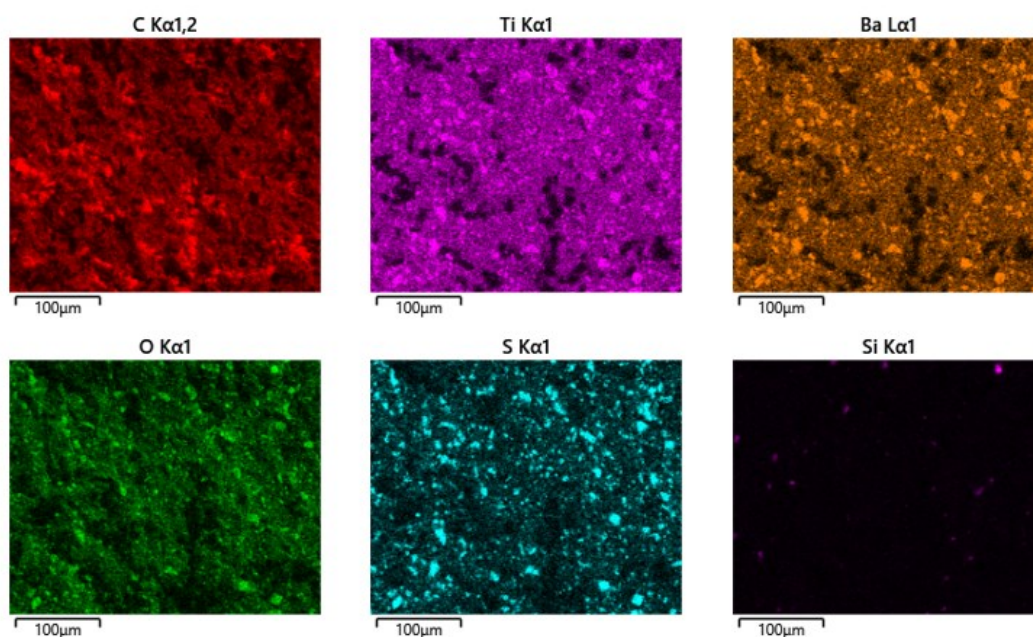


Figura 65 - Analisi composizionale EDX del composto BS_RC reticolato a 25°C

L'analisi composizionale EDX dell'analogo sistema standard BS_RC (Figura 65) evidenzia sicuramente una differenza di composizione: i segnali meno intensi del silicio sono indice di una minor percentuale di tale elemento in miscela. Anche in questo caso, lo zolfo e il bario in posizioni corrispondenti confermano la presenza della barite e la sua distribuzione nel campione.

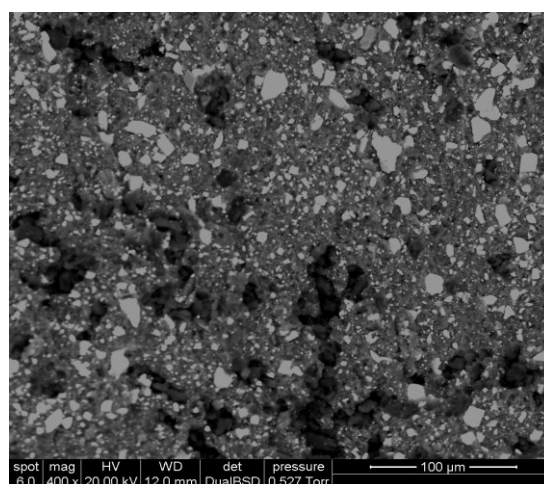


Figura 66 - Immagine topografica del campione BS_RC reticolato a 25°C

Il campione, corrispondente a quello descritto in precedenza, è stato ottenuto da reagenti non evoluti. A livello di distribuzione dei reagenti si individuano degli agglomerati carboniosi molto più grandi rispetto a quelli del prodotto evoluto e anche la distribuzione delle cariche risulta essere meno omogenea (Figura 66). Si vedrà che

questa caratteristica è propria di tutti i materiali realizzati con reagenti standard: la presenza di agglomerati carboniosi può compromettere le proprietà meccaniche del materiale finale a causa, ad esempio, della rottura lungo le linee di distribuzione di questa componente. Probabilmente, la maggiore percentuale di carica inerte nei reagenti evoluti, favorisce la migliore dispersione del materiale reattivo, che resta separato grazie anche alla capacità di diffusione ridotta attraverso la massa inizialmente più viscosa.

Se analizziamo le immagini topografiche, Figura 67 e 68, degli stessi campioni reticolati a 5°C possiamo trovare conferma delle constatazioni appena fatte.

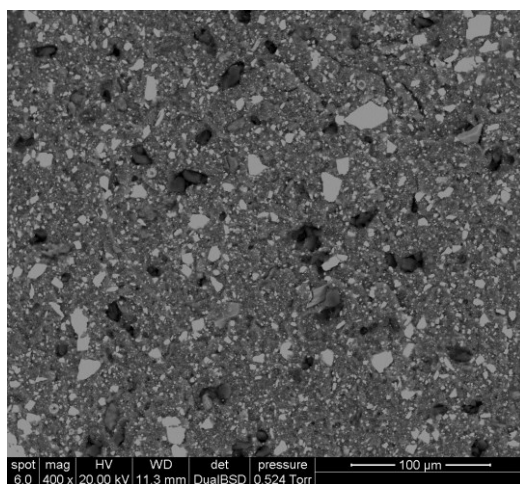


Figura 67 - Immagine topografica del campione BS_RC reticolato a 5°C

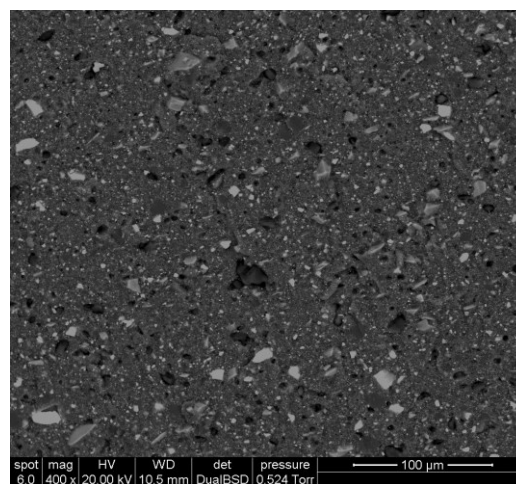


Figura 68 - Immagine topografica del campione BSE_RCE reticolato a 5°C

Da queste immagini risulta evidente che la distribuzione media delle dimensioni delle particelle e dei cristalli che compongono i materiali sono inferiori rispetto a quelle dei campioni reticolati a temperatura ambiente. Il fatto è sempre legato alla possibilità delle particelle di diffondere e aggregare, se dotate di sufficiente energia. Nonostante la migliore dispersione rispetto al caso della reticolazione a temperatura ambiente, la dimensione media delle particelle e degli aggregati del materiale evoluto è notevolmente inferiore rispetto a quella del materiale standard: a basse temperature la diffusione e l'aggregazione sono ancora più limitate, mentre si osserva che la componente epossidica risulta essere ben dispersa in entrambi i materiali.

