



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO
SCUOLA POLITECNICA

Dottorato di Ricerca in Ingegneria dell'Innovazione Tecnologica

Curriculum Progettazione Meccanica

Dipartimento dell'Innovazione Industriale e Digitale (DIID)

Ingegneria Chimica, Gestionale, Informatica, Meccanica

Settore Scientifico Disciplinare SSD ING-IND/14

**Analisi delle proprietà meccaniche di resine epossidiche
invecchiate idro-termicamente**

*Influence of the hydrothermal aging on the mechanical properties
of epoxy resins*

IL DOTTORE

Ing. Andrea Toscano

IL COORDINATORE

Prof. Salvatore Gaglio

IL TUTOR

Prof. Giuseppe Pitarresi

CICLO XXIX – 2014/2016

ANNO CONSEGUIMENTO TITOLO – 2017

Ringraziamenti

Nel corso dell'attività di dottorato ho avuto la fortuna di essere stato affiancato da persone che mi hanno dato un fondamentale supporto durante la mia attività di ricerca.

Data l'elevata complessità del fenomeno analizzato è stato necessario integrare diverse competenze, ed in particolare hanno confluato durante questo percorso, competenze di Ingegneria Meccanica ed Ingegneria Chimica.

In particolare ringrazio il Prof. Giuseppe Pitarresi, per la sua costante presenza ed il suo supporto, per essere stato una guida nel pianificare e programmare l'attività di ricerca eseguita, per l'aiuto fornitomi in laboratorio e per avermi trasmesso il senso critico necessario per interpretare i risultati ottenuti. Lo ringrazio anche per avermi dato l'opportunità di interloquire con gli studenti del corso di Analisi Sperimentale delle Tensioni in merito agli argomenti di fotoelasticità: è stata per me un'occasione per mettermi alla prova e farmi crescere professionalmente, di approfondire gli argomenti trattati e di migliorare le mie competenze comunicative. Ringrazio l'Ing. Michele Scafidi per il supporto datomi in laboratorio di fotoelasticità ottimizzando le tecniche fotoelastiche applicate, suggerendomi le "dritte" operative, insegnandomi a gestire gli strumenti utilizzati.

Un ringraziamento anche per il Prof. Ajovalasit ed il Prof. Petrucci, che ho entrambi sempre stimato sin da studente, per avermi dato la possibilità di lavorare anche insieme a loro, coronando la collaborazione con una pubblicazione.

Ringrazio il Prof. Giuseppe Spadaro, la Prof.ssa Sabina Alessi e l'Ing. Maria Di Filippo per il supporto datomi nei laboratori di Ingegneria Chimica e per avermi permesso di ampliare i risultati della presente ricerca da un punto di vista chimico.

Ringrazio l'Ing. Davide Tumino, mio compagno di stanza durante questi tre anni, su cui ho potuto contare quando ho chiesto consigli di lavoro e con cui ho potuto scambiare sempre opinioni su sport automobilistici e motoristici.

Un ringraziamento anche ai "compagni" del pranzo, quelli del "vogliamo la cucina", quelli del "sbutriati del caffè": Giuseppe, Michele, già menzionati, insieme

alla Prof. Donatella Cerniglia, l'Ing. Nicola Montinaro, l'Ing. Domenico "Mimmo" Cassata e l'Ing. Francesco Scardulla, sono stati compagni delle pause pranzo in questi tre anni di dottorato, con cui ho condiviso delle ore allegre e spensierate, necessarie per lavorare serenamente e con profitto.

Un ringraziamento all'Ing. Vito Ricotta, con cui ho condiviso insieme all'Ing. Domenico Cassata, l'altra vita di questo Dottorato, che ci ha visto partecipi sia ai corsi di formazione e ai seminari, sia ai Consigli di Dipartimento, come rappresentanti dei dottorandi.

Un ringraziamento anche alla mia famiglia, che mi è stata sempre vicina, in ogni momento durante questo percorso ed infine, un infinito grazie ad Alessia, conosciuta come l'Ing. Alessia Monaco, e che durante questo percorso di Dottorato è diventata la mia compagna, pronta a sostenermi, pronta a gioire, pronta ad affrontare insieme a me anche il dopo Dottorato.

Sommario

Il presente lavoro di tesi è stato prodotto sotto il patrocinio di una borsa di studio finanziata dal Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca (MIUR) nell'ambito del XXIX Ciclo di Dottorato di Ricerca in *Ingegneria dell'Innovazione Tecnologica*, attivo presso il *Dipartimento dell'Innovazione Industriale e Digitale* (DIID) dell'Università degli Studi di Palermo, Italia.

Il lavoro propone uno studio del comportamento meccanico di resine termoidurenti sottoposte ad invecchiamento idro-termico. In particolare si prendono in considerazione resine epossidiche utilizzate in ambito strutturale: sia per la realizzazione di materiali compositi fibro-rinforzati a matrice polimerica (FRP), che per la realizzazione di incollaggi strutturali. In generale tali resine sono soggette all'assorbimento di diverse tipologie di solventi, che possono essere presenti nell'ambiente in cui è impiegata la struttura. L'assorbimento di tali solventi avvia una graduale e parziale trasformazione di proprietà chimico-fisico-meccaniche. Tale trasformazione rappresenta quindi la manifestazione più importante di invecchiamento per questi materiali.

Il solvente più diffuso e studiato per tale tipo di interazione è l'acqua, che attraverso un meccanismo di diffusione di tipo Fickiano penetra il materiale, legandosi in parte con esso attraverso reazioni chimiche di idrolisi. La parte di acqua che forma legami di tipo idrogeno ("*Bonded Water*"), determina anche un fenomeno di dilatazione o "*swelling*" che si manifesta come un vero e proprio campo idrostatico di deformazione.

Il presente lavoro nasce dall'osservazione che i processi transitori di *swelling* prodotti dal progressivo ingresso di acqua su campioni di resina epossidica, possono essere ben studiati mediante la tecnica della Fotoelasticità a Trasmissione. Infatti le deformazioni transitorie di *swelling* determinano la nascita di uno stato di tensioni residue interne auto-equilibrate (in assenza di forze esterne), ben messo in evidenza dalle mappe fotoelastiche. Infatti molte resine epossidiche presentano, nello stato

solido, un elevato grado di trasparenza ed una ottima birifrangenza meccanica, che li rende materiali ideali per l'analisi fotoelastica.

I materiali polimerici termoindurenti trovano un vasto impiego in diversi settori come per esempio quello automobilistico, aeronautico, navale e, più in generale, dei trasporti. Spesso quindi tali materiali si trovano esposti all'ambiente esterno, ed essendo fortemente igroscopici, l'assorbimento di acqua causa un'alterazione e un degrado delle loro proprietà meccaniche durante la vita utile, dando luogo al fenomeno noto come invecchiamento.

Nel presente lavoro alcuni sistemi epossidici di riferimento sono riprodotti e analizzati mediante un processo di assorbimento di acqua accelerato, consistente in un invecchiamento idro-termico, ovvero nella permanenza in un bagno di acqua ad elevata temperatura del provino in resina. Tali alte temperature consentono di raggiungere velocemente le condizioni di saturazione e quindi di caratterizzare le resine nei vari stadi di invecchiamento.

Tre sistemi epossidici sono stati considerati nel presente studio:

- Sistema epossidico composto dal monomero Di-Glycidyl Ether of Bisphenol A, (DGEBA) e una ammina come agente di cura. Tale composto epossidico è molto studiato in letteratura tanto da esser considerato un sistema di riferimento nello studio delle resine epossidiche. Commercialmente esso è usato nella realizzazione di compositi pre-preg di elevate prestazioni, in quanto garantisce l'ottenimento di elevate Temperature di Transizione Vetrosa (T_g);
- Sistema epossidico composto dal monomero Di-Glycidyl Ether of Bisphenol F, (DGEBF) e agenti amminici di cura. Questo sistema è molto simile al precedente. È stato inserito nel lavoro in quanto, rispetto al precedente, realizza composti con T_g leggermente inferiori (di circa 20-30 °C), che in particolare si traducono in un comportamento più duttile: maggiore plasticità e più elevata tenacità alla frattura. Tali differenze si riflettono anche nel comportamento ad invecchiamento e quindi hanno rappresentato motivo di indagine in relazione al confronto con le differenze presentate con i sistemi DGEBA;

- Resina commerciale Mates SX10: questa rappresenta una resina utilizzata per manufatti in composito a basse prestazioni con processi di cura a temperatura ambiente, caratterizzate da basse T_g (sotto i 100 °C). La scelta di tale sistema è quindi finalizzata ad evidenziare l'importante ruolo della T_g nei fenomeni di *swelling* idro-termico, e di modifiche delle proprietà di tenacità alla frattura rispetto ai sistemi epossidici ad elevata T_g .

L'originalità del presente lavoro consiste principalmente nell'applicazione delle tecniche fotoelastiche per valutare lo stato di tensione igroscopico che nasce durante l'invecchiamento idro-termico in provini integri e in provini in cui è stato realizzato un difetto nella forma di cricca secondo un processo standardizzato (ASTM-D5045-96, 1996).

La caratterizzazione di ciascun materiale è stata completata effettuando durante l'invecchiamento idro-termico altre analisi di caratterizzazione fisico-meccanica quali: analisi gravimetrica, analisi termomeccanica dinamica (DMTA), prove di tenacità alla frattura e analisi dello stato di deformazione.

Una descrizione della struttura della tesi, e del contenuto dei diversi capitoli è fornita di seguito.

Nel Capitolo 1 è data un'introduzione sullo stato dell'arte inerente il tema di ricerca. In particolare si presentano brevemente i contributi di letteratura volti a chiarire l'interazione tra resina ed acqua durante i processi di assorbimento.

La preparazione delle resine e dei relativi provini analizzati nel presente lavoro, con i relativi processi di cura applicati, sono descritti nel Capitolo 2. I cicli di cura e di post-cura eseguiti, hanno consentito di ottenere cinque sistemi epossidici, caratterizzati ciascuno da una diversa temperatura di transizione vetrosa.

In seguito, nel Capitolo 2, sono illustrate le condizioni di invecchiamento idro-termico implementate; in particolare, sono descritti i tre processi di assorbimento eseguiti a tre differenti temperature e i due processi di desorbimento avvenuti a temperatura ambiente.

Il Capitolo 2 si conclude con una introduzione e descrizione delle tecniche sperimentali di caratterizzazione adottate durante l'invecchiamento idro-termico.

I Capitoli 3 e 4 descrivono i risultati delle caratterizzazioni. Il Capitolo 3 si concentra sull'analisi dei provini integri, invece il Capitolo 4 descrive il comportamento dei provini criccati, in termini di Tenacità alla Frattura dei materiali.

Il Capitolo 5 infine presenta un modello numerico agli Elementi Finiti che tenta di simulare il processo di assorbimento ricavando lo stato di deformazione e di tensione indotto. Il modello è validato mediante i risultati sperimentali.

Alcuni risultati notevoli ottenuti dal presente studio sono di seguito riassunti:

- La tecnica fotoelastica ha dimostrato la possibilità di monitorare le tensioni interne che accompagnano l'assorbimento di acqua dei sistemi invecchiati. Sono state implementate con successo due tecniche di fotoelasticità automatica: il *Tardy Phase Shifting Method* e metodi di *Fourier Transform*;
- Si è implementato un sistema di monitoraggio continuo delle tensioni igroscopiche, che ha anche fatto un uso innovativo di sorgente di luce led. Il sistema ha permesso di correlare l'influenza della struttura del materiale con la cinetica di evoluzione delle tensioni igroscopiche;
- È stato possibile condurre uno studio dell'influenza delle deformazioni igroscopiche sullo stato tensionale di provini criccati. La fotoelasticità ha permesso di chiarire come la tenacità alla frattura del materiale sia correlata allo stato di tensioni residue interne, oltre che alla modifica strutturale del polimero. Ciò ha in particolare permesso di svelare l'influenza dei fenomeni di plasticizzazione indotti dall'invecchiamento idro-termico sull'evoluzione della tenacità alla frattura del materiale;
- Il lavoro ha anche condotto analisi mediante la Correlazione delle Immagini Digitali, per lo studio del campo di deformazioni indotto dai fenomeni di swelling idro-termico, e analisi numeriche di tipo FEM, per una valutazione della triassialità dello stato tensionale indotto.

Abstract

The present work was produced with a scholarship funded by the Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca (MIUR) under the XXIX Cycle of Doctor of Philosophy in Ingegneria dell'Innovazione Tecnologica, active at the Dipartimento dell'Innovazione Industriale e Digitale (DIID) of the Università di Palermo, Italy.

The present work proposes a study of the mechanical behaviour of thermosetting resins subjected to hydrothermal aging. In particular, the epoxy resins used in the structural field are considered, both for the construction of fibre-reinforced composite materials with polymer matrix (FRP), and for the realization of structural bonding. In general, these resins are subject to the absorption of different types of solvents, which may be present in the environment in which is employed the structure. The absorption of such solvents starts a gradual and partial transformation of chemical-physical-mechanical properties. Such processing thus represents the most important manifestation of aging for these materials.

The most widely studied solvent for this type of interaction is the water, which through a Fickian diffusion mechanism penetrates the material, in part by binding with it through chemical reactions of hydrolysis. The portion of water that bonds form hydrogen type (Bonded Water), also determines an expansion phenomenon or swelling which manifests itself as a true hydrostatic deformation field.

The present work comes from the observation that the transient processes of swelling produced by the progressive entry of water on epoxy samples can be well studied by means the technique of Photoelasticity. Indeed, the transitional deformations of swelling determine the birth of a state of self-balanced residual stresses (in the absence of external forces), well highlighted by the photoelastic maps. In fact, many epoxy resins have, in the solid state, a high degree of transparency and excellent mechanical birefringence, which makes them ideal materials for the photoelastic analysis.

Thermosetting polymeric materials are widely used in different fields such as the automotive, aeronautical, naval and, more generally, transport. Often, therefore, such materials are exposed to the external environment, and being strongly hygroscopic, the absorption of water causes an alteration and a degradation of their mechanical properties during the useful life, giving rise to the phenomenon known as aging.

In the present work, some reference epoxy systems are reproduced and analyzed by means of an accelerated water absorption process, consisting of a hydrothermal aging, or in the permanence in a bath of water at a high temperature of the resin specimen. These high temperatures allow you to quickly reach the saturation conditions and therefore to characterize the resins in the various stages of aging.

Three epoxy systems were considered in this study:

- Epoxy system based on the monomer Di-Glycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA) and an amine as a curing agent. Many works in literature study such epoxy compound, so these materials can to be considered a reference system in the study of the epoxy resins. Commercially it is used in the production of pre-preg composite of high performance, as it ensures the obtaining of high temperatures of Glass Transition (T_g);

- Epoxy system based on the monomer Di-Glycidyl Ether of Bisphenol F, (DGEBF) and an amine as a curing agent. This system is very similar to the previous. It was chosen in the work since, compared to the previous, he realizes compounds with slightly lower T_g (about 20-30 °C), which in particular result in a more ductile behaviour: greater plasticity and higher fracture toughness. These differences are also reflected in the behaviour to aging and therefore have represented grounds for investigation in relation to the comparison with the differences presented with DGEBA systems;

- Commercial Resin Mates SX10: this is a resin used for artefacts to low-performance composite with care at ambient temperature processes, characterized by low T_g (below 100 °C). The choice of such a system is therefore aimed at highlighting the important role of T_g in the hydro-thermal swelling phenomena, and changes of the fracture toughness properties compared to epoxies with high T_g .

The originality of this work consists mainly in applying photoelastic techniques to estimate the state of hygroscopic tension that arises during the hydrothermal aging in intact specimens and specimens with a defect, carried out in according to standard (ASTM-D5045-96, 1996).

The characterization of each material was completed by performing during the hydrothermal aging other analysis of the physical-mechanical characterization which: gravimetric analysis, dynamic thermomechanical analysis (DMTA), the fracture toughness tests and analysis of strains.

A description of the thesis structure and content of the different chapters is given below.

In Chapter 1 it is given an introduction on the state inherent the research topic. In particular, it is briefly reported the contributions of literature to clarify the interaction between the resin and water during the process of absorption.

The preparation of the resins and the specimens analysed in this work, with the relative cure applied processes, are described in Chapter 2. With the cure and post-cure cycles performed, five epoxy systems have been manufactured, each characterized by a different glass transition temperature.

Later, in Chapter 2, it is described the hydro-thermal aging conditions implemented; in particular, the three absorption processes at three different temperatures and the two desorption processes occurring at room temperature have been performed.

Chapter 2 concludes with an introduction and description of experimental characterization techniques adopted during the hydrothermal aging.

Chapter 3 and Chapter 4 describe the results of the characterizations. Chapter 3 focuses on the analysis of the intact specimens, while Chapter 4 describes the behaviour of cracked specimens, in terms of fracture toughness of the materials.

Finally, Chapter 5 presents a numerical finite element model that attempts to simulate the absorption process obtaining the state of strain and stress induced. The model is validated by the experimental results.

Some remarkable results obtained from this study are summarized below:

- The Photoelastic technique has demonstrated the ability to monitor the internal stresses that occur during the water absorption of the aged systems. They have been

successfully implemented two automatic photoelasticity techniques: Tardy Phase Shifting Method and Fourier Transform method.

- It has implemented a system of continuous monitoring of the hygroscopic stress, which also made innovative use of LED light source. With this system, it was possible to correlate the influence of the structure of the material with the kinetics of evolution of hygroscopic stress.

- It was possible to conduct a study of the influence of hygroscopic deformations on the stress state of cracked specimens. The photoelasticity allowed to clarify how the fracture toughness of the material is correlated to the state of internal residual stresses, which in addition to the structural change of the polymer. This has in particular made it possible to reveal the influence of plasticizing phenomena induced by aging hydrothermal evolution of the fracture toughness of the material;

- It was carried out also analysis using Digital Image Correlation, for the study of the field of deformations induced by the hydro-thermal swelling phenomena, and FEM numerical analysis, for an evaluation of the triaxial stress state induced.

Indice

Ringraziamenti	I
Sommario	III
Abstract	VII
Indice	XI
1 – Introduzione.....	1
1.1 Stato dell’arte	1
1.2 Scopo della tesi.....	5
2 – Materiali e metodi sperimentali.....	7
2.1 Materiali analizzati	8
2.2 Condizioni di invecchiamento idro-termico.....	12
2.3 Tecniche sperimentali	15
2.3.1 Analisi Gravimetrica.....	15
2.3.2 Analisi Termomeccanica Dinamica (DMTA)	17
2.3.3 Analisi Fotoelastica.....	20
2.3.4 Prove di Tenacità alla Frattura.....	32
2.3.5 Correlazione delle Immagini Digitali	34
2.3.6 Pianificazione ed esecuzione delle prove sperimentali.....	36
3 – Risultati: provini integri	38
3.1 Risultati gravimetrici.....	39
3.2 Temperatura di transizione vetrosa	47

3.3 Stato di tensione igroscopica.....	56
3.3.1 Analisi qualitativa del segnale fotoelastico	56
3.3.2 Risultati fotoelastici	57
3.4 Deformazioni e coefficiente di espansione igroscopica.....	71
4 – Risultati: provini criccati	77
4.1 Stato di tensione igroscopica.....	77
4.1.1 Confronto tra analisi fotoelastiche in luce gialla e luce rossa.....	85
4.2 Tenacità alla frattura.....	90
5 – Simulazione numerica	98
Conclusioni	116
Bibliografia	122
Appendice A – Pubblicazioni.....	127
Appendice B – Caratterizzazione sorgente di luce LED RGB	131
Appendice C – Algoritmi Matlab.....	136

1 – Introduzione

1.1 Stato dell'arte

In letteratura numerosi contributi analizzano sia il fenomeno di assorbimento sia il fenomeno di desorbimento di acqua da parte delle resine termoindurenti e come tali fenomeni alterino le proprietà fisiche, chimiche e meccaniche dei suddetti materiali durante la loro vita utile. In generale, quindi si assiste al fenomeno noto come invecchiamento.

In particolare, nel caso di invecchiamento in un ambiente con umidità relativa e temperatura controllata si parla di invecchiamento igro-termico o igroscopico. Nel caso di invecchiamento in cui il materiale è totalmente immerso in un fluido, in particolare acqua, a temperatura controllata, si parla di invecchiamento idro-termico.

Esistono due ambiti principali in cui le attività di ricerca possono classificarsi. Un ambito prettamente fisico-chimico, in cui tramite tecniche sperimentali, si correla la cinetica di assorbimento e/o desorbimento con la struttura molecolare del materiale analizzato. I metodi sperimentali più diffusi sono l'analisi gravimetrica, per valutare il coefficiente di diffusività, l'analisi termomeccanica dinamica (DMTA) per monitorare la temperatura di transizione vetrosa durante il processo di invecchiamento (Starkova et al., 2013), l'analisi spettroscopica mediante risonanza magnetica nucleare (NMR) per valutare la densità di reticolazione durante il processo di assorbimento (Xiao, Delamar and Shanahan, 1997) e l'analisi spettroscopica di annichilazione positronica (PALS) per quantificare il volume dei vuoti all'interno del polimero e come esso influenzi la cinetica di assorbimento (Jackson et al., 2011).

Nell'altro ambito invece, si collocano gli studi che valutano lo stato di deformazione del materiale, soprattutto quando si tratta di resine impiegate nel campo dei dispositivi elettronici e informatici. In questo ambito, sono applicate

tecniche sperimentali come l'interferometria Moirè (Stellrecht, Han and Pecht, 2004) o la correlazione delle immagini digitali (Jang, Yoon and Han, 2010), (Park et al., 2009) o i reticoli di Bragg a fibra ottica (Karalekas, Cugnioni and Botsis, 2009) e numerosi sono gli studi che propongono modelli numerici (Zhou, 2006), (Shirangi et al., 2008).

In generale, da un punto di vista fisico, qualunque materiale analizzato, che sia composito o pura resina, durante il processo di assorbimento e/o desorbimento, subisce una variazione della propria massa, si deforma e si verifica il fenomeno noto in letteratura con il nome di “*hygroscopic swelling*”. Da un punto di vista chimico, avviene il processo chiamato idrolisi: una reazione chimica di scissione di un composto nella quale interviene l'acqua (Xiao and Shanahan, 1997). In particolare, nei materiali polimerici, durante l'assorbimento, l'acqua esiste in due diverse forme: acqua libera (“*free water*”) o acqua legata (“*bonded water*”). La prima riempie le cavità all'interno del materiale (“*free volume*”), la seconda interagisce fortemente con i gruppi polari del polimero, formando dei legami idrogeno, e secondo alcuni ricercatori, è la principale responsabile del processo di rigonfiamento del materiale (“*hygroscopic swelling*”) (Xiao and Shanahan, 1998). Inoltre la “*bonded water*” viene distinta in due tipologie: la “*bonded water*” di tipo I si lega con legami idrogeno ai gruppi idrofili che stanno sulla catena polimerica. Ciò indebolisce le forze di Van der Waals che vincolano tra loro le catene, e quindi aumenta la mobilità molecolare (plasticizzazione) e si ha il fenomeno “*hygroscopic swelling*”. La “*bonded water*” di tipo II è più lenta e con minore ricorrenza. Essa consiste nella molecola di acqua che forma più di un legame idrogeno (doppio ponte idrogeno). Tali doppi legami possono anche creare dei nuovi legami tra le diverse catene, ed in ogni caso richiedono una maggiore energia di attivazione per essere scissi (Zhou and Lucas, 1999).

Da un punto di vista fisico-analitico, dipendentemente dall'umidità, dalla temperatura e dal rapporto stechiometrico, il processo di assorbimento di un materiale può essere descritto dalla seconda legge di Fick (comportamento *Fickiano*) (VanLandingham, Eduljee and Gillespie Jr, 1999). Nei casi in cui è possibile descrivere tale fenomeno con la legge di Fick, la relazione tra variazione

di massa e radice del tempo risulta in una prima parte lineare, seguita da una seconda parte in cui non si ha più alcuna variazione di massa in funzione del tempo. Tale situazione corrisponde alla condizione di materiale saturo.

Analizzando il tratto lineare si può ricavare il coefficiente di diffusività, tipico del materiale, e tale coefficiente caratterizza la cinetica iniziale di assorbimento.

Il coefficiente di diffusività, inoltre, dipende fortemente dalla temperatura con la quale avviene il processo di assorbimento; in particolare aumenta con l'aumentare della temperatura. Il legame, tra coefficiente di diffusività e temperatura è descritto dalla legge di Arrhenius, che, rappresentata in un diagramma logaritmico, risulta una retta, la cui pendenza indica l'energia di attivazione della diffusione (Li et al., 2009), (Nogueira et al., 2001), (Starkova et al., 2013).

Un altro effetto procurato dal fenomeno di assorbimento sui materiali polimerici è la diminuzione della temperatura di transizione vetrosa dallo stato iniziale di materiale asciutto a quello di materiale saturo; ciò significa che all'interno del materiale si ha un'alterazione della struttura polimerica, con una diminuzione del modulo elastico E' , definito come “*storage modulus*”. In pratica si ha una diminuzione della densità dei ponti covalenti (*crosslink density*) tra le catene polimeriche, aumenta la loro mobilità ed il materiale risulta così più deformabile: tale fenomeno, in letteratura, è associato ad una plasticizzazione del materiale (Lin and Chen, 2005), (Nogueira et al., 2001), (Nunez et al., 1999), (Starkova et al., 2013), (VanLandingham, Eduljee and Gillespie Jr, 1999), (Zhou and Lucas, 1999). Anche il processo di cura delle resine epossidiche influenza il processo di invecchiamento del materiale. In particolare a seconda che si tratti di sistemi che hanno subito un ciclo di cura completo o incompleto (Perrin, Nguyen and Vernet, 2009) o sono stati curati con differenti agenti di cura (Wang et al., 2010) uno stesso materiale può assorbire una diversa quantità di acqua e avere un differente coefficiente di diffusività. Anche la storia del processo di invecchiamento influenza il comportamento del materiale, in quanto le variazioni delle sue caratteristiche fisico-chimiche indotte dall'invecchiamento igro- o idro-termico sono in genere irreversibili (Lin and Chen, 2005), (Xiao and Shanahan, 1997), (Zhou and Lucas, 1999).

Un altro parametro che assume un ruolo importante durante il processo di assorbimento è la percentuale di vuoto (*free volume*) all'interno del materiale e la grandezza delle cavità (Jackson et al., 2011). Infatti, la diffusività e l'assorbimento di acqua da parte del materiale invecchiato possono essere facilitati o impediti a seconda se la grandezza media delle cavità sia maggiore o minore del volume delle molecole che compongono il fluido.

Per quanto riguarda lo studio dello stato di deformazione, e quindi del rigonfiamento subito dal materiale, diverse tecniche sperimentali (Lin, 2006) e numeriche (Zhou, 2008) sono applicate. In particolare, dall'analisi delle deformazioni igroscopiche, conoscendo la quantità di acqua assorbita, è possibile risalire al coefficiente di espansione igroscopica CHS (“*Coefficient of Hygroscopic Swelling*”), indicato di solito con la lettera greca β . Le tecniche sperimentali principalmente utilizzate per calcolare le deformazioni igroscopiche sono la correlazione digitale delle immagini (DIC) (Jang, Yoon and Han, 2010), (Jackson, Heinz and Wiggins, 2012), (Park et al., 2009) e la tecnica di interferometria di Moirè (Stellrecht, Han and Pecht, 2004).

Per quanto riguarda invece lo stato tensionale, all'interno del materiale, durante la fase iniziale dell'assorbimento, nasce uno stato di tensione auto-equilibrato a causa della diversa quantità di acqua assorbita tra le zone esterne e interne del materiale. In particolare, nasce un vincolo interno tra la parte del materiale che tende ad espandersi e la parte di materiale che ancora non essendo raggiunta dall'acqua rimane inalterata. Come conseguenza nelle regioni più esposte all'ingresso del solvente (per esempio i bordi o le superfici a diretto contatto con la sostanza diffusiva) si ha uno stato tensionale di compressione, nelle regioni più interne di trazione. L'opposto accade durante la fase iniziale di desorbimento (Odegard and Bandyopadhyay, 2011), (Jackson, Heinz and Wiggins, 2012), (Pitarresi et al., 2015), (Toscano et al., 2014), (Toscano et al., 2016).

Con il procedere dell'assorbimento o del desorbimento, lo stato di tensione all'interno del materiale tende a rilassarsi.

1.2 Scopo della tesi

Lo scopo della tesi e dell'attività di dottorato è studiare l'influenza del processo di assorbimento e desorbimento di acqua sulle caratteristiche meccaniche di resine epossidiche impiegate in ambito strutturale.

In particolare, si è scelto di studiare differenti sistemi epossidici caratterizzati ciascuno da una diversa temperatura di transizione vetrosa.

Sono state eseguite per ciascuno dei sistemi, analisi gravimetriche per valutare la diffusività e la quantità di acqua assorbita e desorbita durante il processo di invecchiamento.

Mediante analisi DMTA è stata valutata la temperatura di transizione vetrosa e come essa varia durante il processo di invecchiamento.

Per valutare lo stato di tensione indotto nel materiale dal processo di assorbimento e desorbimento di acqua si sono adottate le tecniche di fotoelasticità digitale, essendo i materiali analizzati dotati di eccellenti caratteristiche fotoelastiche, come trasparenza e birifrangenza.

Durante l'intero processo di invecchiamento è stato analizzato anche lo stato di tensione che nasce all'apice di una cricca ed è stata valutata la tenacità alla frattura in diversi istanti del processo di invecchiamento per monitorare come tale proprietà sia influenzata dall'invecchiamento idro-termico.

Inoltre sono state valutate, tramite analisi DIC, le deformazioni igroscopiche dovute all'assorbimento di acqua.

Le tecniche sperimentali implementate hanno permesso di analizzare e caratterizzare sia il comportamento di ciascuna resina epossidica durante l'intero processo di invecchiamento, sia confrontare i sistemi epossidici analizzati, correlando la cinetica di assorbimento e le caratteristiche meccaniche delle resine epossidiche analizzate. Inoltre, è stato possibile anche confrontare come il processo di cura influenzi il processo di invecchiamento e quindi quali siano le conseguenze sulle proprietà meccaniche della resina.

Infine, l'analisi numerica implementata, ha messo in evidenza il legame tra lo *swelling* del materiale indotto dall'assorbimento di acqua con lo stato tridimensionale di deformazione e quindi di tensione in un provino di dimensioni finite.

In particolare, è stato possibile valutare numericamente come evolve durante l'assorbimento la concentrazione di acqua e le singole componenti di tensione igroscopica in tutto il volume del materiale.

2 – Materiali e metodi sperimentali

Nella presente attività di ricerca sono state caratterizzate resine epossidiche dotate di caratteristiche chimico-fisiche diverse che le destinano a diversi campi di applicazione. In particolare sono state prese in considerazione, le resine epossidiche con monomero base DGEBA e DGEBF e una resina commerciale fornita dalla Mates Italiana s.r.l., la SX10 (MikeCompositi, 2014).

Le prime due, caratterizzate da un'elevata temperatura di transizione vetrosa, sono particolarmente usate per la realizzazione di materiali compositi pre-impregnati destinati ad applicazioni che richiedono elevate caratteristiche meccaniche. Il processo di cura di tali materiali viene poi completato ad elevata temperatura.

Invece, la resina SX10 è caratterizzata da una temperatura di transizione vetrosa molto più bassa rispetto alle prime due, il processo di cura avviene a temperatura ambiente ed è adatta per la stratificazione di manufatti rinforzati con fibre di vetro, di carbonio, aramidiche e polietileniche da utilizzare in applicazioni che non richiedono elevate prestazioni.

I cicli di cura e post-cura applicati hanno consentito di realizzare cinque sistemi epossidici differenti che si elencano brevemente:

- resina con monomero base DGEBA curata e post-curata termicamente;
- resina con monomero base DGEBF curata e post-curata termicamente;
- resina con monomero base DGEBF curata tramite radiazioni ionizzanti;
- resina con monomero base DGEBF curata tramite radiazioni ionizzanti e successivamente post-curata termicamente;
- resina SX10, curata a temperatura ambiente e post-curata termicamente.

Il confronto tra i sistemi epossidici realizzati è avvenuto effettuando l'analisi gravimetrica, l'analisi termomeccanica dinamica (in seguito "analisi DMTA"), l'analisi fotoelastica, le prove di tenacità alla frattura e la correlazione di immagini digitali (in seguito "analisi DIC").

2.1 Materiali analizzati

I materiali analizzati sono 2,2-bis[4-(glycidioxy)phenyl]propane (DGEBA), (peso equivalente 172-176, Sigma Aldrich, Italia) e Araldite PY 306 CH (Huntsman Advanced Materials, Belgio) basato su bis(4-glycidioxyphenyl)methane (DGEBF); l'agente di cura è un 4,4 diamino-diphenyl sulfone (DDS) (Sigma Aldrich, Italia).

La struttura chimica di ciascun monomero e dell'agente di cura è riportata in Figura 2.1.

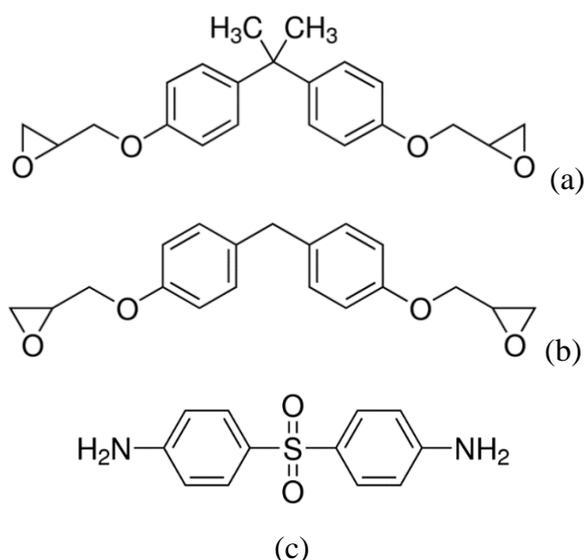


Figura 2.1 – Struttura molecolare dei monomeri DGEBA (a), DGEBF (b) e dell'agente di cura DDS (c)

Le resine DGEBA e DGEBF sono state preparate miscelando una quantità stechiometrica di agente di cura DDS al sistema epossidico a 80 °C. Dopo aver mescolato mediante un agitatore meccanico il sistema a 130 °C per 30 minuti, si è ottenuto un prodotto finale omogeneo.

Il processo di cura termica applicato è consistito in tre fasi: nella prima fase è stato applicato un gradiente di temperatura di 2 °C/minuto fino a 180 °C; nella seconda fase le miscele sono state mantenute a tale temperatura per 2 ore, ed infine, nella

terza fase, si è eseguito un raffreddamento con lo stesso gradiente fino a temperatura ambiente.

Dopo il processo di cura, i materiali hanno subito il processo di post-cura termica, differente per le due tipologie di resine. Nel seguito, tali sistemi saranno identificati come DGEBA_t e DGEBF_t.

Il primo sistema è stato post-curato in forno a 200 °C per 2 ore, alla quale è seguito un raffreddamento a temperatura ambiente in 24 ore. Il secondo sistema invece è stato post-curato in forno a 180 °C per 2 ore, alla quale è seguito lo stesso rateo di raffreddamento applicato al primo.

Le specifiche dei cicli di cura e di post-cura sono state ottimizzate dopo una preliminare analisi tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC) e termomeccanica dinamica (DMTA) del grado di reticolazione della resina (Pitarresi et al., 2015). Ottimizzando i parametri dei cicli di cura e di post-cura si sono ottenuti valori di temperatura di transizione vetrosa oltre i 200 °C (vedi Tabella 3.1).

Un lotto di resina con monomero base DGEBF è stato curato tramite radiazioni ionizzanti. In particolare, per questo tipo di cura, è stato usato l'iniziatore Rh cumyltolylidonium tetra(pentafluorophenil) borate la cui formula chimica è riportata in Figura 2.2, fornito dalla Rhodia Silicones (Alessi et al., 2010), (Alessi et al., 2011).

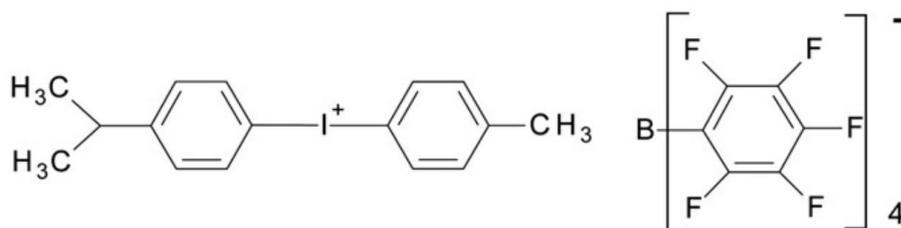


Figura 2.2 – Formula chimica dell'iniziatore utilizzato nel processo di cura tramite radiazioni ionizzanti

Il flusso delle radiazioni ionizzanti è stato di 70 kJ/(kg*h) per un totale di energia assorbita pari a 80 kJ/kg. Tale processo di cura è stato effettuato al laboratorio ISOF-CNR di Bologna con un acceleratore lineare di un fascio di elettroni ad alta energia (12 MeV) (Alessi et al., 2010), (Alessi et al., 2011).

Successivamente, una parte di questo materiale è stata post-curata termicamente in forno a 120 °C per 2 ore (Fuochi, 1994) allo scopo di ottenere una maggiore temperatura di transizione vetrosa.

In questo modo si sono realizzati 2 gruppi di resine: il DGEBF irradiato ed il DGEBF irradiato e post-curato; tali sistemi saranno nominati in seguito con DGEBFirr e DGEBFirr-pc, rispettivamente.

Infine è stata analizzata anche una resina commerciale fornita dalla Mates Italiana s.r.l., con il nome SX10 e indurente di tipo medio (in seguito indicata M-SX10). Tale resina ha subito un ciclo di cura a temperatura ambiente, seguito da un ciclo di post-cura in forno a 65 °C per 2 ore. Le specifiche di preparazione della resina e dei cicli di cura e post-cura, sono quelle raccomandate nella scheda tecnica del prodotto (MikeCompositi, 2014).

Per effettuare il processo di cura, ciascuna miscela di resina ottenuta è stata versata in uno stampo piano di acciaio lucidato, trattato precedentemente con materiale antiaderente, il (Marbocote, 2002) specifico per le resine epossidiche trattate. In questo modo è stato possibile ottenere pannelli con spessore costante, superficie piana con buona finitura superficiale e adeguata trasparenza, caratteristiche fondamentali per implementare le tecniche fotoelastiche, illustrate nel paragrafo 2.3.3 Analisi Fotoelastica.

Finito il processo di cura, da ciascun pannello di resina sono stati ricavati provini di sezione rettangolare, tagliati alla sega a nastro avente spessore di 0,3 mm. I cicli di post-cura descritti prima sono stati applicati quindi sui provini ottenuti.

In particolare sono stati ricavati due gruppi di provini entrambi invecchiati idrotermicamente: un gruppo di dimensioni nominali 36x8x3 mm, per poter eseguire le prove di tenacità alla frattura, come prevede la norma (ASTM-D5045-96, 1996). In particolare, una parte di questo gruppo, lasciata integra, priva di difetti, è stata sottoposta ad analisi gravimetrica, DMTA, DIC e analisi fotoelastica; sulla restante parte di provini, è stato creato un fronte di cricca naturale per monitorare lo stato di tensione igroscopico all'apice del difetto e valutare la tenacità alla frattura durante l'invecchiamento.

Con le stesse modalità, sono stati ricavati da ciascun pannello di resina anche i provini di dimensione nominale 90x14x3 mm per eseguire la taratura fotoelastica a flessione. Anch'essi hanno subito il processo di invecchiamento idro-termico, al fine di valutare una possibile variazione della costante fotoelastica a causa dell'assorbimento o del desorbimento di acqua.

Terminato il processo di post-cura, un campione di provini realizzati, è stato osservato al polariscopio circolare a campo scuro, strumento ottico utilizzato per le analisi fotoelastiche (vedi paragrafo 2.3.3 Analisi Fotoelastica). Dall'analisi qualitativa si è osservato che i provini realizzati erano senza tensioni residue dovute al taglio o all'umidità dell'ambiente circostante (Figura 2.3); pertanto, dopo aver acquisito i primi dati sperimentali (condizioni iniziali), sono stati immersi nel bagno termico.