Nelle Figure dalla 69 alla 72 si riportano le restanti immagini raccolte per i campioni reticolati a 5 e 25°C.

Le considerazioni generali che sono già state fatte per i campioni BS_RC e BSE_RCE, possono essere traslate anche a tutti gli altri composti. Le immagini dei campioni reticolati a 25°C mostrano la presenza di aggregati di dimensioni maggiori rispetto agli stessi reticolati in frigo. Inoltre, la dispersione migliore è propria dei composti contenenti una maggiore percentuale di carica inerte, propria dei composti evoluti, in cui anche le dimensioni medie degli aggregati sono inferiori.

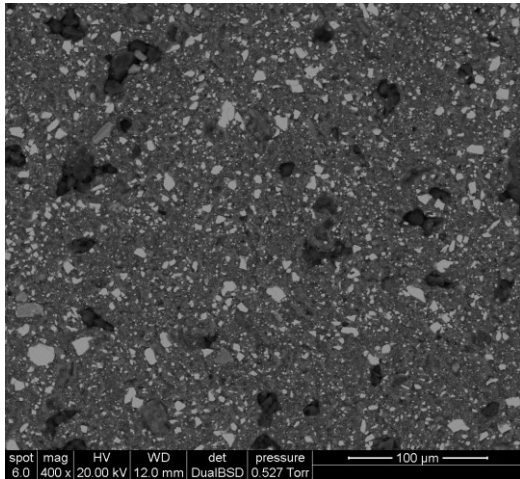


Figura 69 - Immagine topografica del campione BS_RM reticolato a 5°C

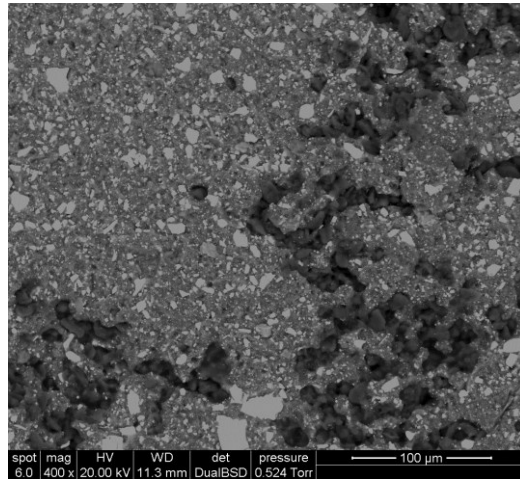


Figura 70 - Immagine topografica del campione BS_RM reticolato a 25°C

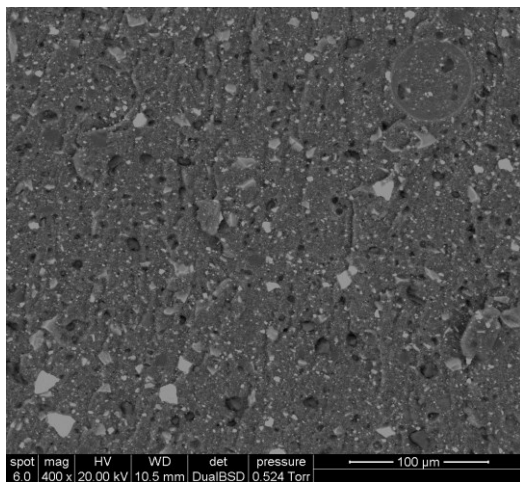


Figura 71 - Immagine topografica del campione BSE_RME reticolato a 5°C

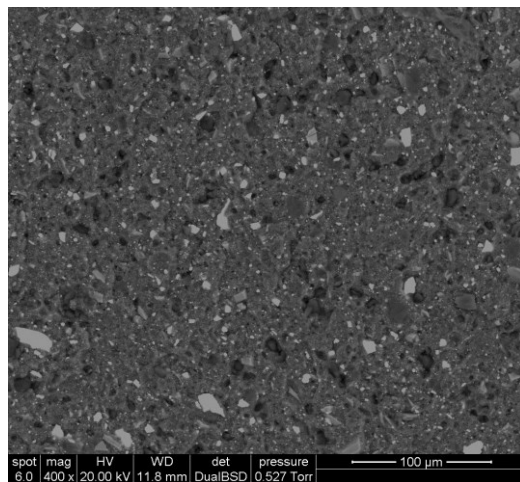


Figura 72 - Immagine topografica del campione BSE_RME reticolato a 25°C

Le Figure 69-72 mostrano la sezione dei 4 campioni con elevata resistenza meccanica. Si nota che rispetto ai composti precedenti la dimensione media delle particelle è molto piccola, tale da garantire un migliore impaccamento del materiale. Nel campione standard reticolato a 25°C è molto ben visibile la formazione di aggregati epossidici; la possibilità di scarsa o insufficiente miscelazione delle cariche potrebbe spiegare una

tale distribuzione, tuttavia tale fatto è da escludersi visto che campioni standard reticolati nelle stesse condizioni presentano una morfologia identica.

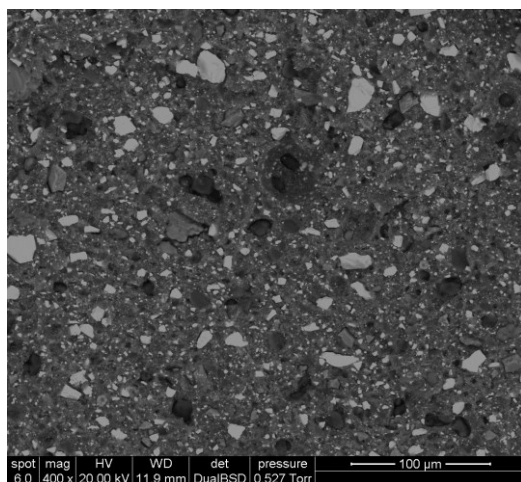


Figura 73 - Immagine topografica del campione BS_RUV reticolato a 5°C

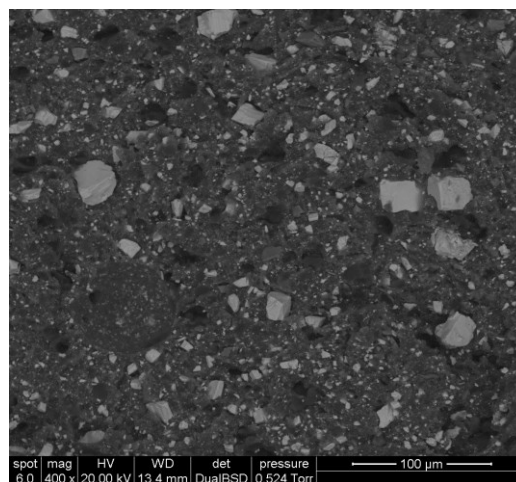


Figura 74 - Immagine topografica del campione BS_RUV reticolato a 25°C

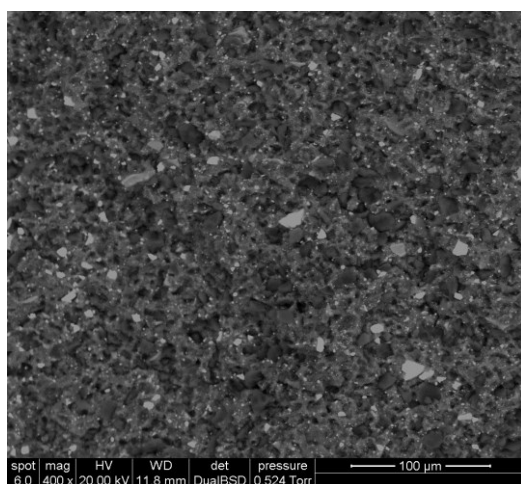


Figura 75 - Immagine topografica del campione BSE_RUVE reticolato a 5°C

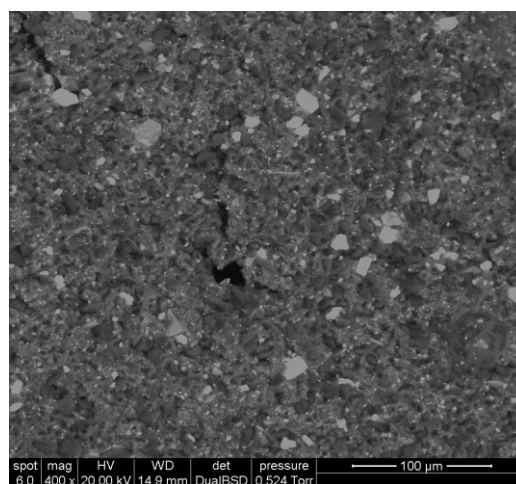


Figura 76 - Immagine topografica del campione BSE_RUVE reticolato a 25°C

Le considerazioni da condurre su questi campioni (Figure 73-76) rispecchiano quelle già fatte per i precedenti. Si ricorda che la miscela BSE_RUVE contiene una certa percentuale di cere, che non consente di determinare la temperatura di transizione vetrosa del composto. Per questo motivo è stata condotta l'analisi EDX su questi 4 campioni per verificare proprio la presenza delle cere. La componente in questione non potrebbe essere distinta in alcun modo dalla componente epossidica, in quanto costituita da catena carboniosa, tuttavia in sede di sintesi l'idrocarburo viene fluorurato: le cere sono state identificate grazie all'individuazione della distribuzione del fluoro nel campione che è risultata uniforme sia per il campione reticolato a 5°C sia per quello reticolato a 25°C.

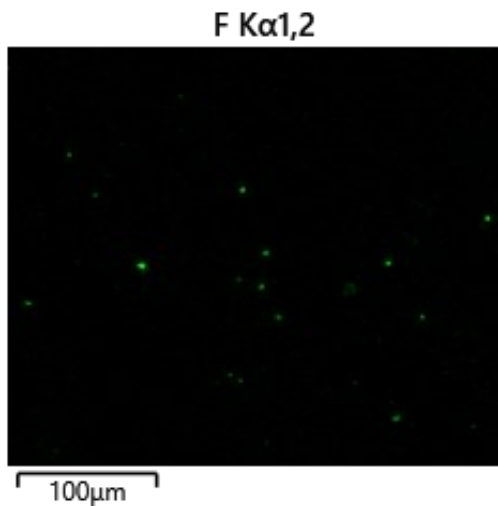


Figura 77 – Distribuzione del fluoro determinata mediante analisi composizionale EDX nel campione BSE_RUVE reticolato a 5°C

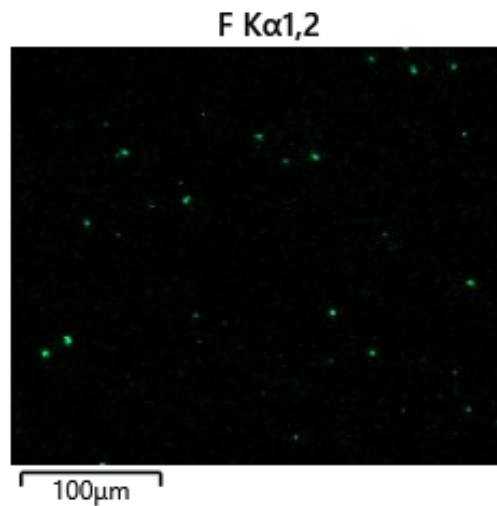


Figura 78 - Distribuzione del fluoro determinata mediante analisi composizionale EDX nel campione BSE_RUVE reticolato a 25°C

Di tutti i composti analizzati, queste due coppie di campioni sono quelli che mostrano la morfologia più simile anche reticolando a diverse temperature.

Chiudono la discussione i campioni che hanno delle proprietà elevate di resistenza alle alte temperature, la cui immagine morfologica viene riportata nelle Figure 79-82. Il prodotto evoluto è quello che in assoluto mostra una variazione di morfologia assai spiccata tra la reticolazione a 5°C e quella a temperatura ambiente.