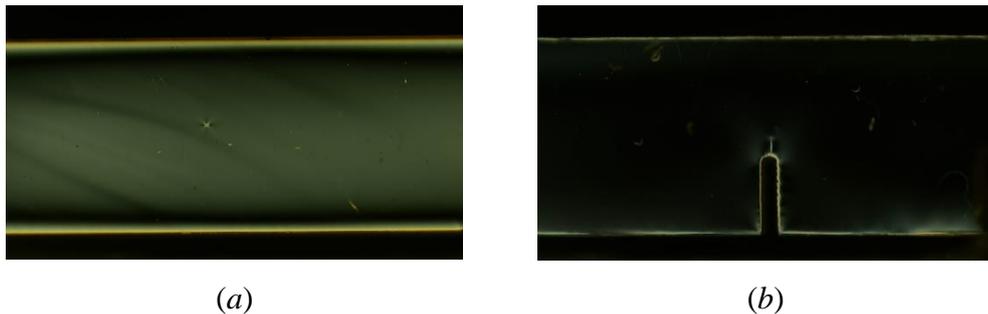


Figura 2.3 – Immagini fotoelastiche acquisite dopo il processo di post-cura di un provino di DGEBA_t integro (a) ed di un provino M-SX10 criccato (b)

Le caratteristiche di trasparenza e birifrangenza dei provini ottenuti, hanno consentito, dunque, di applicare la tecnica fotoelastica a trasmissione per analizzare lo stato di tensione all'interno del materiale. In particolare è stata utilizzata sia la tecnica a variazione di fase basata sul metodo di compensazione di Tardy (Ajovalasit, Petrucci and Scafidi, 2011), (Ajovalasit, Petrucci and Scafidi, 2014), sia la tecnica di Fourier senza frange portanti (Ajovalasit, 2009), illustrate in 2.3.3 Analisi Fotoelastica.

2.2 Condizioni di invecchiamento idro-termico

Al fine di approfondire la variazione delle proprietà meccaniche delle resine oggetto di studio e come tali proprietà possano essere influenzate dal processo di invecchiamento, i processi di assorbimento idro-termico sono stati condotti immergendo i provini in acqua deionizzata all'interno di recipienti in vetro termoresistente. Il recipiente chiuso è stato posizionato su una piastra elettrica dotata di controllo di temperatura, garantendo un ambiente di condizionamento uniforme.

Con l'ausilio della Tabella 2.1 si descrivono le condizioni di invecchiamento implementate. Per quanto riguarda le analisi sui provini integri, le temperature dei bagni termici sono state: 50 °C, 80 °C e 90 °C. A tali temperature sono stati analizzati i sistemi epossidici DGEBA_t e DGEBF_t.

La resina M-SX-10 ha subito solo il processo di assorbimento a 50 °C, data la sua temperatura di transizione vetrosa ($T_g = 90$ °C) più bassa rispetto a quella degli altri due sistemi (Tabella 3.1). Dato che la temperatura di assorbimento è vicina alla temperatura di transizione vetrosa della resina, si è assicurato che tale temperatura non comporti un degrado nel materiale a prescindere dall'assorbimento di acqua. A tal fine, un provino di M-SX10 è stato mantenuto in forno a 50 °C per una settimana. I risultati dei test DMTA effettuati sul provino prima e dopo il mantenimento in forno, non hanno evidenziato una significativa variazione della temperatura di transizione vetrosa, permettendo così di procedere con l'assorbimento di acqua alla temperatura di 50 °C.

I sistemi epossidici DGEBF_f e DGEBF_f-pc sono stati invecchiati solo in un bagno termico ad 80 °C.

Infine, un solo caso, il sistema DGEBF_t ha subito un processo di assorbimento a temperatura ambiente.

Per quanto riguarda le analisi sui provini criccati, la temperatura dei bagni termici è stata di 50 °C e 80 °C, nei quali sono stati invecchiati i sistemi epossidici DGEBA_t

e DGEBFt e, solo alla temperatura più bassa, sono stati invecchiati i provini di resina M-SX10.

Il processo di desorbimento è avvenuto a temperatura ambiente in un recipiente chiuso contenente del sale cloruro di calcio, al fine di ottenere un ambiente secco privo di umidità. Tale processo, è iniziato subito dopo aver terminato il processo di assorbimento, pertanto i provini, all'inizio del desorbimento erano in condizioni di saturazione. Il desorbimento è stato effettuato sui provini che sono stati precedentemente nel bagno termico sia ad 80 °C sia a 90 °C, cioè i provini integri e criccati di DGEBA_t e DGEBF_t, i provini integri di DGEBF_{irr} e DGEBF_{irr-pc} che sono stati in acqua ad 80 °C ed i provini integri di DGEBA_t e DGEBF_t che sono stati in acqua a 90 °C.

Infine, è stato realizzato anche un secondo bagno termico ad 80 °C con lo scopo di consentire una analisi fotoelastica continua in parallelo al processo di assorbimento. A tal fine è stata realizzata una vaschetta apposita, in modo da essere posizionata insieme al fornello elettrico all'interno del polariscopio (Figura 2.9, per ulteriori dettagli si rimanda al paragrafo 2.3.3 Analisi Fotoelastica).

In questo caso sono stati analizzati i provini di DGEBA_t e di DGEBF_t, sia integri che criccati. Con questa metodologia di analisi è stato possibile seguire con maggiore continuità la nascita e lo sviluppo delle tensioni igroscopiche.

La Tabella 2.1 seguente riassume i materiali analizzati e le condizioni di invecchiamento idro-termico, ricordando che con la lettera “t” si indicano i sistemi epossidici DGEBA e DGEBF curati termicamente, con “irr” il sistema epossidico DGEBF curato tramite radiazioni e con “irr-pc” il medesimo materiale curato tramite radiazioni e successivamente post-curato.

Tabella 2.1 – Sistemi epossidici analizzati: prove sperimentali eseguite e condizioni di invecchiamento implementate

ASSORBIMENTO eseguito a temperatura:									
Materiale	Provini Integri				Provini Criccati			Tenacità alla Frattura	
	Analisi Gravimetrica	DMTA	Analisi Fotoelastica		DIC	Analisi Fotoelastica		Luce Rossa	Tenacità alla Frattura
			Luce Gialla	Luce Rossa		Luce Gialla	Luce Rossa		
DGEBAt	50 °C, 80 °C, 90 °C	50 °C, 80 °C	50 °C, 80 °C, 90 °C	80 °C	80 °C	50 °C, 80 °C	80 °C	80 °C	50 °C, 80 °C
DGEBFt	50 °C, 80 °C, 90 °C	50 °C, 80 °C	Amb., 50 °C, 80 °C, 90 °C		80 °C	50 °C, 80 °C	80 °C	80 °C	50 °C, 80 °C
DGEBFirr		80 °C							
DGEBFirr-pc		80 °C							
M-SX10		50 °C				50 °C,			50 °C
DESORBIMENTO a temperatura ambiente eseguito dopo assorbimento a temperatura:									
DGEBAt	80 °C, 90 °C	80 °C	80 °C			80 °C			80 °C
DGEBFt	80 °C, 90 °C	80 °C	80 °C			80 °C			80 °C
DGEBFirr		80 °C							
DGEBFirr-pc		80 °C							

2.3 Tecniche sperimentali

Le tecniche sperimentali implementate hanno permesso di analizzare i fenomeni di assorbimento e desorbimento di acqua da parte delle resine epossidiche analizzate, al fine di poter correlare il meccanismo di diffusione con l'evoluzione delle proprietà fisiche e meccaniche di ciascun materiale.

2.3.1 Analisi Gravimetrica

L'analisi gravimetrica è stata effettuata con una bilancia elettronica con risoluzione di 0,01 mg per valutare la quantità di acqua assorbita, desorbita e la diffusività di ciascun materiale.

I provini sono stati estratti dal bagno termico, asciugati e posizionati sulla bilancia gravimetrica. I risultati sono riportati in termini di incremento percentuale di massa $M_r(t)$ rispetto al tempo, espresso in ore.

L'incremento percentuale di massa è così definito:

$$M_r(t) = \frac{M(t) - M(i)}{M(i)} \% \quad 2.1$$

indicando con $M(t)$ la massa misurata al tempo t e con $M(i)$ è la massa misurata al tempo iniziale prima dell'invecchiamento idro-termico.

Essendo quindi una variazione di massa dovuta all'assorbimento o al desorbimento di acqua, nel seguito tale grandezza sarà associata alla quantità di acqua assorbita o desorbita.

Le resine epossidiche analizzate seguono il modello analitico di assorbimento descritto dalla seconda legge di Fick, che scritta in forma monodimensionale assume la seguente espressione:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 2.2$$

nella quale C è la concentrazione di acqua, t il tempo, D il coefficiente di diffusività del materiale che per il caso in esame è costante lungo lo spessore e x la variabile diretta lungo la direzione dello spessore del materiale.

Integrando l'espressione 2.2 lungo lo spessore del materiale si ottiene (Crank, 1975):

$$\frac{M_r}{M_{inf}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D}{l^2} t\right) \quad 2.3$$

con M_{inf} che rappresenta il valore della massa del materiale quando si ha la condizione di saturazione e con l che indica lo spessore del materiale.

Tale espressione può semplificarsi a seconda del valore del rapporto M_r/M_{inf} :

$$\text{se } \frac{M_r}{M_{inf}} < 0,5 \Rightarrow \frac{M_r}{M_{inf}} = \frac{4}{l} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad 2.4$$

$$\text{se } \frac{M_r}{M_{inf}} > 0,5 \Rightarrow \frac{M_r}{M_{inf}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{l^2} t\right) \quad 2.5$$

Di interesse è l'espressione 2.4 che descrive la prima parte del processo di assorbimento in cui è lineare la relazione tra incremento di massa normalizzato M_r/M_{inf} e radice del tempo \sqrt{t} . Dall'espressione 2.4, mediante una semplice interpolazione lineare dei dati sperimentali, si ricava dunque il coefficiente di diffusività del materiale.

Avendo inoltre effettuato tre processi di assorbimento a tre diverse temperature per i sistemi DGEBA_t e DGEBF_t, è stato possibile mettere in relazione il coefficiente di diffusività e la temperatura secondo la relazione di Arrhenius (He, 2012):

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{U_d}{R_g T}\right)} \quad 2.6$$

in cui D_0 è una costante uguale al valore estrapolato di D quanto $1/T = 0$, U_d è l'energia di attivazione della diffusione, R_g è la costante universale dei gas e T è la temperatura assoluta del processo di assorbimento.

La relazione 2.6 trasformata con le operazioni logaritmiche diventa:

$$\ln D = -\frac{U_d}{R_g T} + \ln D_0 \quad 2.7$$

Interpolando i dati sperimentali ottenuti di diffusività e temperatura, si calcola l'energia di attivazione della diffusione, U_d (vedi Figura 3.7, in 3.1 Risultati gravimetrici).

2.3.2 Analisi Termomeccanica Dinamica (DMTA)

L'analisi termomeccanica dinamica (DMTA) consente di valutare la risposta meccanica dei polimeri in funzione della temperatura. In particolare, le grandezze che vengono usualmente misurate sono il modulo elastico E' e la temperatura di transizione vetrosa T_g , definita come la temperatura in cui il materiale manifesta un passaggio dallo stato rigido allo stato gommoso (Menard, 1999).

In Figura 2.4 si riporta un tipico grafico risultante da un'analisi DMTA eseguita su una resina simile a quelle analizzate in questo lavoro.

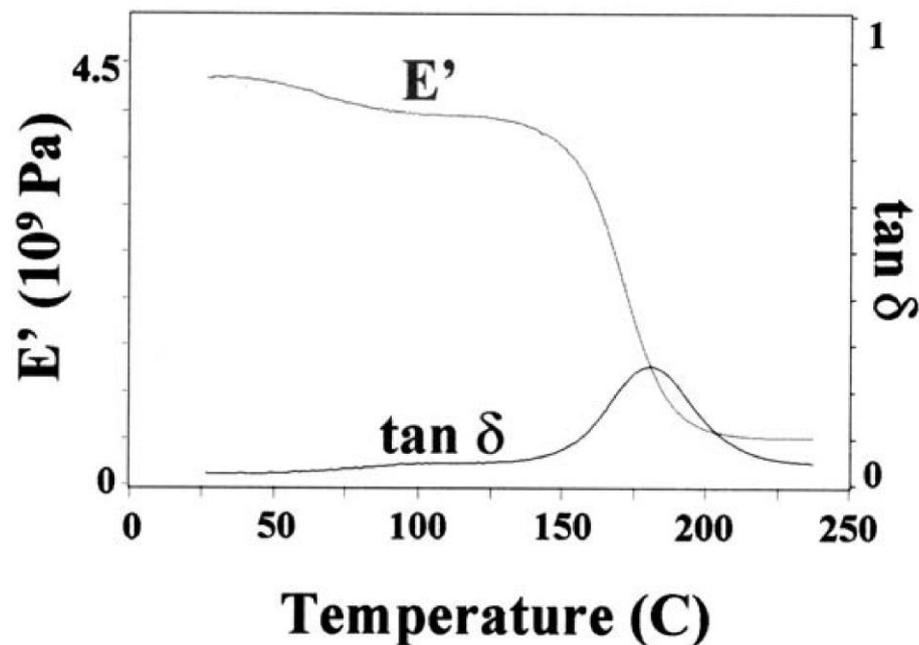


Figura 2.4 – Esempio di curve risultanti da un'analisi DMTA

Sono presenti due curve, che rappresentano rispettivamente come variano il modulo elastico E' e il parametro $\tan \delta$ in funzione della temperatura. Quest'ultimo parametro è definito:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad 2.8$$

essendo E'' il modulo di perdita (“*loss modulus*”) ed E' il modulo elastico (“*storage modulus*”).

Il parametro δ rappresenta lo sfasamento tra sforzo applicato e deformazione risultante quando è applicato su un polimero uno sforzo alternato.

Infatti, tali materiali a causa del loro comportamento viscoelastico manifestano una deformazione in ritardo rispetto all'istante in cui viene applicato il carico Figura 2.5 (Menard, 1999).

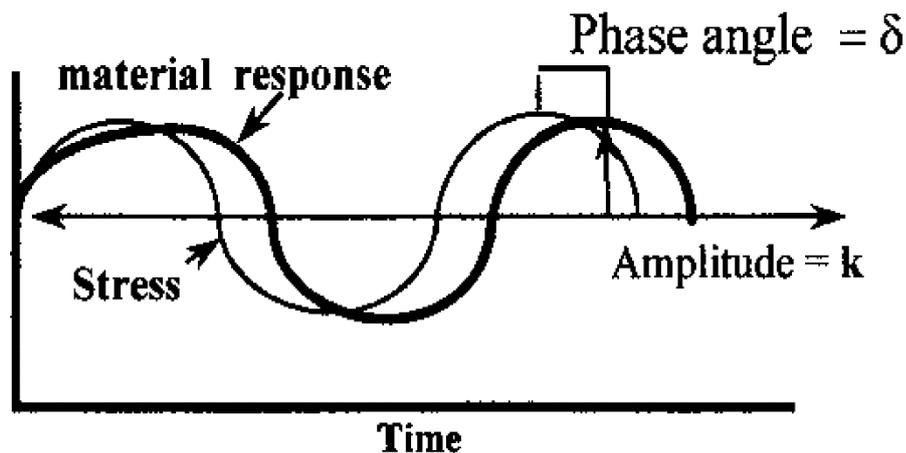


Figura 2.5 – Curve di carico e deformazione durante l'applicazione di uno sforzo alternato su un polimero

Matematicamente, quindi, se il carico segue una legge del tipo

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$$

la corrispondente deformazione vale

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta)$$

essendo σ ed ε rispettivamente le curve di carico e deformazione, σ_0 ed ε_0 le rispettive ampiezze, ω la pulsazione angolare, t il tempo e δ lo sfasamento.

In un materiale che manifesta tale comportamento, dall'analisi DMTA è possibile calcolare le seguenti grandezze:

- il modulo elastico E' , definito come:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$$

- il modulo di perdita E'' , definito come:

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

- il parametro $\tan \delta$, definito nella relazione 2.8.

Il parametro $\tan \delta$, chiamato anche coefficiente di smorzamento, rappresenta quindi un indicatore di come il materiale perde energia a causa del riordinamento molecolare e degli attriti interni (Menard, 1999).

Infatti, come si vede dalla Figura 2.4, superata una certa temperatura il materiale manifesta una caduta improvvisa del modulo elastico E' e nel contempo la curva di $\tan \delta$ rappresenta un massimo. La temperatura a cui corrisponde tale fenomeno è indicata come temperatura di transizione vetrosa del materiale, T_g , e rappresenta una temperatura critica, oltre la quale il materiale si degrada e perde le caratteristiche meccaniche iniziali.

La T_g inoltre fornisce indicazioni in merito alla densità di reticolazione delle catene polimeriche. Più è elevata tale temperatura, maggiore è la densità delle catene polimeriche, che risultano così meno mobili, conferendo al materiale una maggiore rigidità (Wiley, 2008).

In questa ricerca, l'analisi DMTA è stata eseguita sulla macchina DMTA V della Rheometric Scientific, caricando il provino di dimensioni 36x8x3 mm, a flessione in tre punti, impostando un incremento di temperatura di 10 °C/minuto, frequenza di 1,8 Hz ed allungamento di 0,02%.

Per lo scopo di questa ricerca è di interesse monitorare come varia la T_g durante il processo di invecchiamento del materiale. Quindi si è registrata dallo strumento la curva di $\tan \delta$ in funzione della temperatura. La temperatura corrispondente al picco della curva di $\tan \delta$ è stata assunta come temperatura di transizione vetrosa, T_g , del materiale (Alessi et al., 2007), (Alessi et al., 2011).

2.3.3 Analisi Fotoelastica

Le caratteristiche di trasparenza e birifrangenza dei materiali utilizzati hanno consentito di applicare la fotoelasticità a trasmissione per valutare lo stato di tensione igroscopica all'interno del materiale.

Come è noto (Ajovalasit, 2009), dalle tecniche fotoelastiche si possono ricavare due parametri:

- l'angolo θ , che rappresenta l'orientamento delle tensioni principali, tale parametro è chiamato *isoclina*;
- il parametro del ritardo δ , che rappresenta il luogo dei punti in cui è costante la differenza tra le tensioni principali $\sigma_1 - \sigma_2$. Il luogo dei punti in cui il ritardo δ relativo è costante costituisce l'*isocromatica*.

In particolare, il ritardo δ relativo e la differenza tra le tensioni principali $\sigma_1 - \sigma_2$ sono legati dalla relazione fondamentale della fotoelasticità:

$$\delta = \frac{Cd}{\lambda} (\sigma_1 - \sigma_2) \quad 2.9$$

in cui C e d rappresentano rispettivamente la costante fotoelastica e lo spessore del materiale, λ rappresenta la lunghezza d'onda della luce monocromatica utilizzata.

Per ritardo relativo, si intende il ritardo valutato alla lunghezza d'onda utilizzata.

Il ritardo assoluto equivale quindi a $\Delta = \delta \cdot \lambda$.

Gli strumenti ottici utilizzati per valutare i parametri θ e δ , sono rispettivamente, il polariscopio piano ed il polariscopio circolare, schematizzati rispettivamente in Figura 2.6 ed in Figura 2.7.

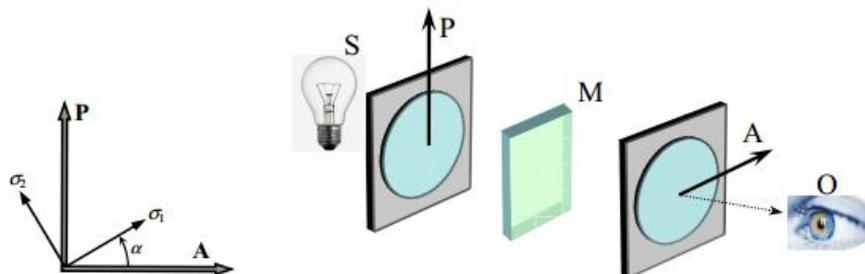


Figura 2.6 – Schema polariscopio piano

Lo schema del polariscopio piano, prevede l'utilizzo di due lenti polarizzatrici, denominate polarizzatore (P) ed analizzatore (A), all'interno delle quali è posto il modello fotoelastico (M) oggetto di analisi. A modello carico, risultano visibili sia le isocline sia le isocromatiche.