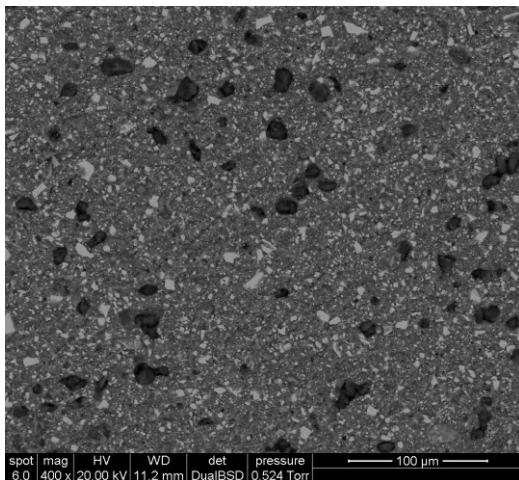


Figura 79 - Immagine topografica del campione BS_RT reticolato a 5°C

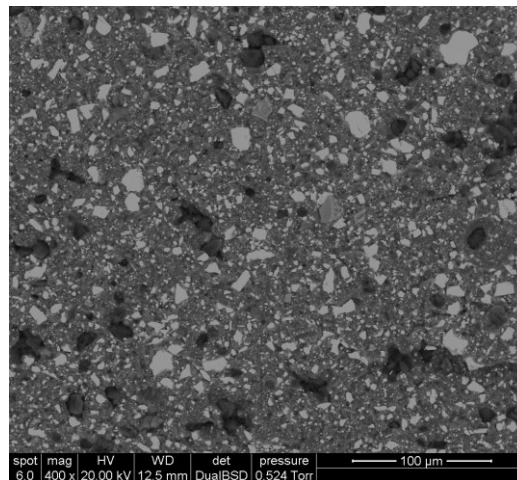


Figura 80 - Immagine topografica del campione BS_RT reticolato a 25°C

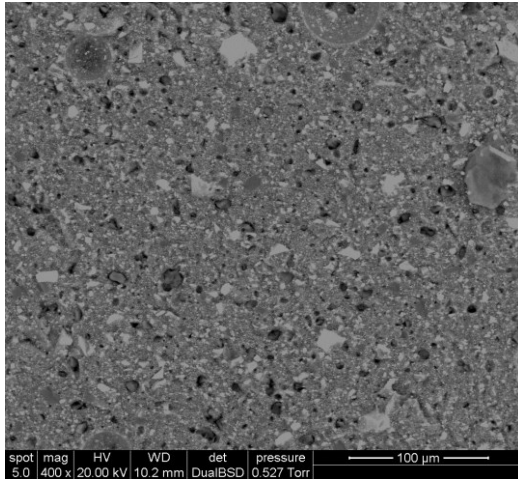


Figura 81 - Immagine topografica del campione BSE_RTE reticolato a 5°C

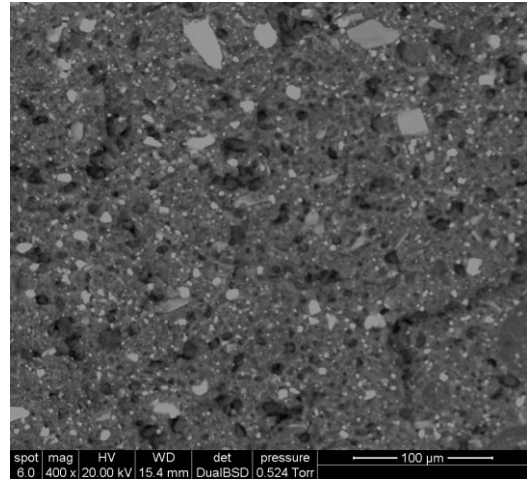


Figura 82 - Immagine topografica del campione BSE_RTE reticolato a 25°C

Nel capitolo seguente verranno effettuate le opportune considerazioni in merito alla relazione tra la distribuzione delle cariche e le proprietà meccaniche dei materiali.

CAPITOLO 6

DISCUSSIONE SUI RISULTATI

Tutti i dati analizzati nel dettaglio nei capitoli precedenti, verranno condensati e correlati tra loro in questa sezione dell'elaborato di tesi per riuscire a dare una risposta ragionevole all'ultimo obiettivo fissato: trovare una relazione tra le proprietà meccaniche di una resina epossidica di formulazione complessa, la sua composizione e la temperatura di reticolazione. Si cercherà, alla fine di questo capitolo, di fornire degli spunti per riuscire a sviluppare una formulazione il più adatta possibile alla reticolazione anche a basse temperature.

6.1 L'importanza della composizione: i plastificanti

In questo elaborato di tesi sono stati trattati diversi aspetti che hanno consentito uno studio approfondito dei sistemi epossidici in questione. Fino a questo momento sono state principalmente descritte ed evidenziate le differenze tra i vari sistemi, per cercare di comprendere quali componenti indirizzano la reticolazione verso un certo meccanismo e determinano proprietà finali del materiale. Si consideri che i sistemi studiati sono stati ideati ad un unico scopo, quello di essere adatti alla realizzazione di pavimenti per utilizzo industriale; il fatto di accentuare la resistenza a particolari parametri chimico-fisici non li rende meno adatti a sopperire a tutte le altre richieste, ma ogni additivo o componente aggiunto ha lo scopo di incrementare la qualità e le prestazioni del prodotto finito e destinato ad una più precisa applicazione.

È stato osservato, tuttavia, che la modifica della composizione delle formulazioni dei reagenti ha un'importanza fondamentale nella cinetica di reticolazione, nel tempo di reazione e quindi nel meccanismo (vedi Capitolo 4). La ricerca di componenti che impartiscano o accentuino certe proprietà, si traduce conseguentemente in una modifica dell'andamento dell'energia di attivazione del processo di reticolazione con successiva variazione e modifica anche della temperatura di transizione vetrosa. Si è visto nel Capitolo 5 che la temperatura di transizione vetrosa dei composti realizzati con reagenti non evoluti è maggiore rispetto a quella dei reagenti evoluti ed evidenzia un range maggiore di comportamento rigido-fragile dei materiali. Il fatto è legato alla minore viscosità del sistema, che riesce a conferire alle catene una maggiore mobilità anche in fasi avanzate di reticolazione. La maggiore mobilità delle catene consente, anche ad una temperatura di reticolazione inferiore, di favorire il processo di cura in

queste condizioni e la formazione di cluster morfologicamente più grandi (vedi Paragrafo 5.3.2). Questa differenza nella mobilità delle catene potrebbe essere dovuta anche al tipo di plastificante impiegato per la realizzazione della miscela, componente di cui non è stata ancora sottolineata adeguatamente l'importanza.¹¹

Il plastificante presente in entrambi i reagenti epossidici è la cera, che funge anche da stabilizzante. Nella formulazione del reagente BS, il plastificante principale è un dibenzoato: le piccole molecole rendono più agevole la miscelazione dei componenti e anche a reticolazione avanzata, non partecipando attivamente alla formazione del network, favoriscono la diffusione delle specie in miscela. Una problematica dei plastificanti molecolari è la tendenza a fuoriuscire dal reticolo, vista la loro elevata mobilità, di spostarsi verso la superficie e di modificare localmente la composizione del prodotto finito. Nei composti evoluti, il dibenzoato (Figura 83) è sostituito da una resina idrocarbonica ossidrilata (o fenolo stirenato), polimero che svolge la stessa funzione ma che resta intrappolato più efficacemente all'interno della struttura e ha meno possibilità di essudare verso l'esterno. Le resine idrocarboniche consentono il controllo della temperatura di transizione vetrosa e si trovano generalmente fuse alla temperatura di processo, consentendo un maggior controllo della viscosità del reagente, mentre sono solide a temperatura ambiente per garantire elevate prestazioni meccaniche del prodotto reticolato, ad esempio alla trazione, migliorare la dispersione dei filler e dissipare gli stress meccanici.

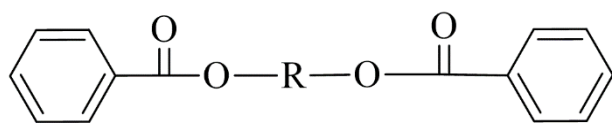


Figura 83 – Dibenzoato: struttura generale del plastificante della base epossidica standard

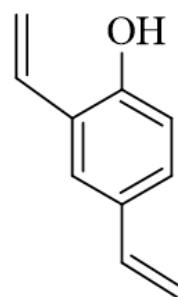


Figura 84 - 2,4-divinil fenolo: monomero della resina idrocarbonica ossidrilata

Anche la morfologia dei composti può essere spiegata dal diverso tipo di plastificante usato: la viscosità del sistema evoluto è maggiore non solo per la maggiore quantità di carica inerte, ma anche per il tipo di specie polimerica inserita per il controllo di tale parametro.⁴⁰

Il controllo della viscosità potrebbe essere effettuato anche utilizzando una maggiore percentuale di diluente reattivo: molecole funzionalizzate da inserire nel batch di reazione e che diminuiscono inizialmente la viscosità del sistema, per poi reagire ed entrare a far parte del network tridimensionale. Questa soluzione risulterebbe ottimale per la gestione di una reticolazione a bassa temperatura, poiché consentirebbe la migliore diffusione delle specie reattive e polimeriche, maggiormente impedita o rallentata alle basse temperature in assenza di opportuna diluizione, garantendo allo stesso tempo la possibilità di polimerizzare in tempi adeguati in quelle condizioni di processo. Una percentuale troppo elevata di diluente reattivo, tuttavia, velocizzerebbe eccessivamente la reazione di reticolazione e ciò si tradurrebbe nella formazione di cluster epossidici già nel batch di miscelazione dei reagenti, con conseguente impossibilità di corretta posa del pavimento, formazione di disomogeneità e di conseguenti linee di frattura più marcate. Si ipotizza che la percentuale di diluente reattivo da poter utilizzare alle basse temperature sia maggiore rispetto a quella a temperatura ambiente, per via della diversa velocità di inizio reticolazione, ma sarà fondamentale un corretto studio delle proporzioni.

L'elevata attenzione rivolta al tipo di plastificanti è emersa dalle osservazioni empiriche già riportate al Paragrafo 5.3.2: appena estratti i campioni completamente reticolati dal frigo, questi mostrano inizialmente un comportamento estremamente rigido-fragile per poi rammollire nell'arco di 30-60 secondi e solo dopo essersi termostatati con l'ambiente in cui sono inseriti recuperano un'adeguata rigidità. Il fenomeno può essere agevolmente spiegato se si considera che il plastificante ha un suo tempo di risposta alla variazione di temperatura: solo dopo un periodo di riassetto e ridefinizione del reticolo polimerico, il materiale ripristina le sue proprietà meccaniche, stabilizzandosi.

Il fatto di valutare la temperatura di transizione vetrosa sottoponendo i campioni, reticolati in condizioni isoterme sia a 5 che a 25°C, a rampe di temperatura può inibire l'osservazione del fenomeno: i valori di T_g rilevati per i campioni completamente reticolati al freddo sono pressoché comparabili con quelli reticolati a temperatura ambiente al termine di reticolazione completa di 10 giorni (vedi Tabella 9), tuttavia questo fatto non sembra rispecchiare le evidenze empiriche per i motivi sopra descritti. La stessa analisi DMA ha confermato l'esistenza di processi termici che non sono spiegati solo dalla T_g , ma che hanno ugualmente luogo in sistemi complessi.

È stato ampiamente discusso in precedenza che i valori della temperatura di transizione vetrosa e i flessi individuati nei termogrammi sono indicativi del comportamento termico del materiale, ma non sono correlabili perfettamente alle proprietà meccaniche dello stesso, quindi ai valori di modulo, resistenza a flessione, compressione, trazione o sforzi in genere. Nello sviluppo di un potenziale nuovo materiale da reticolare a freddo non sarà affatto sufficiente valutare il valore della T_g del prodotto finito mediante rampe di riscaldamento, come da norma tecnica, perché questo parametro potrebbe non essere affatto diagnostico, considerando le modifiche di proprietà meccaniche in seguito all'incremento di temperatura.

Si potrebbe provare a studiare, a parità di tipologia delle altre componenti, l'entità della variazione delle proprietà meccaniche dei composti reticolati a diverse temperature con plastificanti diversi oppure con percentuali differenti dello stesso plastificante, valutando così la modifica delle caratteristiche del prodotto finale.

6.2 Le modifiche dell'energia di attivazione della reticolazione

Nel Capitolo 4 è stata ampiamente discussa ed evidenziata la complessità del processo di reticolazione. La formazione del network, la distribuzione dei reagenti, la loro omogeneità, dipendono da tutte le variabili citate finora: la composizione delle materie prime, la temperatura di reticolazione, le percentuali di miscelazione delle componenti, eccetera.

Se si analizzano gli andamenti delle energie di attivazione dei composti non evoluti, si noterà un andamento decrescente passante per un massimo, mentre i composti non evoluti manifestano un generale andamento decrescente. Dalle informazioni pubblicate anche in letteratura²⁸ si percepisce che la determinazione del fenomeno a livello molecolare è complesso: le ipotesi sul tipo di intermedio di reazione che definiscono il meccanismo potrebbero fornire una spiegazione adeguata. Il passaggio per un intermedio ciclico di transizione sembra portare ad una diminuzione dell'energia di attivazione, mentre un meccanismo aciclico, dove le molecole non sono stabilizzate da legami ad idrogeno, insieme all'elevato ingombro sterico nell'intorno del gruppo reattivo non mostrano tale variazione. In conclusione, non è possibile affermare con certezza cosa accada a livello molecolare proprio perché il meccanismo è complesso e, sicuramente, ogni componente delle formulazioni dei reagenti contribuisce attivamente alla differenza del profilo del parametro dell'energia di

attivazione. L'unico prodotto standard che manifesta un andamento di energia di attivazione simile a quello dei composti evoluti, è quello ad elevata resistenza meccanica (BS_RM). Evidentemente, le interazioni tra componenti, la stabilizzazione dei reagenti in miscela e il meccanismo di reazione stesso sono più simili a quelli della serie non analoga.

Indipendentemente dal profilo assunto, si consideri che i valori medi di energia di attivazione per i processi di reticolazione dei vari composti sono simili tra le varie mescole, a riprova del fatto che le tipologie di reazioni che avvengono non sono completamente discordanti tra loro, ma che piccole variazioni di composizione si traducono in meccanismi di reazione di reticolazione diversi e andamenti di energia di attivazione in ogni caso confrontabili.

Come continuazione di questo lavoro di tesi, potrebbe essere compiuto uno studio approfondito per vedere se, a parità di tutte le altre componenti, la variazione del tipo di carica, plastificante, additivo o parte reattiva e percentuale degli stessi potrebbe portare a modifiche del profilo di reazione e con quale entità.

Una riprova del fatto che i sistemi siano differenti e che abbiano meccanismi differenti è quindi il diverso profilo dell'energia di attivazione dei sistemi; se si monitorano la cinetica e il grado di avanzamento della reazione mediante spettroscopia IR, come effettuato in sede di ricerca e spiegato ampiamente al Paragrafo 4.4, spicca indubbia la somiglianza nella diminuzione dell'assorbanza del picco monitorato. Se la tipologia di formulazione influisse troppo sul meccanismo di reazione e sulla cinetica, anche la stima dei tempi di reticolazione riportati su scheda tecnica dovrebbe essere specifica e differente per ogni tipo di prodotto, comportando una differenza procedurale e di tempistica nella stesura del materiale.