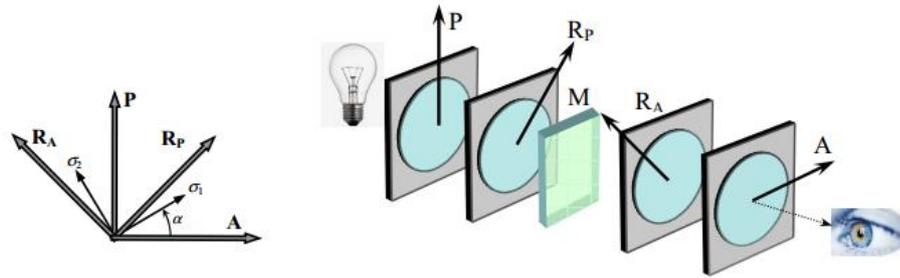


Figura 2.7 – Schema polariscopio circolare

Nel polariscopio circolare, si fa uso di due ulteriori lenti, chiamate *lastre quarto d'onda*, che permettono, a modello carico, di visualizzare solo le isocromatiche.

Esse sono disposte come indicato in Figura 2.7: R_A , rappresenta la lastra quarto d'onda dell'analizzatore, R_P la lastra quarto d'onda del polarizzatore.

In entrambi i casi, il segnale luminoso attraversa le lenti polarizzatrici, da qui il nome di Fotoelasticità a Trasmissione.

In particolare, i polariscopi descritti, sono detti a campo scuro o ad assi incrociati, proprio perché, tale configurazione, a modello scarico, non permette il passaggio della luce, e dall'analizzatore emerge un campo luminoso con lo sfondo scuro.

- **Tecniche fotoelastiche**

Per quanto riguarda il polariscopio piano ad assi incrociati (o a campo scuro) Figura 2.6, l'intensità luminosa emergente utilizzando una sorgente di luce monocromatica risulta:

$$I_i = I_f + I_0 \sin^2 2(\vartheta - \omega_i) \sin^2 \pi \delta \quad i = 1,2 \dots \quad 2.10$$

nella quale sono presenti quattro incognite I_f , θ , ω , δ che sono rispettivamente: intensità di fondo, orientamento della croce delle tensioni principali, angolo dell'analizzatore con l'asse di riferimento (di solito l'asse orizzontale) e ritardo. Di

interesse è l'incognita dell'isocline θ , pertanto si effettuano quattro acquisizioni, ruotando insieme polarizzatore ed analizzatore ai quattro angoli ω_i :

$$\omega_1 = 0^\circ, \omega_2 = 22,5^\circ, \omega_3 = 45^\circ \text{ e } \omega_4 = 67,5^\circ;$$

si ottengono quattro immagini per ciascun angolo ω_i , ed il parametro dell'isocline vale:

$$\vartheta = \frac{1}{4} \tan^{-1} \frac{I_4 - I_2}{I_3 - I_1} \quad 2.11$$

La relazione 2.10 si annulla nei punti in cui $\theta = \omega_i$ e in cui δ è un intero di valore $N=0,1,2,3\dots$ (N rappresenta l'ordine di frangia), per cui in un polariscopio piano è possibile notare sia le isocline di parametro $\theta = \omega_i$ sia le isocromatiche di ordine N . Utilizzando invece la luce bianca, è possibile eliminare l'indeterminazione in cui si ha $\sin^2 \pi \delta = 0$. Infatti, in questo caso, posizionando il provino in un polariscopio piano in luce bianca, l'intensità luminosa equivale a:

$$I_{i,j} = I_{f,j} + I_{w,j} \sin^2 2(\vartheta - \omega_i) \text{ con } i = 1,2 \dots \quad 2.12$$

essendo:

$$I_{w,j} = \frac{1}{\lambda_{j2} - \lambda_{j1}} \int_{\lambda_{j1}}^{\lambda_{j2}} F_j(\lambda) I_0(\lambda) \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta}{\lambda} \right) d\lambda \text{ con } j = r, g, b$$

avendo indicato con λ la lunghezza d'onda, con $F(\lambda)$ i filtri della telecamera, con Δ il ritardo assoluto e con θ l'angolo generico che la croce delle tensioni principali forma con l'asse orizzontale. L'indice $j = r, g, b$ indica le tre componenti di luce rossa (r), verde (g) e blu (b) che insieme producono la luce bianca Figura 2.8.

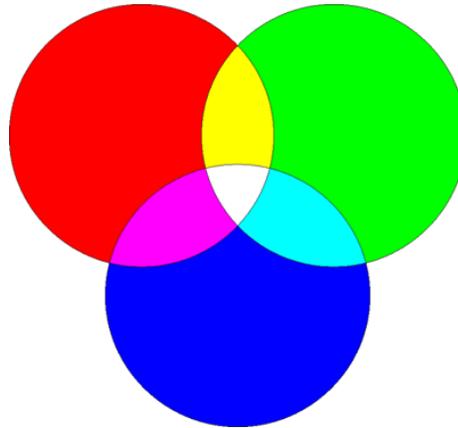


Figura 2.8 – Sintesi additiva dei tre colori rosso (r), verde (g) e blu (b)

Dalla relazione 2.12 quindi si acquisiscono quattro immagini corrispondenti ai medesimi angoli ω_i indicati precedentemente. Si effettua la media delle tre immagini acquisite ad ogni angolo ω_i :

$$I_i = I_r + I_g + I_b \quad i = 1,2,3,4$$

E si applica la relazione 2.11 per ricavare il parametro dell'isocлина θ .

Il metodo appena descritto per ricavare il parametro dell'isocлина θ è chiamato metodo a variazione di fase.

Il metodo a variazione di fase, può anche essere utilizzato per ricavare il parametro del ritardo δ . In questo caso quindi si fa uso del polariscopio circolare in luce monocromatica. L'intensità luminosa emergente vale (Ajovalasit, Petrucci and Scafidi, 2011), (Ajovalasit, Petrucci and Scafidi, 2014):

$$I_i = I_f + \frac{I_0}{2} [1 - \cos 2(\pi\delta - \beta_{A_i})] \quad \text{con } i = 1,2,3$$

essendo I_f l'intensità di fondo, I_0 l'intensità luminosa delle frange, δ il ritardo e β_A l'angolo dell'analizzatore con l'asse orizzontale.

Sono presenti tre incognite, quindi sono sufficienti 3 immagini per la calcolare il parametro del ritardo.

Effettuando quindi 3 acquisizioni rispettivamente agli angoli $\beta_{A1}=0^\circ$, $\beta_{A2}=45^\circ$ e $\beta_{A3}=90^\circ$, il parametro del ritardo δ risulta essere:

$$\delta = \frac{1}{2\pi} \tan^{-1} \frac{I_1 - 2I_2 + I_3}{I_3 - I_1} \quad 2.13$$

Dalla relazione 2.13 si ottiene il ritardo frazionario $-0,5 \leq \delta \leq 0,5$, applicando la procedura di eliminazione dei salti (“*unwrapping*”) è possibile ottenere il ritardo continuo.

Il metodo a variazione di fase descritto, chiamato anche *Tardy Phase Shifting Method* (TPSM), richiedendo l’acquisizione di tre immagini per poter essere applicato, non è di semplice attuazione quando si vuole automatizzare il processo di acquisizione.

A tale scopo è stato implementato il metodo di Fourier senza frange portanti che richiede una sola immagine dalla quale estrapolare il ritardo δ .

L’intensità luminosa emergente dal polariscopio circolare a campo scuro in luce monocromatica può essere scritta in questa forma:

$$I = I_0 - I_1 \cos 2\pi\delta + I_2$$

essendo I_0 l’intensità locale media, I_1 l’intensità locale relativa alle frange, I_2 è il rumore (disturbo ad elevata frequenza).

In genere i termini I_0 e I_2 sono rispettivamente a bassa e ad alta frequenza rispetto a I_1 ; di conseguenza il termine intermedio I_1 può essere isolato mediante un’operazione di filtraggio numerico che fornisce la cosiddetta componente in fase:

$$I_f = I_1 \cos 2\pi\delta \quad 2.14$$

da cui, mediante la trasformata di Hilbert, si determina la componente in quadratura:

$$I_q = I_1 \sin 2\pi\delta \quad 2.15$$

Quindi dalle relazioni 2.14 e 2.15 è possibile calcolare il parametro del ritardo δ :

$$\delta = \frac{1}{2\pi} \tan^{-1} \frac{I_q}{I_f} \quad 2.16$$

Dall’espressione 2.16 si ottiene il ritardo frazionario $-0,5 \leq \delta \leq 0,5$, applicando la procedura di eliminazione dei salti (“*unwrapping*”) è possibile ottenere il ritardo continuo.

Nel seguito si riassumono le tecniche fotoelastiche adottate:

- parametro isoclina θ valutato con il metodo a variazione di fase a quattro immagini, utilizzando la sorgente luminosa in luce bianca;

- parametro del ritardo δ valutato con il metodo a variazione di fase a tre immagini (TPSM), utilizzando la sorgente luminosa in luce monocromatica gialla (lunghezza d'onda $\lambda=589$ nm)
- parametro del ritardo δ valutato sia con il metodo a variazione di fase a 3 immagini sia con il metodo di Fourier senza frange portanti, utilizzando la sorgente luminosa in luce monocromatica led rossa (lunghezza d'onda $\lambda=644$ nm, vedi Appendice B – Caratterizzazione sorgente di luce LED RGB)

Ciascuna delle tecniche descritte sono state applicate con un preciso scopo:

1) Il parametro dell'isoclina, è stato valutato nei provini criccati, allo scopo di valutare l'orientamento delle tensioni principali lungo il percorso oggetto di analisi (Figura 2.11). Infatti, per poter applicare il TPSM è necessario conoscere il parametro dell'isoclina e che tale parametro si mantenga costante dal bordo all'apice della cricca, cioè il tratto in cui è stato analizzato il ritardo e quindi, le tensioni igroscopiche;

2) Il TPSM è stato applicato per la sua semplicità d'uso e la sua versatilità applicativa sia nei provini integri sia nei provini criccati. Nel metodo di Tardy, e più in generale nei metodi a variazione di fase, l'influenza del gradiente delle frange risulta trascurabile per gradienti fino a 0,1 ordini/pixel. Nella letteratura (Ajovalasit, 2009) è citata un'incertezza di 0,02-0,05 ordini di frangia per le isocromatiche e di 2° per le isocline.

Il metodo richiede la conoscenza indipendente dell'ordine di frangia in un punto al fine di identificare l'ordine di frangia. A tale scopo, è stata usata la luce bianca per identificare la frangia di ordine $N = 0$.

3) Il metodo di Fourier è stato applicato per poter monitorare in parallelo all'assorbimento le tensioni igroscopiche. Si è realizzata un'apposita vaschetta, da collocare all'interno del polariscopio Figura 2.9 ed il sistema di acquisizione è stato automatizzato, programmando lo scatto di una fotografia ogni ora di assorbimento.

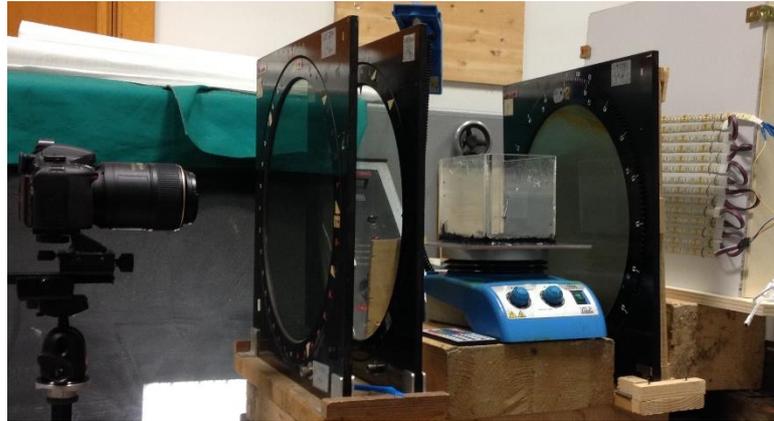


Figura 2.9 – Setup fotoelastico per il monitoraggio in continuo

La vaschetta è stata costruita utilizzando come base un vetro termoresistente, del tipo vetro per camini. In questo modo è stato possibile poggiare direttamente la base della vaschetta sulla piastra riscaldata.

Le pareti laterali della vaschetta sono state realizzate in Plexiglass, materiale che non altera il segnale fotoelastico. Sono state disposte in modo da risultare parallele alle lastre polarizzatrici del polariscopio, evitando un effetto di distorsione dell'immagine da acquisire.

Le pareti in Plexiglass sono state collegate alla base in vetro camino, utilizzando un silicone per alte temperature, garantendo stabilità termica della vaschetta e la tenuta dell'acqua.

Tutto il sistema, è stato ricoperto da una pellicola trasparente per trattenere il vapore acqueo e allo stesso tempo mantenere una temperatura del bagno termico omogenea.

Per quanto riguarda l'applicazione del metodo di Fourier, non è stato possibile applicarlo sui provini integri, poiché il gradiente delle frange fotoelastiche, in particolar modo al centro del provino, è risultato non adeguato per poter applicare tale metodo senza l'ausilio delle frange portanti. Pertanto, nel caso dei provini integri è stato usato solo il metodo a variazione di fase a 3 immagini impiegando la sorgente luminosa rossa.

Invece nel caso dei provini criccati essendo la successione delle frange fotoelastiche molto più fitta lungo tutto il percorso di analisi dal bordo all'apice della cricca, è

stato possibile applicare il metodo di Fourier senza frange portanti, potendo così monitorare in continuo lo stato di tensione igroscopica.

- **Procedure di acquisizione**

I provini quindi, ad intervalli regolari, più fitti all'inizio delle fasi di assorbimento e desorbimento, sono stati estratti dall'ambiente di condizionamento, solo il tempo necessario per essere posizionati all'interno del polariscopio piano o circolare, ed essere fotografati.

In tutti i casi di invecchiamento, il parametro del ritardo è stato calcolato lungo l'asse verticale passante per il centro del provino, che è anche asse di simmetria sia per i provini integri che per quelli criccati. Quindi, con riferimento alla Figura 2.10, nei provini integri, l'analisi fotoelastica è stata eseguita dal bordo $y/W=0$ al centro del provino $y/W=0,5$ essendo W l'intera larghezza del provino e y l'ordinata; invece, nei provini criccati dal bordo $y/(W-a)=0$ all'apice della cricca $y/(W-a)=1$, avendo indicato con a la lunghezza della cricca (Figura 2.11).

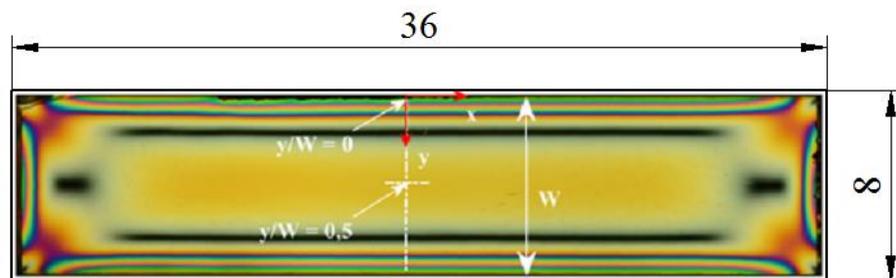


Figura 2.10 – Immagine al polariscopio circolare a campo scuro: isocromatiche in un provino integro di DGEBA dovute all'assorbimento di acqua

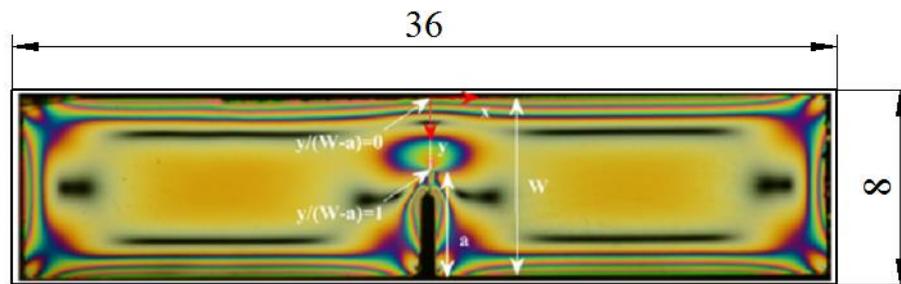


Figura 2.11 – Immagine al polariscopio circolare a campo scuro: isocromatiche in un provino criccato di DGEBA_t dovute all'assorbimento di acqua

In particolare, la Figura 2.10 e la Figura 2.11 mostrano rispettivamente le immagini di un provino integro e di uno criccato di resina DGEBA_t acquisite durante la fase di assorbimento.

Per quanto riguarda l'acquisizione in continuo il setup sperimentale è stato configurato in modo da poter inserire all'interno del polariscopio anziché il singolo provino, l'intero bagno termico, con all'interno i quattro provini integri e criccati di resina DGEBA e DGEBA_t (Figura 2.9).

I quattro provini sono stati posizionati l'uno sopra l'altro, avendo cura che tutti e quattro fossero liberi di assorbire acqua. In Figura 2.12 si può visualizzare un'immagine fotoelastica scattata durante l'assorbimento in continuo, nella quale dall'alto verso il basso si ha un provino integro ed uno criccato di DGEBA_t ed un provino integro ed un provino criccato di DGEBA_t.

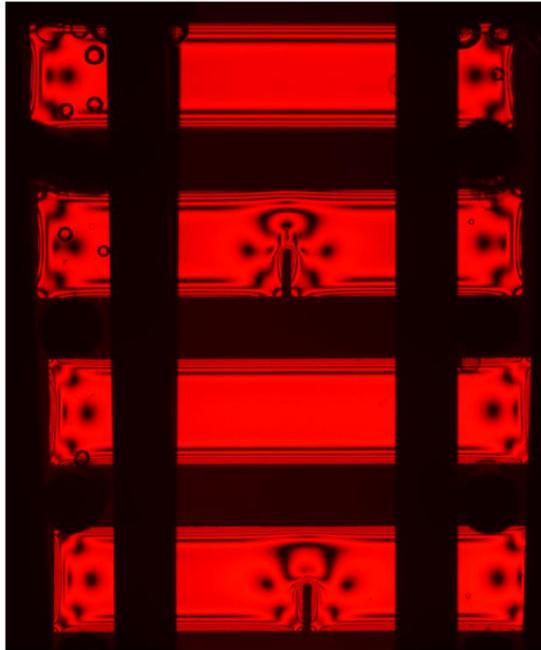


Figura 2.12 – Disposizione dei provini durante l'assorbimento in continuo, immagine acquisita al polariscopio circolare a campo scuro

- **Tensioni igroscopiche**

Per quanto riguarda il segno della tensione igroscopica, bisogna prima identificare se si è nella fase di assorbimento o nella fase di desorbimento, in quanto i fenomeni sono opposti ed opposte saranno quindi le considerazioni sul segno della tensione. Prendendo ad esempio il caso dell'assorbimento Figura 2.13, nelle prime fasi del processo la parte più esterna del materiale tenderà a rigonfiarsi, invece la parte più interna non ancora interessata dall'acqua tenderà a rimanere inalterata. Di conseguenza, la parte interna si comporta come un vincolo nei confronti della parte più esterna, pertanto nasce uno stato di tensione auto-equilibrato, di compressione all'esterno e vicino al bordo del provino, e di trazione all'interno e al centro del provino.

Con il procedere dell'assorbimento fino alla saturazione, lo stato di tensione tende a rilassarsi. L'opposto accade nella fase di desorbimento: inizialmente la parte più esterna e vicino al bordo del materiale tende a desorbire più acqua, e quindi tenderebbe a comprimersi di più di quanto faccia la parte più interna e centrale del

materiale. In questo caso quindi, si ha una tensione di trazione all'esterno e vicino ai bordi auto-equilibrata da una tensione di compressione all'interno e al centro del provino.

Le regioni soggette a trazione risultano essere le più pericolose, soprattutto quando nel materiale è presente un difetto. Infatti tali tensioni tendono ad aprire l'apice della cricca, come si vedrà meglio nel paragrafo che descrive i risultati fotoelastici. Facendo riferimento alla Figura 2.13, i risultati relativi alle tensioni igroscopiche saranno presentati in termini di tensioni cartesiane σ_x - σ_y .

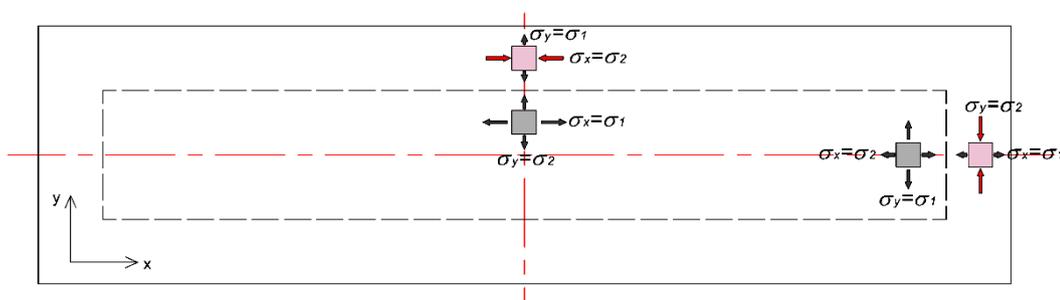


Figura 2.13 – Schema esemplificativo dello stato di tensione che si verifica all'interno del materiale durante la fase iniziale dell'assorbimento

- Taratura fotoelastica

È stata eseguita la taratura fotoelastica a flessione dei materiali analizzati per poter valutare la costante fotoelastica di ciascun materiale, e ricavare quindi le tensioni igroscopiche tramite l'equazione fondamentale della fotoelasticità, scritta nel seguente modo in termini di tensioni cartesiane:

$$\sigma_x - \sigma_y = \frac{\delta\lambda}{Cd} \quad 2.17$$

in cui, σ_x e σ_y sono le tensioni cartesiane igroscopiche, δ il ritardo relativo valutato tramite le tecniche fotoelastiche descritte in precedenza, λ la lunghezza d'onda della luce utilizzata, C la costante fotoelastica del materiale e d lo spessore del provino. Dallo stesso pannello di resina, per ciascun materiale, sono stati ricavati sia i provini di dimensione nominale 36x8x3 mm, sia i provini per la taratura fotoelastica, di dimensione nominale 90x14x3 mm. Quest'ultimi sono stati posizionati su una

macchina di prova elettro-meccanica, Instron 3367, e sono stati caricati a flessione a 4 punti.

L'operazione di taratura è stata effettuata sia con sorgente monocromatica gialla, sia con sorgente monocromatica rossa, per tenere conto della dispersione della birifrangenza a seconda della lunghezza d'onda utilizzata.

Nella Tabella 2.2 sono riportati i valori di costante fotoelastica per ciascun materiale valutate in luce gialla e in luce rossa nelle condizioni iniziali prima di iniziare i processi di invecchiamento.

Tabella 2.2 – Valori di costante fotoelastica dei materiali analizzati

Materiale	Costante fotoelastica in luce gialla $\lambda = 589 \text{ nm}$ [TPa ⁻¹]	Costante fotoelastica in luce rossa $\lambda = 644 \text{ nm}$ [TPa ⁻¹]
DGEBA _t	65,3	67,8
DGEBF _t	73,4	80,3
DGEBF _{firr}	49,9	
DGEBF _{firr-pc}	55,6	
M-SX10	27,7	

Anche i provini di taratura hanno subito un processo di invecchiamento, sia a 50 °C sia a 80 °C al fine di rilevare possibili variazioni della costante fotoelastica dovute all'assorbimento di acqua. L'operazione di taratura è stata ripetuta pertanto sia nella condizione di provino saturo a 50 °C e 80 °C, sia nella condizione di materiale desorbito dopo l'assorbimento ad 80 °C. In tutti i casi si è rilevata una variazione della costante fotoelastica trascurabile, suggerendo che l'invecchiamento idro-termico non influenza significativamente tale proprietà.

2.3.4 Prove di Tenacità alla Frattura

Durante il processo di invecchiamento idro-termico è stata valutata la tenacità alla frattura in Modo I di ciascun materiale analizzato, secondo la norma (ASTM-D5045-96, 1996). La cricca è stata realizzata in due fasi: prima è stato eseguito un intaglio iniziale realizzato tramite il seghetto a nastro, con una lama di spessore 0,3 mm; successivamente, è stato realizzato un fronte di cricca naturale battendo un rasoio sulla radice dell'intaglio precedentemente creato nella prima fase (tecnica “razor tapping”) (Figura 2.14).

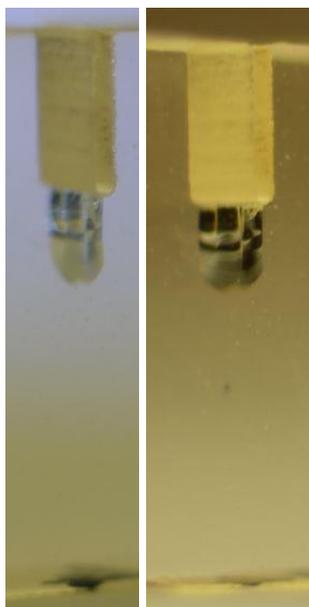


Figura 2.14 – Esempi di cricche realizzate sui provini di materiale resina DGEBA

La trasparenza del materiale ha permesso un controllo visivo sulla realizzazione della cricca, ottenendo una lunghezza ottimale che è risultata essere all'interno dell'intervallo previsto della norma, $0,45 < a/W < 0,55$, avendo indicato con a la lunghezza della cricca e con W la larghezza totale del provino.

La lunghezza della cricca è risultata, inoltre, almeno due volte più lunga della larghezza dell'intaglio.

Le condizioni di prova rispettano i criteri di verifica previsti dalla norma, realizzando quindi uno stato piano di deformazione.

È stato effettuato il test di tenacità alla frattura, caricando il provino a flessione a tre punti, sulla macchina Instron 3367 con una cella di carico da 1 kN, operando in controllo di spostamento. Il corretto posizionamento del provino è stato garantito grazie all'uso di un polariscopio circolare. Una volta caricato il provino, si è assicurato che il sistema di frange isocromatiche fosse simmetrico rispetto all'asse trasversale del provino passante per la cricca.

In Figura 2.15 si riportano le immagini fotoelastiche acquisite in luce bianca che ritraggono le evoluzioni delle isocromatiche durante una prova di tenacità alla frattura su un provino SENB di DGEBA_t invecchiato in acqua ad 80 °C.

In particolare, prima della prova (1), il provino presenta uno stato di tensione igroscopico dovuto all'assorbimento di acqua. Durante la prova (2-5), nascono le isocromatiche dovute al carico crescente imposto dall'abbassamento del punzone della macchina. Sono osservabili le tipiche frange fotoelastiche a fagiolo che nascono all'apice della cricca. L'osservazione fotoelastica ha permesso di posizionare il provino nel modo ideale affinché tali frange siano simmetriche rispetto all'asse passante per la cricca. Infine, terminata la prova (6), si ripresentano le frange isocromatiche dovute alle sole tensioni igroscopiche.

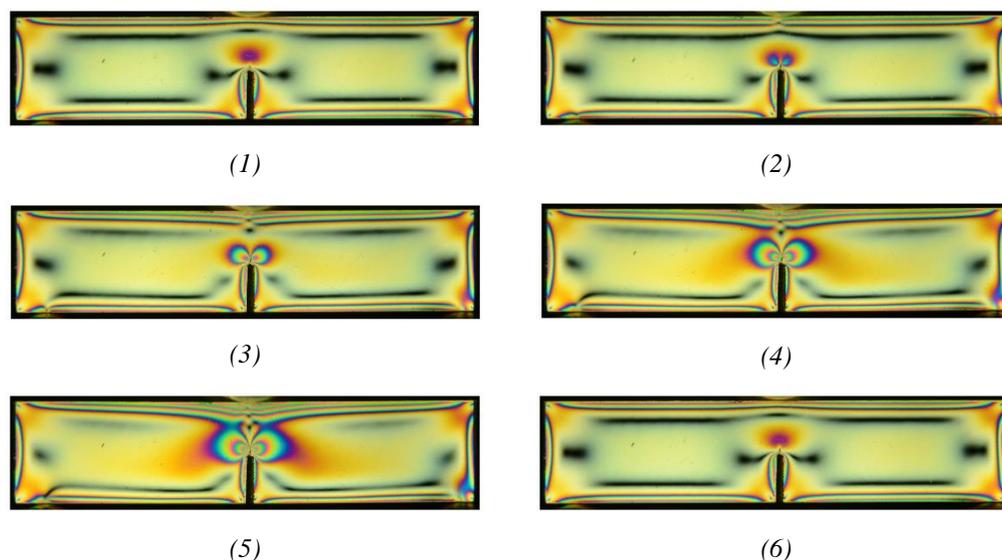


Figura 2.15 – Evoluzione delle frange fotoelastiche (1-6) durante una prova di tenacità alla frattura in un provino SENB di DGEBA_t invecchiato 48 ore in acqua ad 80 °C

Il valore di tenacità alla frattura K_{Ic} è stato calcolato secondo la procedura descritta in (ASTM-D5045-96, 1996), che richiede il carico critico a rottura misurato dalla curva sperimentale Carico-Spostamento.

I provini delle resine DGEBA_t e DGEBF_t, invecchiati ad 80 °C, sottoposti alle prove di tenacità alla frattura sono stati suddivisi in due gruppi, a seconda che la cricca sia stata realizzata prima o dopo di iniziare l'invecchiamento idro-termico.

In particolare, nel seguito, con la dicitura “provini pre-criccati”, si intendono i provini delle resine DGEBA_t e DGEBF_t che sono stati invecchiati in acqua e desorbiti con la cricca realizzata prima di iniziare l'invecchiamento; con la dicitura “post-criccati”, si intendono i provini che sono stati invecchiati in acqua e desorbiti integri, e la cricca è stata realizzata dopo l'estrazione dall'ambiente di condizionamento ed appena prima di eseguire il test di tenacità alla frattura.

In questo modo, nel primo caso si è potuto analizzare lo stato tensionale igroscopico in prossimità dell'apice della cricca, e come tale stato di tensione può influenzare la tenacità alla frattura. Nel secondo caso, invece, si è analizzato l'effetto di plasticizzazione dovuto all'assorbimento e desorbimento di acqua.

2.3.5 Correlazione delle Immagini Digitali

Tramite la correlazione delle immagini digitali è stato possibile calcolare il coefficiente di espansione igroscopica β definito come il rapporto tra deformazione igroscopica ε e variazione di concentrazione ΔC della sostanza diffusiva:

$$\beta = \frac{\varepsilon}{\Delta C}$$

Nell'ambito di questa ricerca, si è portato avanti uno studio di fattibilità di tale tecnica, applicandola su un provino di resina DGEBA_t.

Soltanto la porzione centrale della superficie laterale del provino è stata preparata per applicare la tecnica di correlazione delle immagini digitali (DIC).

Solitamente, la tecnica DIC si applica ad immagini acquisite fotografando frontalmente superfici verniciate prima di bianco, sulle quali viene spruzzata la

vernice nera realizzando il caratteristico campo di punti neri su fondo chiaro (effetto speckle) (Ajovalasit, 2009).

Nell'ambito di questa ricerca, si è sfruttata la trasparenza dei materiali e la retroilluminazione. In particolare, la superficie oggetto di analisi non è stata verniciata di bianco, minimizzando così il processo di assorbimento da parte della superficie oggetto di misura. Tramite aerografo e vernice nera è stato realizzato il campo di punti neri, e l'effetto speckle necessario per applicare la tecnica DIC è stato realizzato illuminando dal retro il provino, fotografandolo frontalmente.

In Figura 2.16 è riportata l'immagine del provino con l'effetto speckle realizzato. Il contrasto ottenuto ha permesso di applicare la tecnica DIC.

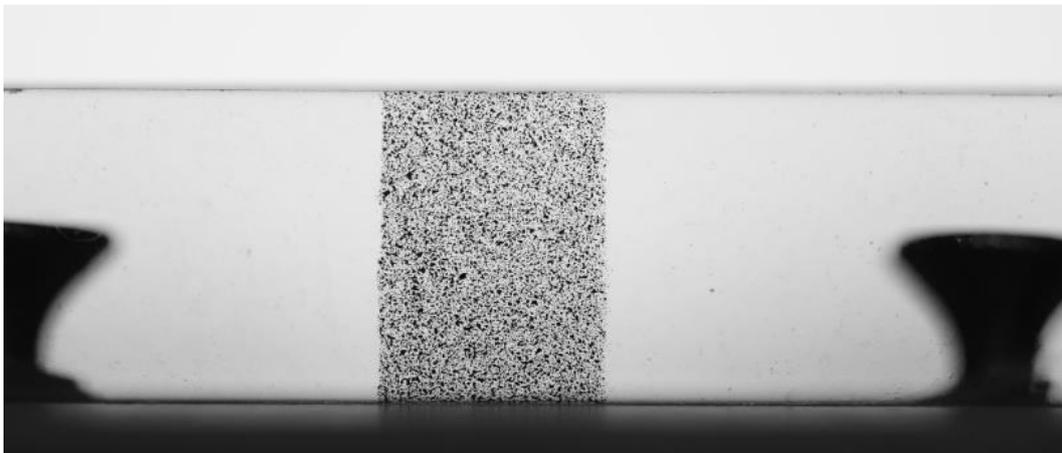


Figura 2.16 – Speckle realizzato su provino di DGEBA

Il provino di resina DGEBA così realizzato, è stato immerso in un bagno termico ad 80 °C. Ad intervalli regolari, il provino è stato estratto dal bagno termico e posizionato su un piano dotato di riferimenti, al fine di fotografare la regione di interesse, mantenendo inalterati i parametri fotografici di tempo di scatto, lunghezza focale e ingrandimento. Le immagini sono state acquisite in bianco e nero tramite la fotocamera reflex Nikon D5100.

2.3.6 Pianificazione ed esecuzione delle prove sperimentali

L'analisi gravimetrica, l'analisi fotoelastica e l'analisi DIC sono state effettuate durante l'intero processo di invecchiamento, estraendo i provini ad intervalli regolari dall'ambiente di invecchiamento e posizionandoli sul luogo della prova. Gli intervalli di tempo tra un'acquisizione e la successiva sono stati più fitti e frequenti durante le prime 72 ore dei processi di assorbimento e desorbimento.

Infatti, come si vedrà nel seguito e come è schematizzato in Figura 2.17, in questa fase si verifica una rapida variazione della massa e delle tensioni igroscopiche.

Il tempo necessario ad eseguire tali prove è risultato essere ininfluenza sui processi di assorbimento e desorbimento.

L'analisi DMTA e i test di tenacità alla frattura sono stati eseguiti in quattro istanti del processo di invecchiamento:

- 1) condizione di provino asciutto, dopo la post-cura, prima del processo di invecchiamento, cioè la condizione iniziale di riferimento del materiale non invecchiato (C.I.);
- 2) condizione transitoria del processo di assorbimento, corrispondenti all'intorno di tempo in cui si verifica il massimo stato di tensione igroscopica nel provino (C.T.I.);
- 3) condizione di provino saturo, al termine del processo di assorbimento (C.S.);
- 4) condizione di provino desorbito, al termine del processo di desorbimento (C.D.).

La Tabella 2.3 riassume le tecniche sperimentali implementate e quando sono state effettuate durante i processi di invecchiamento.

Tabella 2.3 – Piano delle tecniche sperimentali implementate

Prove Sperimentali	Fasi in cui sono state effettuate			
A. Gravimetrica	Durante l'intero processo di invecchiamento			
A. Fotoelastica				
DIC				
DMTA	C.I.	C.T.I.	C.S.	C.D.
Tenacità alla Frattura	C.I.	C.T.I.	C.S.	C.D.

La Figura 2.17 schematizza un processo di invecchiamento tipico di quello osservato nei sistemi analizzati. In ordinata è indicato l'incremento di massa normalizzato definito nella relazione 2.3 e in ascissa il tempo. Sono evidenziate le curve di assorbimento e desorbimento e i punti rappresentativi delle condizioni di invecchiamento in cui sono state eseguite le prove sperimentali descritte.

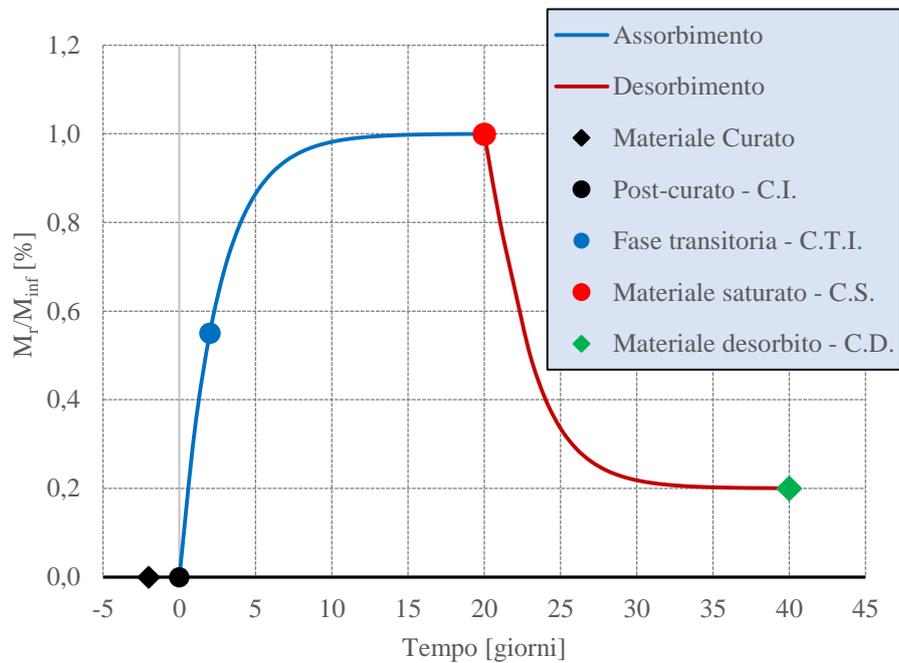


Figura 2.17 – Schema grafico delle curve di assorbimento e desorbimento

3 – Risultati: provini integri

Prima dell'invecchiamento idro-termico, nelle condizioni iniziali di materiale asciutto e completamente scarico di tensioni, sono state valutate la temperatura di transizione vetrosa T_g e la tenacità alla frattura K_{Ic} dei materiali analizzati.

I valori ottenuti sono riportati in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 – Proprietà dei materiali analizzati nelle condizioni iniziali prima dell'invecchiamento idro-termico

Materiale	T_g [°C]	K_{Ic} [MPa* \sqrt{m}]
DGEBA _t	226	0,57
DGEBF _t	202	0,64
DGEBF _f	112-146	
DGEBF _f -pc	152	
M-SX10	90	0,68

Fra tutti i sistemi analizzati, il DGEBA_t risulta essere il materiale con la più alta temperatura di transizione vetrosa, ed il più fragile. La resina M-SX10 ha proprietà completamente opposte, risultando fra tutte quella con la minore T_g e la più alta tenacità alla frattura.

Il sistema epossidico DGEBF_f presenta due valori di T_g poiché dall'analisi DMTA eseguita nelle condizioni iniziali, sono stati osservati due picchi della curva di $\tan\delta$. Ciò indica che non si è ottenuta una cura completa del materiale e che quindi la sua densità di reticolazione non è uniforme (ulteriori dettagli sono riportati nel paragrafo 3.2 Temperatura di transizione vetrosa).

Di seguito si presenteranno i risultati ottenuti da ciascuna tecnica sperimentale descritta nel paragrafo precedente. Inoltre tali risultati saranno correlati tra loro fornendo un quadro più completo a proposito dell'influenza dell'invecchiamento idro-termico sulle caratteristiche fisiche e meccaniche di ciascun materiale analizzato.

3.1 Risultati gravimetrici

Le curve di assorbimento e desorbimento sono riportate indicando in ordinata la variazione di massa in percentuale M_r , che per definizione (vedi relazione 2.1) darà un'indicazione sulla quantità di acqua assorbita, e in ascissa il tempo in ore.

In Figura 3.1 è riportata la curva di assorbimento per i materiali che sono stati immersi nel bagno termico a 50 °C, il DGEBA_t, il DGEBF_t e il M-SX10.