Lo sviluppo di un nuovo prodotto richiede, senza dubbio, il monitoraggio del profilo della reazione di reticolazione: l'energia di reticolazione del processo non deve mai raggiungere dei valori troppo elevati dato che altrimenti non ci sarebbe una velocità adeguata ai tempi di reticolazione industriale ma, allo stesso tempo, non deve essere troppo bassa da consentire la formazione del network tridimensionale durante la fase di miscelazione dei reagenti. L'equilibrio di reazione è inoltre influenzato dalla temperatura: per questo motivo sarebbe necessario sviluppare il prodotto stesso alla temperatura di stesura che verrà utilizzata poi, ma allo stesso tempo verificare che la

reazione arrivi a completezza in tempi ragionevoli, mantenendo anche le proprietà meccaniche desiderate.

6.3 Il controllo della morfologia

Nel Capitolo 5.3.2 si è ampiamente discusso relativamente alla morfologia dei campioni, aspetto strettamente correlato alle proprietà meccaniche degli stessi. L'ottenimento di un prodotto finale morfologicamente omogeneo è un fattore di estrema importanza: la temperatura di stoccaggio dei reagenti, la loro miscelazione, la quantità di aria inglobata nella miscela e la velocità della reazione di cura sono tutti parametri che contribuiscono alla corretta dispersione delle cariche nel materiale finale.

La separazione delle specie reattive ad opera dei filler deve garantire, a prescindere, l'efficacia del processo di formazione del network: se le molecole reattive fossero troppo disperse, la diffusione delle stesse in miscela sarebbe estremamente impedita e non consentirebbe alla reticolazione di giungere a completezza. È emersa la necessità di controllare le dimensioni degli aggregati, minimizzando la presenza di cluster carboniosi di dimensioni elevate per non compromettere le prestazioni meccaniche del prodotto.⁴⁰

Ancora una volta, dovrebbero essere svolte delle indagini approfondite sul tipo di componenti che favoriscono o meno il processo di aggregazione. Generalmente, una distribuzione inferiore delle dimensioni dei domini di polimero è indice di una reazione più lenta e della formazione di germi cristallini contemporanea in più punti del campione. All'avanzamento simultaneo della reticolazione della componente reattiva in più punti del campione, si affiancano tutte le considerazioni già effettuate relativamente all'impedimento sterico e ai diversi e possibili percorsi di cura. Una distribuzione di particelle più piccola e uniforme comporta la formazione di un network tridimensionale dalle proprietà simili in ogni direzione e un raggiungimento della vetrificazione simultanea in ogni punto del campione. Nell'ipotesi di meccanismo più rapido e di formazione di cluster tridimensionali, anche la cinetica di reticolazione risulterebbe incoerente in parti diverse del campione, con variazioni locali di viscosità e il raggiungimento della vetrificazione in momenti differenti.⁴¹

È evidenza sperimentale che, dalle immagini raccolte, la migliore distribuzione di carica sia propria dei campioni la cui reticolazione è avvenuta più lentamente per

fattori sia di temperatura (i campioni reticolati a 5°C sono più omogenei di quelli reticolati a 25°C) sia di viscosità (i campioni evoluti, a parità di temperatura, sono meno disomogenei di quelli non evoluti).

Un campione che non manifesta una dispersione ottimale dei reagenti o in cui ci siano degli accumuli di carica, reattiva o inerte che sia, ha delle proprietà localmente variabili che non lo rendono ugualmente resistente in tutte le sue parti. Questo fatto può compromettere anche la stabilità del prodotto a lungo termine e deve essere evitato ad ogni costo, valutando i tempi adeguati di miscelazione, la velocità di reazione e tutte le considerazioni fatte in seguito alla possibilità di migrazione delle specie.

Anche nel controllo dell'aspetto morfologico risultano fondamentali il controllo della cinetica e della composizione: la valutazione e la scelta delle specie contenute nei reagenti, in particolar modo dei plastificanti, il controllo della viscosità, le interazioni tra componenti della formulazione e la necessità di evitare che si formino particelle di dimensioni troppo elevate, che potrebbero dare origine a fessure o crepe di varia natura. Si ricorda che tutte queste considerazioni sono specifiche per i composti studiati senza aggiunta alcuna di diluente e su campioni di spessore molto maggiore rispetto a quello posseduto dai prodotti opportunamente depositati per fungere da rivestimento.

CONCLUSIONI

In questo elaborato di tesi sono stati studiati 8 sistemi commerciali a base epossidica, utilizzati per la realizzazione di pavimenti industriali. A questi sistemi complessi, in cui i reagenti sono formulati unendo alla parte reattiva una serie di cariche inerti, additivi e plasticizzanti, è stato affiancato lo studio di un sistema reattivo semplice, formato solo da reattivo epossidico, indurente amminico e una minima percentuale di altre componenti.

Su tutti questi campioni sono state condotte le opportune analisi per riuscire a rispondere ai 3 obiettivi fissati da PavaResine, l'azienda in collaborazione con la quale è stato svolto il lavoro di ricerca: definire la cinetica di reticolazione dei sistemi complessi, confrontare le proprietà meccaniche di resine aventi un reagente in comune e correlare le proprietà meccaniche di una resina reticolata a diverse temperature con la sua composizione.

La determinazione della cinetica di reticolazione, intesa come tripletta cinetica, è risultata particolarmente complessa e si rimanda al Capitolo 4 per i risultati dettagliati. La calorimetria differenziale a scansione è stata la tecnica utilizzata per definire la cinetica di reticolazione dei sistemi complessi, con la quale è stato definito l'andamento dell'energia di attivazione in funzione del grado di conversione. Il metodo isoconvergente di Vyazovkin ha consentito di delineare il profilo dell'andamento dell'energia di attivazione rispetto al tempo per gli 8 sistemi commerciali, ma non è stato possibile definire precisamente il meccanismo di reazione per l'eccessiva complessità dei prodotti in questione. Si è constatato che il diverso andamento del parametro dell'energia di attivazione E_a , e conseguentemente del fattore pre-esponenziale A , è conseguenza del differente meccanismo del processo di reticolazione. Solo per il sistema semplice BE_A sono stati identificati gli step della reazione di cura, il meccanismo di reazione e i valori dell'energia di attivazione dei due step mediante l'applicazione del sistema isoconvergente differenziale di Friedman. L'analisi del sistema semplice ha consentito di affermare che il maggior numero di componenti delle formulazioni dei reagenti è la principale causa della complessità di meccanismo, impossibile da descrivere con precisione poiché dipendente dal grado di conversione.

Lo studio di sistemi reticolati a temperature diverse ha consentito sia di indagare la differenza delle proprietà meccaniche di campioni reticolati a 5 e 25°C sottoposti a flessione e compressione, sia di correlare tali risultati alle differenze morfologiche e strutturali dei prodotti finiti. Questo tipo di indagini si è rivelato un fondamentale inizio per lo sviluppo di un nuovo prodotto da reticolare in condizioni di temperatura rigide (5°C).

La differenza nella variazione delle temperature di transizione vetrosa dei campioni reticolati a 5°C rispetto che a 25°C sono indicative della maggiore lentezza del processo di reticolazione, mentre l'assenza di picchi esotermici dopo 10 giorni di reticolazione conferma l'arrivo a completezza della reazione.

In sede d'analisi sono emerse le criticità della reticolazione dei prodotti commerciali attuali a temperatura diversa da quella di 25°C, ottimale secondo scheda tecnica. La fragilità del materiale appena estratto dal frigo e il successivo rammollimento sono indice della variazione del comportamento dei plastificanti contenuti all'interno della miscela che, per questo motivo, si suggerisce siano soggetto delle ricerche per lo sviluppo futuro di materiali che reticolino a basse temperature.

Dal confronto tra la morfologia e le proprietà meccaniche di campioni aventi un reagente in comune o determinate caratteristiche di resistenza a particolari agenti chimico-fisici, è emerso che la maggiore viscosità del sistema, dovuta sia ai reagenti sia all'inibizione della diffusione ad opera della temperatura, garantisce una dispersione migliore delle cariche, con conseguente incremento delle prestazioni meccaniche in fatto di resistenza a flessione e compressione.

Questo elaborato di tesi apre le porte alla possibilità di sviluppare un prodotto adatto alla reticolazione a basse temperature, che garantisca le prestazioni chimico-meccaniche richieste da un prodotto di alto livello e competitivo sul mercato.

Se fosse stato possibile continuare ulteriormente il progetto, avrei indubbiamente puntato sulla ricerca di plastificanti che abbiano comportamento simile in un range di temperatura elevato: l'ottimizzazione del processo diffusivo dei reagenti anche in condizioni di bassa temperatura, si ritiene essere la chiave per un prodotto di qualità. Il processo di adattamento del plastificante allo sbalzo termico, può comportare l'assestamento del pavimento e conseguenti modifiche strutturali indesiderate.

In seconda istanza, sarebbe interessante monitorare la variazione della cinetica di reticolazione a bassa temperatura con percentuali diverse di diluente reattivo, per velocizzare adeguatamente la formazione del network tridimensionale, e ottenere contemporaneamente cluster di dimensioni sufficientemente elevate sempre per garantire delle prestazioni meccaniche di rilievo.

In ultimo, a livello di studio teorico sarebbe interessante capire se anche per questo tipo di sistemi complessi, sia possibile monitorare il processo di reticolazione mediante spettroscopia NMR. Il tipo di approccio a questa analisi dovrebbe far fronte a tutte le problematiche sollevate, ma potrebbe consentire una conoscenza ulteriore di tali sistemi.

BIBLIOGRAFIA

1. Pascault, J.-P. & Williams, R. J. J. General Concepts about Epoxy Polymers, in *Epoxy Polymers* (eds. Pascault, J.-P. & Williams, R. J. J.) 1–12, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
2. Gedde, U. W. & Hedenqvist, M. S. Introduction to polymer science, in *Fundamental polymer science*, Second Edition, Springer, Stoccolma, 2019.
3. PavaResine s.r.l. Presentazione Standard Industriale, corso di formazione PavaResine, San Martino di Lupari (Italia), 17 giugno 2022.
4. Ellis, B. Introduction to the chemistry, synthesis, manufacture and characterization of epoxy resins. in *Chemistry and technology of epoxy resins*, Springer Netherlands, Bath, 1993.
5. W. Billmeyer, F. Jr. Part five. Properties of commercial polymers, in *Textbook of polymer science*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
6. Ashcroft, W. R. Curing agents for epoxy resins. in *Chemistry and technology of epoxy resins*, Springer Netherlands, Bath, 1993.
7. Osamu, H. Curing agents for epoxy resin, in *Three Bond Technical News*, Three Bond CO. LTD, 20 December 1990.
8. Pham, M.-P. Theoretical studies of mechanisms of epoxy curing systems, *Macromolecules*, **40**, 4370-4377, 2007.
9. Blain, M. *et al.* Synthesis of Aminotelechelic Prepolymers to Circumvent the Carbonation of Amines in Epoxy Coatings., *Macromol. Mater. Eng.* **301**, 682–693, 2016.
10. Weinmann, D. J., Dangayach, K. & Smith, C. Amine-Functional Curatives for Low Temperature Cure Epoxy Coatings, *Journal of Coatings Technology*, **68**, 863, December 1996.

11. Shaw, S. J. Additives and modifiers of epoxy resins. in *Chemistry and technology of epoxy resins*, Springer Netherlands, Bath, 1993.
12. Barbarotto, C. Determinazione del peso equivalente epossidico, HS00045/0, 2015.
13. Huber, W. *Titrations in nonaqueous solvents*, Academic Press, New York and London, 1967.
14. 13/IST 26, Pava S.n.c., Determination of basic nitrogen in amine curing agents, 1999.
15. Hesabi, M., Salimi, A. & Beheshty, M. H. Effect of tertiary amine accelerators with different substituents on curing kinetics and reactivity of epoxy/dicyandiamide system. *Polym. Test.*, **59**, 344–354, 2017.
16. Menczel, J. D. *et al.* Differential Scanning Calorimetry (DSC). in *Thermal Analysis of Polymers* (eds. Menczel, J. D. & Prime, R. B.) 7–239, John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 2009.
17. Gabbott, P. A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry. in *Principles and Applications of Thermal Analysis*, ed. Gabbott, P., 1–50, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 2008.
18. Holler, Skoog & Crouch. Metodi termici - Capitolo 31. in *Chimica analitica strumentale*, EdiSES, Napoli, 2009.
19. BS EN ISO 11357-1:2023, *Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 1, General principles*, British Standards Institution, 2023.
20. BS EN ISO 11357-2:2023, *Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 2, Determination of glass transition temperature and step height*. (British Standards Institution, 2020).
21. Turi, E. A. Thermosets - chapter 5. in *Thermal characterization of polymeric materials*, Academic Press, California, 1981.