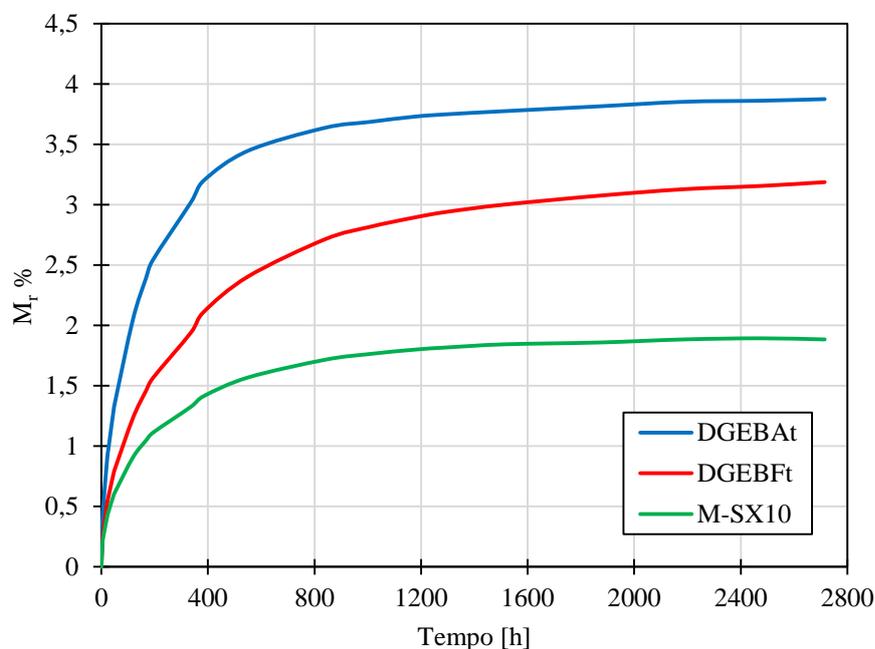


Figura 3.1 – Assorbimento a 50 °C, curva gravimetrica di DGEBA_t, DGEBF_t e M-SX10

Si può osservare come la resina M-SX10 assorba molta meno acqua rispetto agli altri due sistemi epossidici, raggiungendo un valore di incremento di massa a saturazione di poco inferiore al 2%.

In Tabella 3.2 si riportano i valori di diffusività ottenuti tramite la relazione 2.4:

Tabella 3.2 – Valori di diffusività dei materiali in acqua a 50 °C

Materiale	Diffusività [cm ² /s]
DGEBA _t	9,26*10 ⁻⁹
DGEBF _t	5,81*10 ⁻⁹
M-SX10	1,40*10 ⁻⁸

Sia le curve gravimetriche, sia i valori di diffusività risultano essere molto diversi per ciascun materiale. La differenza riscontrata nelle analisi gravimetriche si può giustificare con il valore di temperatura di transizione vetrosa di ciascun materiale. Infatti una maggiore T_g , a cui corrisponde una maggiore densità di reticolazione e quindi una minore mobilità delle catene polimeriche, determina, secondo alcuni autori un sistema meno compatto, favorendo l'assorbimento di acqua (Alessi et al., 2015), (Starkova et al., 2013), (Starkova et al., 2013), (Jackson et al., 2011).

In Figura 3.2 e Figura 3.3, rispettivamente per DGEBA_t e DGEBF_t, si confrontano le curve gravimetriche ottenute dal processo di assorbimento a 50 °C con quelle ottenute dagli altri due processi di assorbimento ad 80 °C e 90 °C.

Dal confronto, si nota come i due sistemi abbiano un comportamento completamente diverso. Infatti per il DGEBA_t non si verifica come per il DGEBF_t un aumento di massa percentuale a saturazione all'aumentare della temperatura di assorbimento. In generale, comunque, il DGEBA_t assorbe più acqua rispetto al DGEBF_t in tutte le condizioni di assorbimento. Ciò può correlarsi con la temperatura di transizione vetrosa di ciascun materiale. Infatti, il materiale DGEBF_t avendo una T_g inferiore, risulta essere più compatto del materiale DGEBA_t, essendo quest'ultimo un sistema più rigido avendo una T_g più elevata.

Un'altra caratteristica osservata è l'incrocio tra le curve gravimetriche a 50 °C e 80 °C e un valore di massa a saturazione superiore alla temperatura più bassa per il materiale DGEBA_t. Un comportamento simile è anche riportato in (Li et al., 2009) per un materiale DGEBA-DDS simile a quello qui analizzato. Come dimostrato da (Merdas et al., 2002) e menzionato in (Li et al., 2009) la mancanza di correlazione tra il contenuto di acqua a saturazione e la temperatura di assorbimento è un fenomeno che potrebbe verificarsi quando il meccanismo di diffusione interagisce

con sistemi epossidici con una polarità media, come le resine analizzate in questo lavoro.

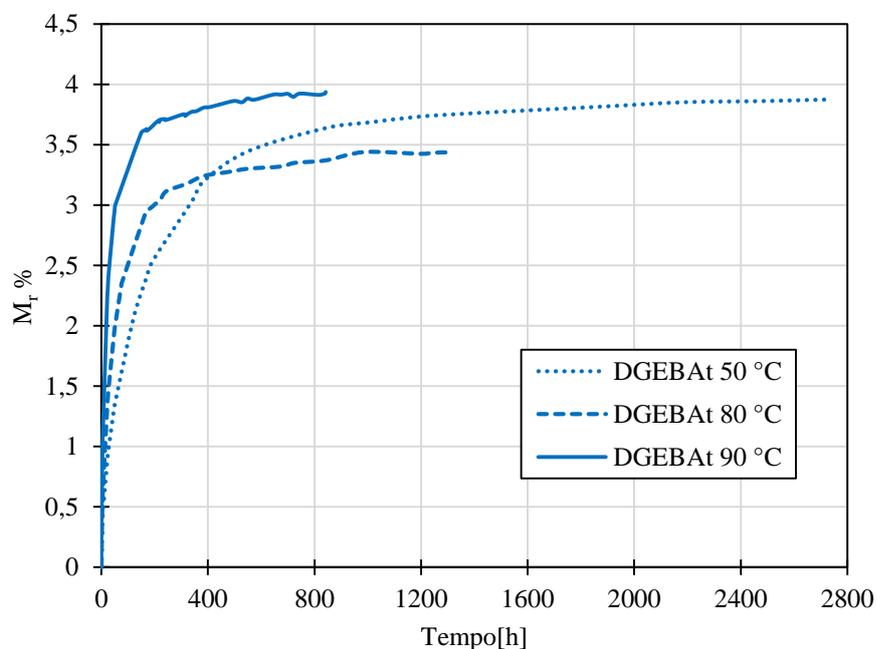


Figura 3.2 – Confronto curve gravimetriche a 50 °C, 80 °C e 90 °C di DGEBA

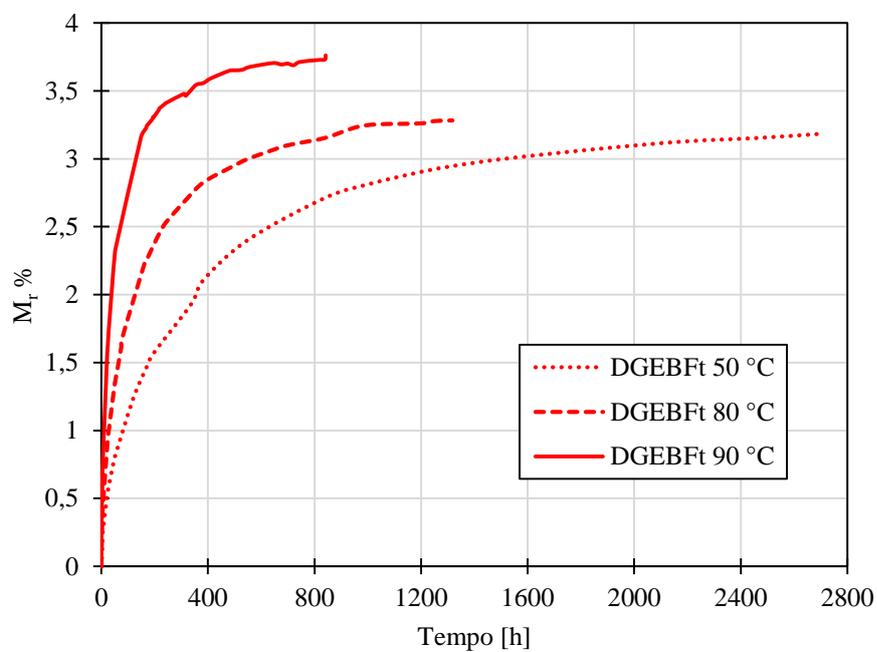


Figura 3.3 – Confronto curve gravimetriche a 50 °C, 80 °C e 90 °C di DGEBFt

In Figura 3.4 si riportano le curve gravimetriche dei materiali invecchiati ad 80 °C, il DGEBA_t, il DGEBF_t, il DGEBF_f e il DGEBF_f-pc.

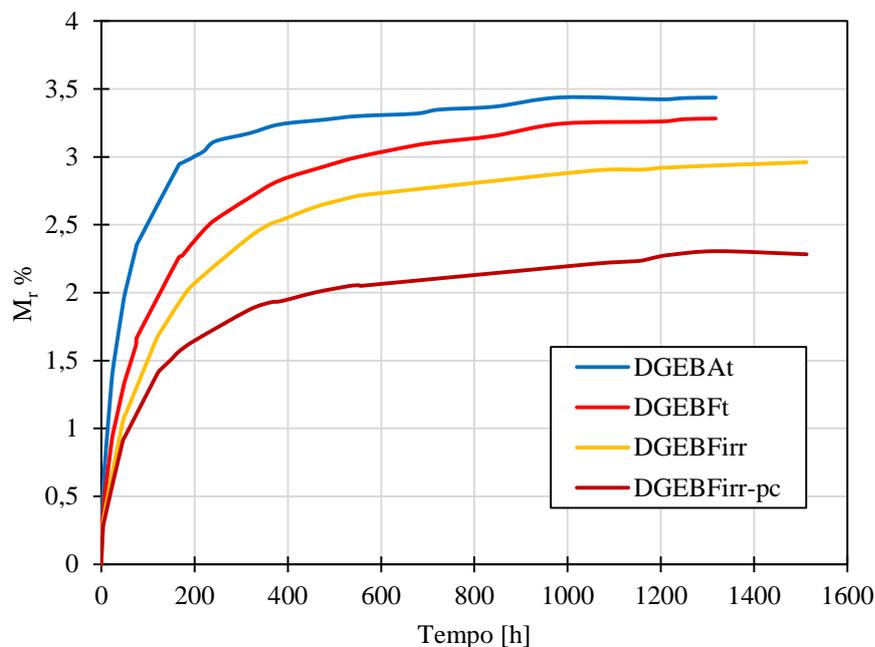


Figura 3.4 – Assorbimento ad 80 °C: curve gravimetriche di DGEBA_t, DGEBF_t, DGEBF_f e DGEBF_f-pc

Confrontando le curve gravimetriche si può osservare che il DGEBA_t assorba più acqua di tutti gli altri materiali, come già osservato precedentemente. Invece, confrontando i soli sistemi con monomero base DGEBF si osserva che il sistema curato termicamente, DGEBF_t, assorba più acqua sia di DGEBF_f sia di DGEBF_f-pc. Anche in questo caso, facendo riferimento ai valori di T_g si ripete lo stesso fenomeno osservato nei sistemi termici precedentemente analizzati.

Infatti, i sistemi curati tramite radiazioni avendo un T_g più bassa rispetto a DGEBF_t posseggono catene polimeriche più mobili, che, compattandosi, impediscono la quantità di acqua assorbita.

Per quanto riguarda invece il confronto tra DGEBF_f e DGEBF_f-pc non si osserva una minore quantità di acqua assorbita dal sistema DGEBF_f che possiede una minore T_g . In questo caso occorre richiamare quanto sarà discusso nel paragrafo dell'analisi DMTA. Infatti, in condizioni iniziali, a differenza della resina

DGEBFirr-pc, la resina DGEBFirr presenta due picchi della curva di $\tan \delta$ indicando una densità di reticolazione della resina non uniforme dovuta al ciclo di cura avvenuto solo tramite radiazioni. La diversa densità di reticolazione all'interno del materiale quindi può essere il motivo di una diversa cinetica di assorbimento riscontrata.

Per quanto riguarda il processo di desorbimento dapprima si confrontano le curve gravimetriche ottenute dai provini di DGEBA_t e DGEBF_t che hanno precedentemente subito il processo di assorbimento in acqua a 80 °C e 90 °C. In Figura 3.5 si riportano solo i tratti iniziali di tali curve per evidenziare ciò che accade nelle prime fasi di questo processo.

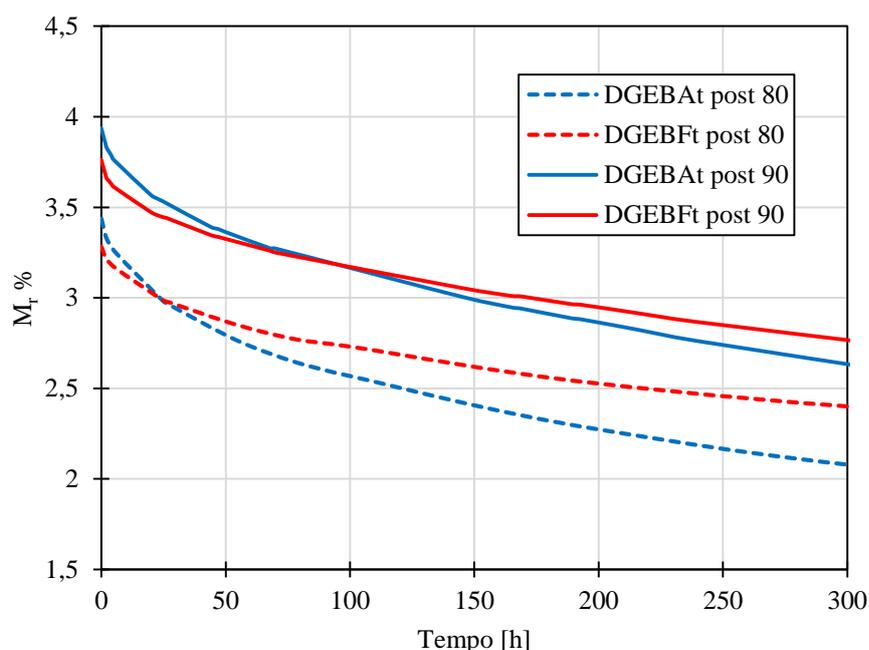


Figura 3.5 – Curve gravimetriche di desorbimento: confronto tra i materiali DGEBA_t e DGEBF_t precedentemente invecchiati in acqua ad 80 °C e 90 °C

Si può osservare che le curve di desorbimento di ciascun materiale hanno il medesimo andamento risultando quasi parallele, sebbene partano da un valore iniziale di massa a saturazione differente. Tale comportamento suggerisce che per i materiali in esame, il processo di assorbimento a diverse temperature che comporta

una diversa quantità di acqua assorbita, non influisce in termini di cinetica sul processo di desorbimento.

Inoltre in entrambi i processi di desorbimento avvenuti dopo gli assorbimenti alle temperature 80 °C e 90 °C, si ha un incrocio tra le curve gravimetriche di DGEBA_t e DGEBF_t, dovuto al valore di diffusività maggiore per il DGEBA_t (vedi Tabella 3.3).

In Figura 3.6 sono riportate le curve gravimetriche ottenute nella fase di desorbimento, per i sistemi DGEBA_t, DGEBF_t, DGEBF_{irr} e DGEBF_{irr-pc} che sono stati prima invecchiati in acqua ad 80 °C.

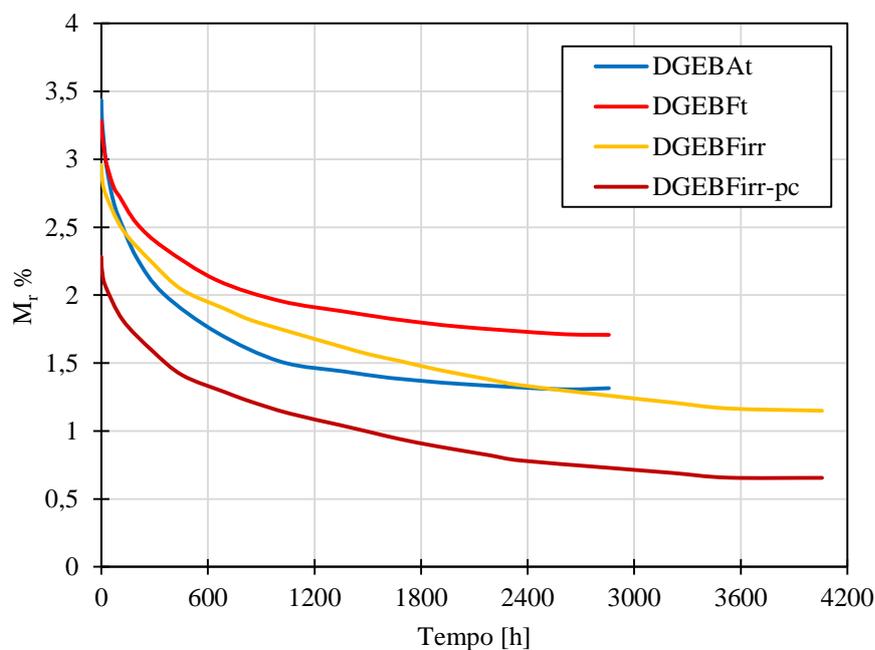


Figura 3.6 – Confronto curve gravimetriche di desorbimento dei sistemi DGEBA_t, DGEBF_t, DGEBF_{irr} e DGEBF_{irr-pc}

Innanzitutto dalla Figura 3.6 è evidente la grande differenza tra i sistemi termici ed irradiati affinché sia raggiunto lo stato di fine desorbimento in cui non vengono più rilevate significative variazioni di massa. In particolare, i sistemi epossidici DGEBF_{irr} e DGEBF_{irr-pc} raggiungono lo stato di materiale desorbito dopo 4000 ore circa contro le quasi 3000 ore di DGEBA_t e DGEBF_t.

In tutti e 4 i sistemi comunque al termine del desorbimento è presente una quantità di acqua residua, superiore in DGEBA_t.

Infatti, l'acqua assorbita può esistere sotto due diverse forme, “*free water*” e “*bonded water*” di tipo I e di tipo II. La “*free water*” e la “*bonded water*” di tipo I richiedono una minore quantità di energia per essere rimosse, ed a tale scopo, è sufficiente un desorbimento a temperatura ambiente in ambiente asciutto privo di umidità. Invece la “*bonded water*” di tipo II richiede un'energia superiore per essere eliminata, pertanto sarebbe necessario condurre il desorbimento in un ambiente asciutto secco ad elevata temperatura (Zhou and Lucas, 1999).

In questo lavoro, essendo le condizioni di desorbimento avvenute a temperature ambiente si presume che l'acqua desorbita sia principalmente la “*free water*” e la “*bonded water*” di tipo I e che la quantità di acqua residua rilevata al termine del desorbimento sia quindi la “*bonded water*” di tipo II.

Per i sistemi irradiati avendo trovato quindi una bassa percentuale di acqua residua al termine del desorbimento, è presumibile supporre che la maggior parte di acqua assorbita e desorbita sia del tipo “*free water*” e “*bonded water*” di tipo I.

In Tabella 3.3 sono riportati i valori di diffusività sia in assorbimento sia in desorbimento calcolati tramite la relazione 2.4.

Si può vedere in particolare come i sistemi DGEBF_fir e DGEBF_fir-pc presentano una diffusività in assorbimento ad 80 °C simile a quella del DGEBA_t. Ciononostante i valori acqua assorbita sono molto diversi come mostrato precedentemente, indicando che in condizione di materiale vergine, all'inizio dell'assorbimento i sistemi si comportano in modo simile; una volta innescato il meccanismo di diffusione, l'influenza della diversa T_g diventa preponderante, giustificando così la diversa quantità di acqua a saturazione e desorbita rilevata Figura 3.4 e Figura 3.6.

Per quanto riguarda invece i sistemi DGEBA_t e DGEBF_t i valori di diffusività in desorbimento sono simili sia che il materiale abbia subito un processo di assorbimento a 80 °C sia a 90 °C.

Tabella 3.3 – Valori di diffusività dei sistemi invecchiati ad 80 °C e 90 °C

Materiale	Diffusività [cm ² /s]	
	Assorbimento ad 80 °C	Desorbimento a T _{amb}
DGEBA _t	2,83*10 ⁻⁸	2,56*10 ⁻⁹
DGEBF _t	1,71*10 ⁻⁸	1,45*10 ⁻⁹
DGEBF _{firr}	2,72*10 ⁻⁸	5,32*10 ⁻⁹
DGEBF _{firr-pc}	2,97*10 ⁻⁸	8,77*10 ⁻⁹
	Assorbimento a 90 °C	
DGEBA _t	6,95*10 ⁻⁸	2,37*10 ⁻⁹
DGEBF _t	3,70*10 ⁻⁸	1,28*10 ⁻⁹

Avendo invecchiato a tre differenti temperature i sistemi DGEBA_t e DGEBF_t, è stato possibile mettere in relazione il coefficiente di diffusività con la temperatura tramite la relazione di Arrhenius 2.7, qui riscritta:

$$\ln D = -\frac{U_d}{R_g} \frac{1}{T} + \ln D_0$$

Inserendo i dati sperimentali di diffusività e temperatura di assorbimento nell'equazione 2.7 si ottiene il diagramma di Figura 3.7. Interpolando i punti sperimentali, è possibile valutare l'energia di attivazione della diffusione per ciascuno dei due sistemi.

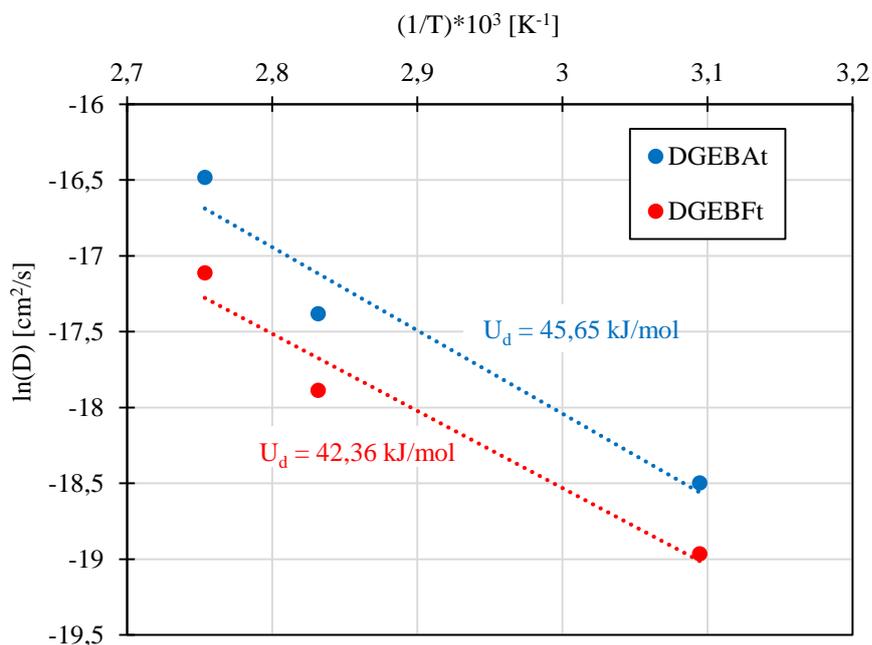


Figura 3.7 – Temperatura e coefficiente di diffusività secondo la relazione di Arrhenius

In questo caso si è ottenuto per il DGEBAAt un valore di $U_d = 45,65$ kJ/mol, per il DGEBFt un valore di $U_d = 42,36$ kJ/mol, valori vicini a quelli dei materiali simili analizzati in (Li et al., 2009) e (Starkova et al., 2013).

3.2 Temperatura di transizione vetrosa

Tramite analisi DMTA è stata monitorata la temperatura di transizione vetrosa durante i processi di assorbimento e desorbimento. Per ciascun materiale, la T_g è stata valutata oltre che nelle condizioni iniziali (C.I.) anche nelle condizioni di materiale con tensioni igroscopiche (C.T.I.), materiale saturo (C.S.), e materiale desorbito (C.D.).

In Figura 3.8, Figura 3.9 e Figura 3.10, si riportano le curve di $\tan \delta$ rispettivamente per DGEBAAt, DGEBFt e M-SX10 che hanno subito il processo di assorbimento in acqua a 50 °C.

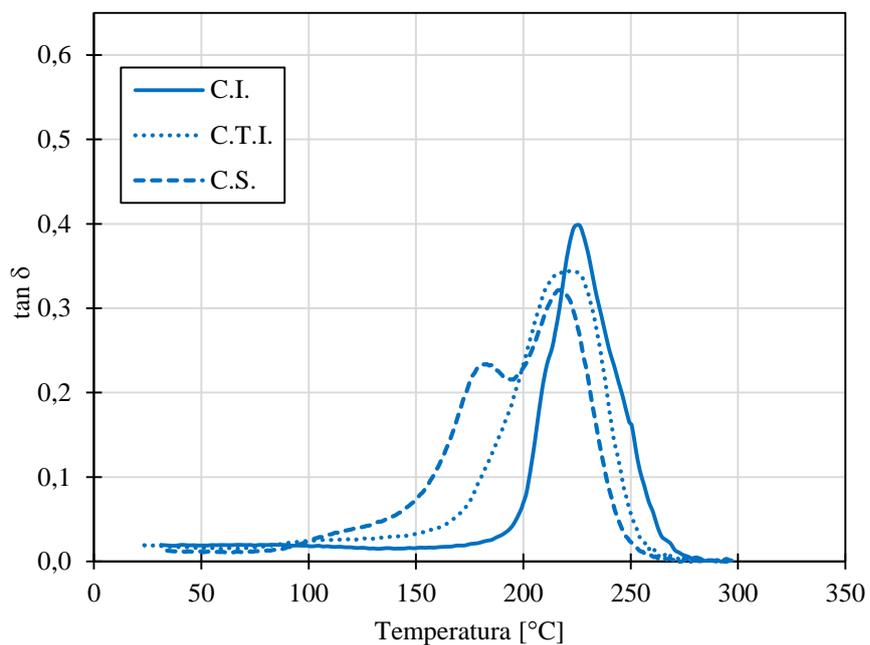


Figura 3.8 – Curve di $\tan \delta$ di DGEBA invecchiato ad 50°C

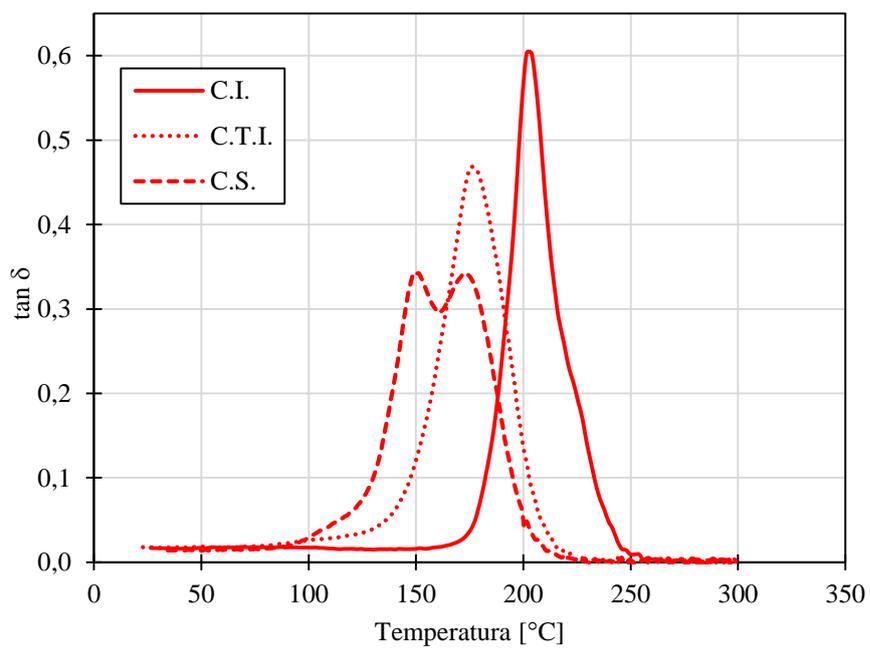


Figura 3.9 – Curve di $\tan \delta$ di DGEBF invecchiato ad 50°C

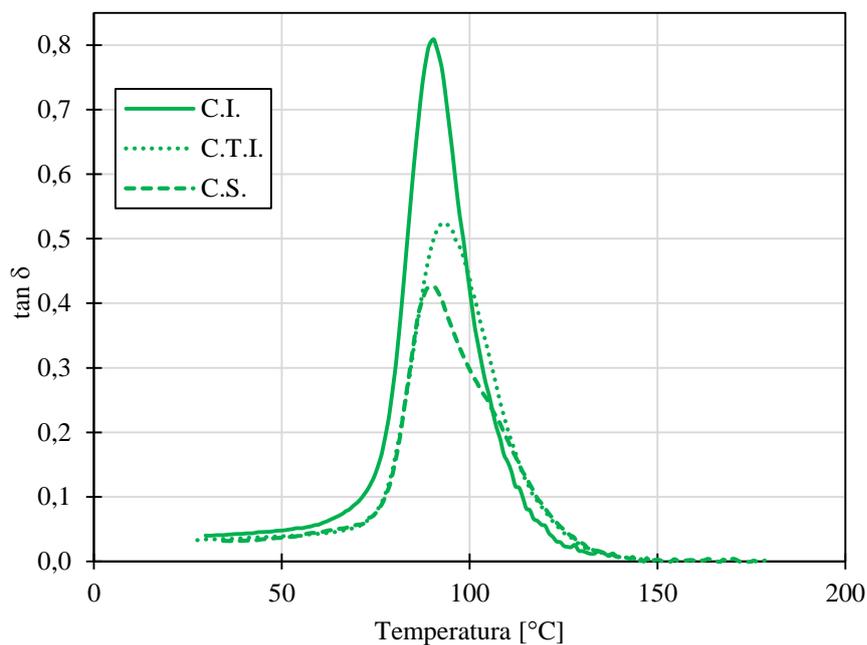


Figura 3.10 – Curve di $\tan\delta$ di M-SX10 invecchiato ad 50 °C

I dati numerici rilevati dalle analisi DMTA sono riportati in Tabella 3.4 insieme ai valori di incremento di massa percentuale per ciascun materiale corrispondenti alle condizioni indicate.

Tabella 3.4 – Parametri DMTA e dati gravimetrici dei materiali invecchiati in acqua a 50 °C

Materiale	Condizioni	T_g [°C]	$\tan\delta$	$M_r\%$
DGEBA _t	C.I.	226	0,40	-
	C.T.I.	223	0,34	2,39
	C.S.	181-218	0,23-0,32	3,87
DGEBF _t	C.I.	202	0,60	-
	C.T.I.	176	0,47	1,46
	C.S.	150-173	0,34-0,34	3,19
M-SX10	C.I.	90	0,81	-
	C.T.I.	93	0,52	1,05
	C.S.	91	0,43	1,89

Ciascuno dei materiali analizzati mostra un comportamento differente. In particolare, nel DGEBA_t non si vede un'evidente spostamento del picco di $\tan\delta$ nel momento in cui è presente lo stato di tensione igroscopica (C.T.I.). Raggiunte le condizioni di saturazione (C.S.), si formano due picchi, maggiore quello a temperatura più elevata, che indicano una trasformazione del reticolo polimerico indotta dall'assorbimento di acqua. Tale effetto è associato ad uno stato di plasticizzazione e degrado del materiale.

Il DGEBF_t invece mostra un più evidente spostamento delle curve di $\tan\delta$, già da quando è presente lo stato di tensione di igroscopica (C.T.I.). Raggiunte le condizioni di saturazione (C.S.), anche in questo caso si formano due picchi, ma a differenza del DGEBA_t, i valori massimi sono simili.

In entrambe le resine, quindi, si osserva una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa, soprattutto per la resina DGEBF_t. Tale diminuzione è indice di una plasticizzazione del materiale a causa dell'assorbimento di acqua.

Invece, le curve della resina M-SX10 mostrano soltanto un'attenuazione del picco di $\tan\delta$ senza che ci sia uno spostamento significativo verso le temperature più basse, pertanto sembra che questo materiale non presenti una vera e propria plasticizzazione dovuta all'assorbimento di acqua.

Le curve di $\tan\delta$ possono correlarsi con le curve gravimetriche riportate nel paragrafo precedente (Figura 3.1) facendo riferimento al volume libero ("*free volume*") presente all'interno del materiale. Il volume libero consiste di vuoti permanenti all'interno del reticolo formato dai legami covalenti, che include anche i legami di *Van der Waals* tra le catene molecolari (Alessi et al., 2015).

Alcuni autori (Frank and Wiggins, 2013) e (Jackson et al., 2011) suggeriscono che ad una più piccola densità di reticolazione, che è dimostrata da un basso valore di T_g , è generalmente associato un più piccolo volume libero all'interno del materiale ("*free volume*"), dovuto alla maggiore mobilità delle catene polimeriche che tendono così a compattarsi le une alle altre.

Questo spiegherebbe perché la resina M-SX10 assorba meno acqua rispetto a DGEBF_t e DGEBA_t.

In Figura 3.11, Figura 3.12, Figura 3.13 e Figura 3.14, si riportano le curve di $\tan\delta$ rispettivamente di DGEBA_t, DGEBF_t, DGEBF_{irr} e DGEBF_{irr}-pc invecchiati in acqua ad 80 °C.

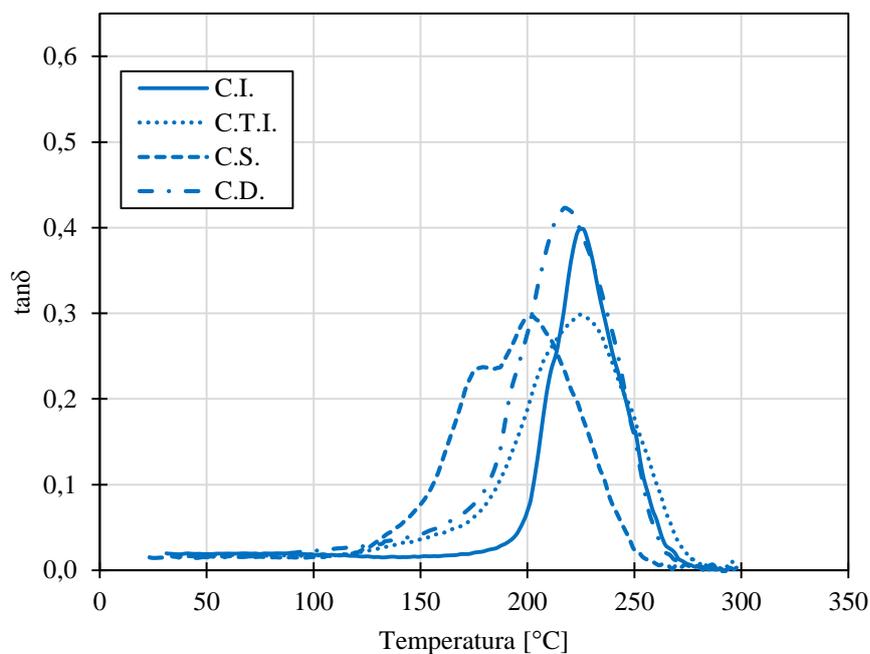


Figura 3.11 – Curve di $\tan\delta$ di DGEBA_t invecchiato ad 80 °C

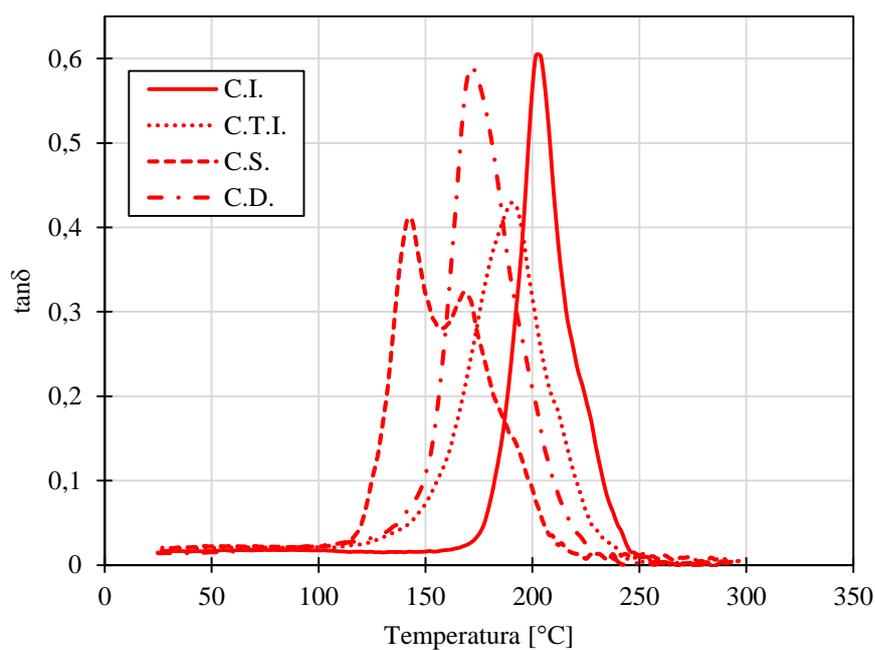


Figura 3.12 – Curve di $\tan\delta$ di DGEBF_t invecchiato ad 80 °C

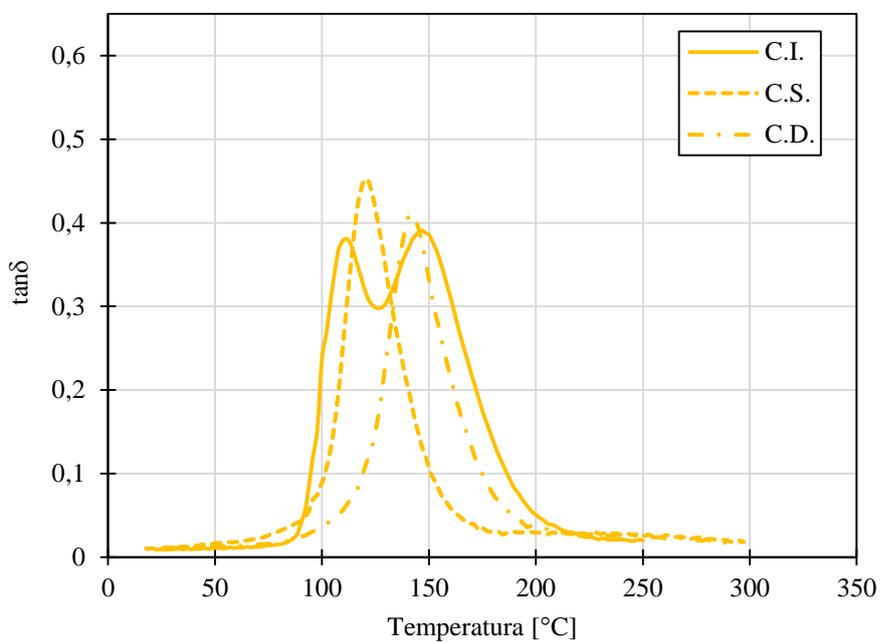


Figura 3.13 – Curve di $\tan \delta$ di DGEBFirr invecchiato ad 80 °C

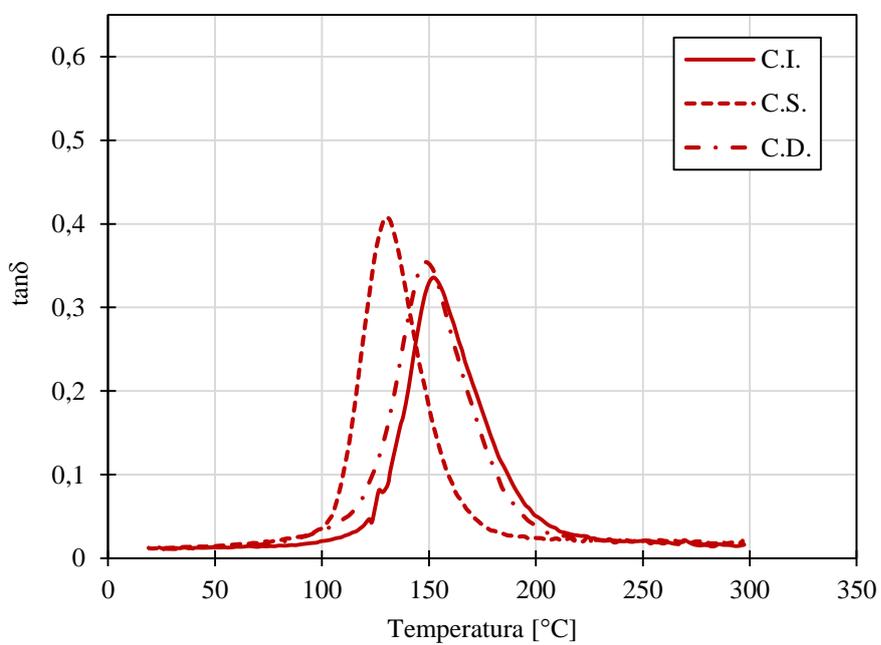


Figura 3.14 – Curve di $\tan \delta$ di DGEBFirr-pc invecchiato ad 80 °C

La temperatura di transizione vetrosa corrispondente al valore massimo della curva di $\tan\delta$ per ciascun materiale, sono riportate in Tabella 3.5. Nel caso in cui la curva di $\tan\delta$ presenti più di un valore massimo, in tabella sono riportati tutti i valori di temperatura corrispondenti a ciascun picco.