22. Wan, J., Li, B.-G., Fan, H., Bu, Z.-Y. & Xu, C.-J. Nonisothermal reaction, thermal stability and dynamic mechanical properties of epoxy system with novel nonlinear multifunctional polyamine hardener. *Thermochim. Acta* **511**, 51–58, 2010.
23. Atkins, P. W. & De_Paula, J. *Chimica fisica.*, Zanichelli, Bologna, 2012.
24. Holler, Skoog & Crouch. Spettroscopia molecolare - Sezione tre. in *Chimica analitica strumentale*, EdiSES, Napoli, 2009.
25. Chartoff, R. P., Menczel, J. D. & Dillman, S. H. Dynamic Mechanical Analysis (DMA). in *Thermal Analysis of Polymers* (eds. Menczel, J. D. & Prime, R. B.) 387–495 (John Wiley & Sons, Inc., 2009). doi:10.1002/9780470423837.ch5.
26. <https://www.instron.com/it-it/resources/glossary/m/modulus-in-bending>, modulo di flessione, 29.08.2023.
27. Youssef, G. General properties of polymers. in *Applied Mechanics of Polymers* 19–48, Elsevier, San Diego, 2022.
28. Ehlers, J.-E. *et al.* Theoretical study on mechanisms of the epoxy-amine curing reaction. *Macromolecules*, **40**, 4370–4377, Texas, 2007.
29. Vyazovkin, S. Kinetics of Cross-Linking Polymerization (Curing), in *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, 303–324, Wiley-VCH GmbH, Birmingham, 2022.
30. Tcharkhtchi, A., Nony, F., Khelladi, S., Fitoussi, J. & Farzaneh, S. Epoxy/amine reactive systems for composites materials and their thermomechanical properties. in *Advances in Composites Manufacturing and Process Design*, 269–296, Elsevier, 2015.
31. Ellis B., *Chemistry and Technology of Epoxy Resins.*, Springer Netherlands, Bath 1993.
32. Laidler, K. J. *Chemical kinetics*, McGraw-Hill book, New York, 1950.

33. Sbirrazzuoli, N. & Vyazovkin, S. Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data. *Thermochim. Acta*, **388**, 289–298, 2002.
34. Sbirrazzuoli, N., Girault, Y. & Elégant, L. Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3 — Peak maximum evolution methods and isoconversional methods. *Thermochim. Acta*, **293**, 25–37 (1997).
35. Vyazovkin, S. Isoconversional Kinetics. in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry* vol. 5 503–538, Elsevier, Netherlands, 2008.
36. Vyazovkin, S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. *J. Comput. Chem.*, **18**, 393–402, 1997.
37. Vyazovkin, S. Determining Preexponential Factor in Model-Free Kinetic Methods: How and Why? *Molecules*, **26**, 3077, 2021.
38. BS EN ISO 11357-7:2023, *Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 7 Determination of crystallization kinetics*, British Standards Institution, 2022.
39. Silverstein, R. M. & Bassler, G. C. *Spectrometric identification of organic compounds, Third Edition*, J. Wiley, Singapore, 1963.
40. Rodgers, B. & Waddell, W. The Science of Rubber Compounding. in *The Science and Technology of Rubber*, 417–471, Elsevier, Houston, 2013.
41. Holand, W. & Beall, G. H. Principles of Designing Glass-Ceramic Formation. in *Glass-Ceramic Technology, Third Edition*, 1–66, John Wiley & Sons, Incorporated, United States of America, 2019.

RINGRAZIAMENTI

Questo non è solamente il testo di un lavoro di tesi magistrale, ma il coronamento di una tappa importante della mia vita, che racchiude il meglio, ma anche il peggio, del mio intero percorso universitario. L'anno passato a lavorare a questo progetto è stato un anno di crescita, uno dei più imprevedibili, difficili, ma soddisfacenti che io abbia mai vissuto, sia dal punto di vista professionale che umano. In quest'anno, ho capito che questi due aspetti sono legati a doppio filo tramite una sottile linea che chiamiamo società: riconoscere l'esigenza di trarre dall'ambiente accademico insegnamenti di vita e trasporre nel sociale la necessità di comunicare il mondo universitario, è un bisogno che sento di aver compreso e che vorrei colmare in futuro; questa consapevolezza è indubbio merito di chi ha saputo affiancarmi, guidarmi e sostenermi giorno dopo giorno.

Nel periodo di tesi ho avuto modo di lavorare e collaborare con il personale dell'azienda PavaResine, che fin da subito mi ha accolta e con cui ho avuto costanti confronti attivi e proficui. La mia sincera gratitudine va a tutto il settore controllo e qualità dell'azienda, al settore ricerca e sviluppo e, in particolare, al Dott. Andrea Pozza, per la professionalità e la condivisione di idee proprie solamente di un esperto del settore schietto e competente.

Ringrazio caldamente la Prof.ssa Carla Marega che ha saputo esserci nei momenti imprevisti di questo percorso accademico e il Prof. Andrea Tapparo per il regolare confronto e le attente valutazioni riguardo ad ogni analisi effettuata o decisione presa durante il lavoro di ricerca.

Ci tengo a ringraziare in modo particolare il Prof. Valerio Causin, per il supporto costante, i consigli, la pazienza e l'insegnamento di chi, con coraggio, prende in mano la sua vita e decide di cambiarla quando sarebbe più comodo fare altrimenti; se penso a cosa voglia dire avere un mentore, non potrei pensare ad una persona diversa dalla sua. Ringrazio ora, infinitamente, tutti quei docenti che non si sono tirati indietro nello svolgere il loro lavoro e, mettendoci la faccia oltre al cuore, hanno saputo stimolare l'interesse e l'amore per la conoscenza e lo sviluppo della mia curiosità.

Ringrazio di cuore la mia famiglia, mamma e papà, colonne portanti senza le quali non sarei mai riuscita a partire per la mia strada o ad imboccare le svolte giuste, e Claudio, che mi tiene costantemente e tenacemente la mano nel nostro viaggio di vita insieme. Per questo traguardo ringrazio anche le mie nonne, Adelia e Lina, spettatrici lontane e pazienti del mio percorso e sagge dispensatrici di consigli insieme ai miei zii e coloro che sono entrati a far parte, col tempo, di quella che chiamo famiglia: Sonia, Enrico, Clementina, Pietro, Adele, Luca, Marco e Michela.

L'ultimo, enorme ringraziamento, è rivolto agli amici sinceri che hanno portato spensieratezza e allegria nelle mie giornate, ma che nei momenti giusti hanno saputo ascoltarmi, sostenermi e consigliarmi.

Ad Arianna, Mattia, Francesca, Alex, Diego e Michele, gli Industrial.docx, con cui le lezioni e i laboratori sono volati in questi 5 anni: grazie alla vostra costante collaborazione mi avete fatto capire quale tipo di ambiente voler costruire in un luogo di lavoro.

Ad Alessandra e alla sua amicizia incondizionata, che mi ha sostenuta prontamente senza sottrarsi al confronto nei momenti necessari. A tutti i coinquilini che hanno varcato le porte di Casa Curiel: mi avete insegnato la pazienza, le gioie e i dolori della condivisione della convivenza dei fuorisede.

Ad Agnese, Francesca e Jessica, amiche di una vita che sanno quanto sia prezioso perdersi e scegliere di ritrovarsi. Ad Alice, sorella mancata ma gemella per scelta, ovunque saremo, sapremo sempre esserci, a modo nostro, l'una per l'altra. A Gian Marco e Noemi, grazie a voi ho capito che l'amicizia vera si può trovare nei momenti e nei modi più inaspettati, basta avere fiducia.

Al gruppo educatori della Parrocchia di Musile e ai ragazzi che ho incontrato e che incontrerò: con voi sto imparando che mettersi in gioco è una scelta, dare il cuore in quello che si decide di fare è un privilegio e un dovere.