Nella stessa tabella è anche riportato l'incremento di massa in percentuale, rilevato nelle condizioni indicate.

Tabella 3.5 – Parametri DMTA e dati gravimetrici dei materiali invecchiati in acqua a 80 °C

Materiale	Condizioni	T_g [°C]	$\tan\delta$	$M_r\%$
DGEBA _t	C.I.	226	0,40	-
	C.T.I.	225	0,30	1,93
	C.S.	179-202	0,24-0,30	3,44
	C.D.	217	0,42	1,32
DGEBF _t	C.I.	202	0,60	-
	C.T.I.	190	0,43	1,30
	C.S.	142-168	0,41-0,32	3,28
	C.D.	171	0,59	1,71
DGEBF _{firr}	C.I.	112-146	0,38-0,39	-
	C.T.I.	-	-	-
	C.S.	121	0,45	2,95
	C.D.	143	0,41	1,15
DGEBF _{firr-pc}	C.I.	152	0,34	-
	C.T.I.	-	-	-
	C.S.	129	0,41	2,29
	C.D.	148	0,35	0,66

Dai risultati ottenuti si osserva che le resine DGEBA_t e DGEBF_t seguono la stessa variazione di risultati osservati durante l'assorbimento a 50 °C. Infatti, in condizione di tensioni igroscopiche (C.T.I.), il DGEBA_t presenta solo

un'attenuazione del picco della curva di $\tan\delta$ e non si verifica uno spostamento del picco verso temperature inferiori, come invece accade per la resina DGEBFt.

Raggiunte le condizioni di saturazione, la resina DGEBA_t presenta due picchi della curva di $\tan\delta$, con il secondo, anche in questo caso, più pronunciato.

Il DGEBFt, nelle medesime condizioni di saturazione, presenta una maggiore diminuzione della temperatura di transizione vetrosa e stavolta tra i due picchi che si formano è maggiore il primo.

Per quanto riguarda invece la condizione di desorbimento, si osserva una sostanziale differenza tra i due sistemi. La resina DGEBA_t presenta un valore di temperatura di transizione vetrosa molto simile a quello valutato in condizioni iniziali. Invece, la resina DGEBFt non recupera del tutto il valore di temperatura di transizione vetrosa iniziale.

Completamente diversi sono i comportamenti delle resine irradiate. La resina DGEBF_{irr}, in condizioni iniziali presenta già due picchi, che indicano un diverso grado di cura presente all'interno del polimero. Con il procedere dell'assorbimento, in condizione di saturazione (C.S.) non si osserva un doppio picco come per i sistemi termici, ma solo uno spostamento verso sinistra della temperatura di transizione vetrosa. Tuttavia, il picco di $\tan\delta$ cade all'interno dell'intervallo di temperatura individuato dai picchi di $\tan\delta$ valutati nelle condizioni iniziali.

A fine desorbimento (C.D.), si osserva un aumento della temperatura di transizione vetrosa, ma comunque, anche in questo caso, il picco della curva di $\tan\delta$ ricade all'interno dell'intervallo delle temperature di transizione vetrosa iniziali.

Invece, il sistema DGEBF_{irr}-pc, non presenta mai, in nessuna condizione il caratteristico doppio picco, né in condizioni iniziali (C.I.), né in condizione di materiale saturo (C.S.). Infine, quando si raggiunge la condizione di materiale desorbito (C.D.) il materiale recupera quasi integralmente il valore di temperatura di transizione vetrosa iniziale.

In Tabella 3.5 è anche riportato il valore percentuale di aumento di massa per ciascun materiale valutato nelle condizioni indicate.

Considerazioni analoghe a quanto affermato precedentemente a proposito dei test DMTA sui provini invecchiati a 50 °C possono essere fatte anche in questa

circostanza. Infatti, in fase di assorbimento, i sistemi con temperature di transizione vetrosa più basse tendono ad assorbire meno acqua.

In particolare, nelle condizioni di materiale desorbito (C.D.), come visto dalle analisi gravimetriche, i sistemi irradiati ed il sistema DGEBA_t presentano, la minore quantità di acqua residua. A tal proposito è utile riportare in Figura 3.15 la curva di desorbimento in termini di M_t/M_{inf} in funzione del tempo per visualizzare la quantità di acqua desorbita in termini percentuali.

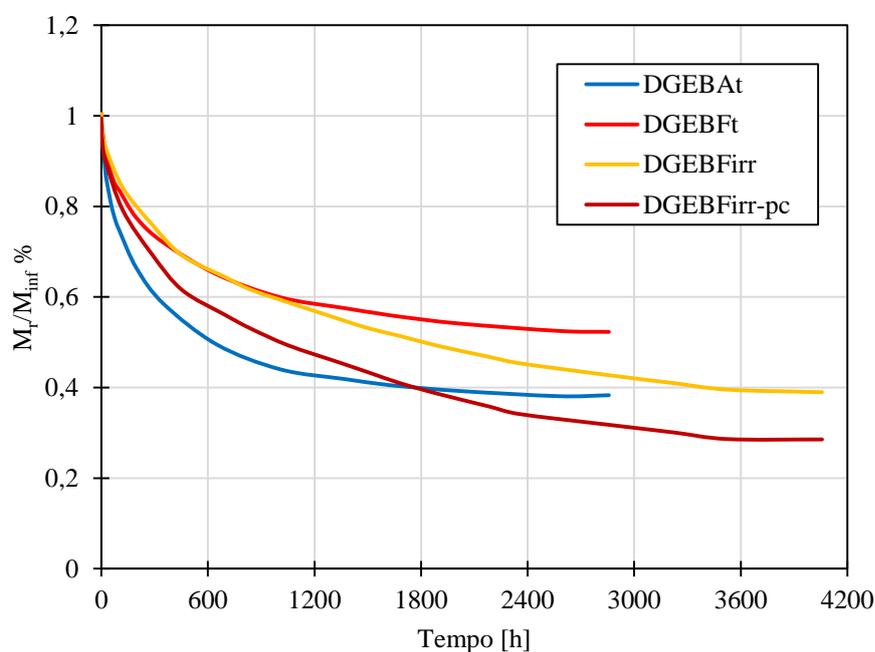


Figura 3.15 – Curve gravimetriche di desorbimento normalizzate di DGEBA_t, DGEBF_t, DGEBFirr e DGEBFirr-pc

Si nota che tali sistemi desorbono tra il 60% ed il 70% di acqua assorbita, invece il DGEBF_t desorbe circa il 45%. Tale differenza è dovuta proprio al recupero quasi totale al termine del desorbimento della temperatura di transizione vetrosa per DGEBA_t ed i materiali irradiati. Ciò comporta una minore mobilità delle catene polimeriche che, quindi non compattandosi fra di loro, favorisce il desorbimento di acqua.

3.3 Stato di tensione igroscopica

3.3.1 Analisi qualitativa del segnale fotoelastico

Tramite l'analisi fotoelastica è stato possibile valutare lo stato di tensione igroscopica che nasce durante i periodi di assorbimento e desorbimento di acqua. In tutti i casi di invecchiamento si assiste ad un'evoluzione delle frange fotoelastiche: per esempio, in Figura 3.16 si riportano le immagini fotoelastiche in luce bianca acquisite al polariscopio circolare a campo scuro dei provini integri e criccati di resina DGEBA_t, invecchiati in acqua a 50 °C.

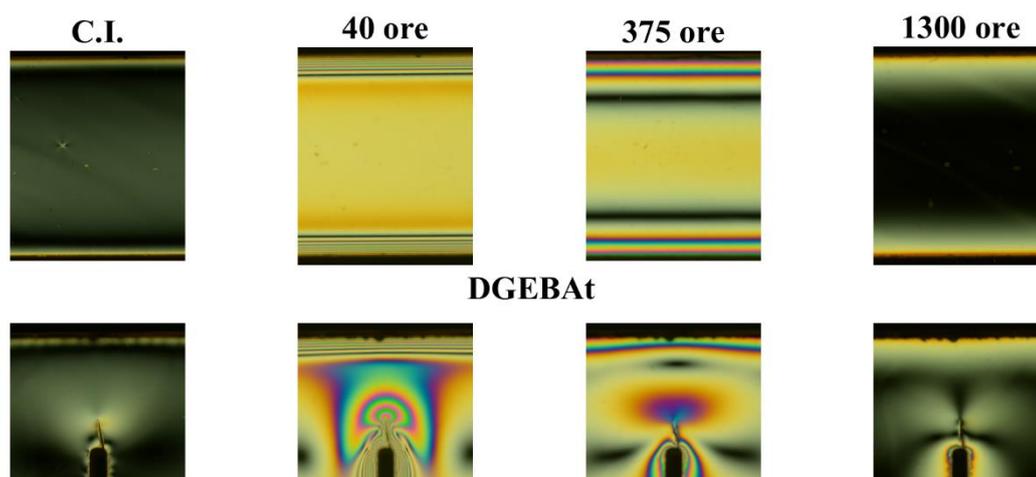


Figura 3.16 – Evoluzione delle frange fotoelastiche durante l'assorbimento d'acqua a 50 °C nei provini integri (in alto) e criccati (in basso) del materiale DGEBA_t

La prima immagine a sinistra mostra le condizioni iniziali del materiale. Si vede che in entrambi i casi di provino integro e provino criccato si è riuscito ad ottenere un materiale completamente privo di tensioni.

Sin dalle prime ore di assorbimento, nascono le frange fotoelastiche a seguito del processo di rigonfiamento (“*hygroscopic swelling*”). All'inizio tali frange sono molto ravvicinate tra loro e con il procedere dell'assorbimento aumenta l'ordine di frangia in prossimità dei bordi o della cricca; è in questa fase che si verifica il

massimo stato di tensione all'interno del provino, in cui l'assorbimento di acqua ha interessato solo la parte più esterna del materiale e non ha ancora raggiunto la parte più interna.

Superato il punto di massimo, quando l'acqua assorbita ha interessato gran parte del volume di materiale, la frangia nera si sposta verso il centro del provino e nel contempo diminuisce l'ordine di frangia in prossimità dei bordi o dell'apice della cricca e quindi lo stato tensionale igroscopico si rilassa.

3.3.2 Risultati fotoelastici

In Figura 3.17 si riportano le tensioni igroscopiche in funzione del tempo presenti nei materiali DGEBA_t, DGEBF_t e M-SX10 durante la fase di assorbimento a 50 °C. Per ciascun punto di massimo è anche raffigurata la corrispondente mappa fotoelastica in luce bianca (Figura 3.18).

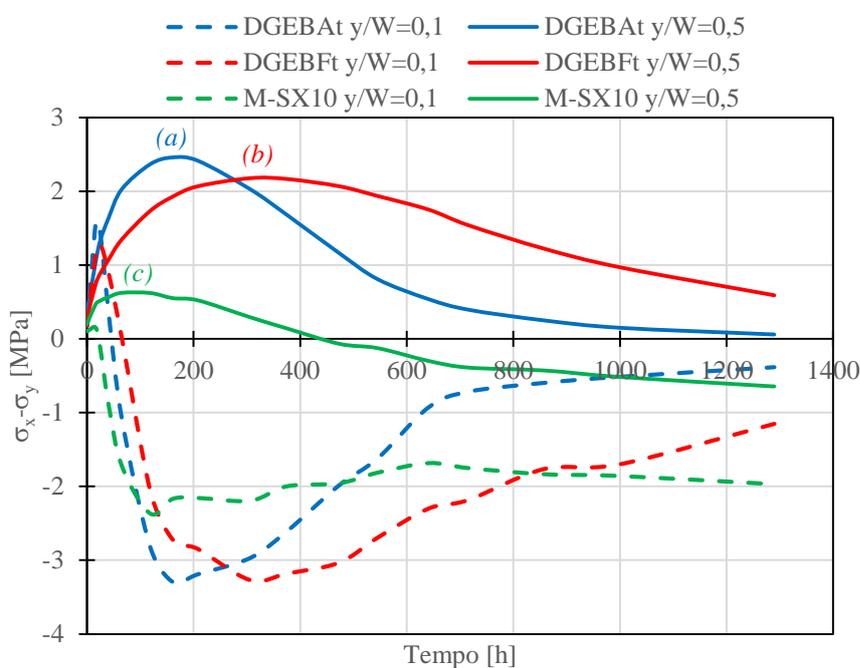


Figura 3.17 – Tensioni igroscopiche durante l'assorbimento a 50 °C

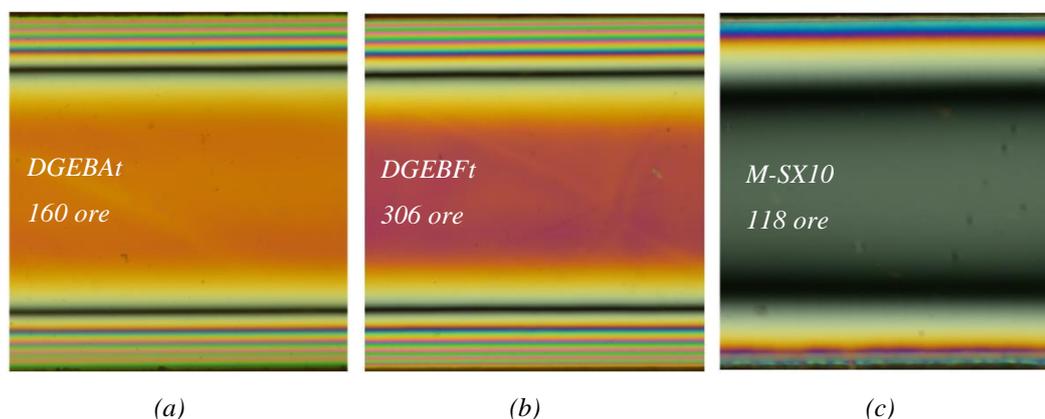


Figura 3.18 – Immagini fotoelastiche dei provini integri dei materiali invecchiati in acqua a 50 °C nelle condizioni di massima tensione igroscopica

La resina M-SX10 a differenza degli altri due materiali presenta un comportamento differente. Le tensioni igroscopiche che nascono durante l'assorbimento sono di minore entità ed è l'unico sistema che in condizione di saturazione presenta uno stato di tensione residuo di compressione lungo il percorso oggetto di analisi fotoelastica.

Invece, in DGEBA e DGEBFt nasce uno stato di tensione igroscopica nelle prime fasi del periodo di assorbimento che si annulla dopo 1300 ore, ben prima che venga raggiunto lo stato di saturazione, dopo quasi 2800 ore (Figura 3.1). La principale differenza tra DGEBA e DGEBFt è nella cinetica del processo. Infatti, la resina DGEBFt raggiunge il massimo stato di tensione dopo la resina DGEBA e mantiene lo stato di tensione igroscopica per più tempo rispetto a DGEBA.

Correlando i risultati tensionali con quelli gravimetrici è possibile ottenere come variano le tensioni igroscopiche in funzione dell'incremento di massa relativo normalizzato M_r/M_{inf} . In particolare, in Figura 3.19, sono riportate le tensioni igroscopiche al centro del provino ($y/W=0,5$) di ciascun materiale rispetto alla quantità M_r/M_{inf} valutata durante la fase di assorbimento a 50 °C.

Per le resine DGEBA e DGEBFt lo stato di massima tensione igroscopica si verifica allo stesso valore di massa relativa, invece il punto di massimo della resina M-SX10 si verifica ad una quantità M_r/M_{inf} minore.

In prossimità della saturazione, mentre DGEBA_t e DGEBF_t si trovano in uno stato di tensione pressoché nullo, la resina M-SX10 mostra una tensione residua di compressione.

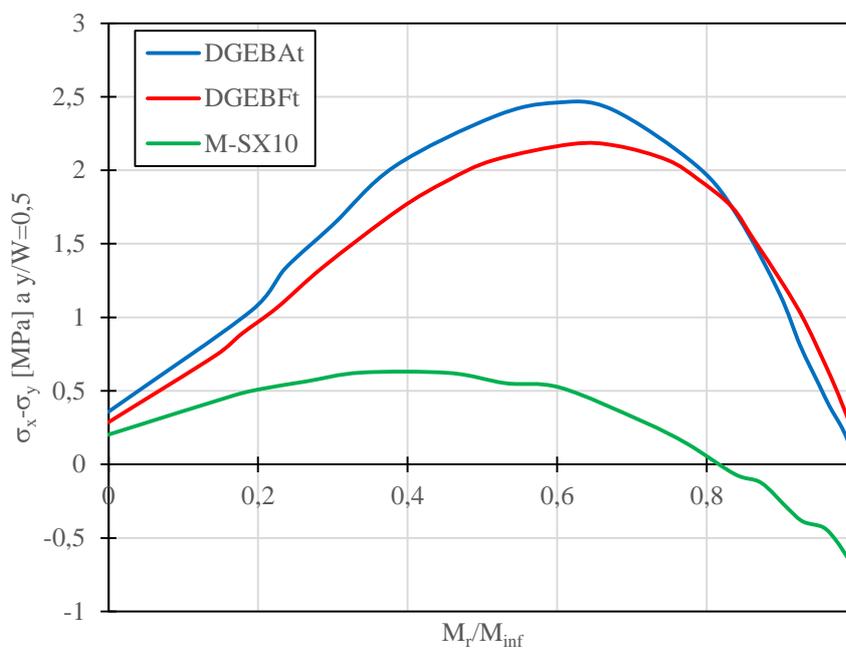


Figura 3.19 – Tensioni igroscopiche in funzione dell'incremento di massa relativa normalizzata per ciascun materiale invecchiato in acqua a 50 °C

Il grafico di Figura 3.20 riporta lo stato di tensione igroscopica nei provini integri dei materiali invecchiati in acqua ad 80 °C: DGEBA_t, DGEBF_t, DGEBF_{irr} e DGEBF_{irr-pc}.

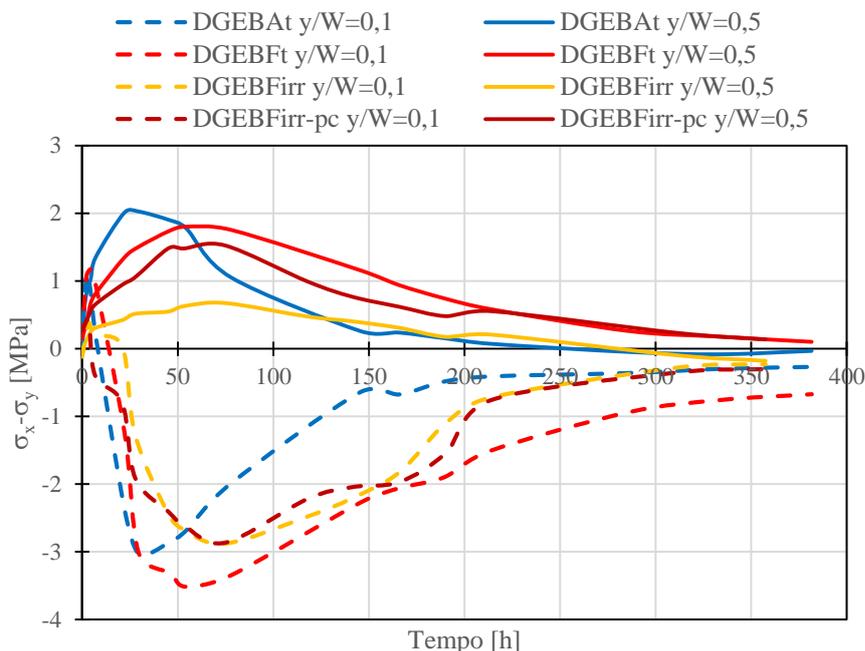


Figura 3.20 – Tensioni igroscopiche durante l'assorbimento ad 80 °C

La resina DGEBAAt, anche in questo caso, mostra una rapida nascita dello stato di tensione igroscopica, seguita da un'altrettanta diminuzione, fino ad annullarsi poco dopo le 150 ore di assorbimento, ben prima che fosse raggiunto lo stato di saturazione (dopo circa 1300 ore, vedi Figura 3.4).

La resina DGEBFt, come visto durante l'assorbimento a 50 °C, raggiunge il massimo stato di tensione igroscopica dopo la resina DGEBAAt, annullandosi dopo 300 ore, il doppio rispetto alla resina DGEBAAt.

Invece, nella resina DGEBFirr curata tramite radiazioni, al centro del provino ($y/W=0,5$) nasce uno stato di tensione igroscopica meno accentuato, che si annulla in prossimità delle 200 ore di assorbimento. Per la resina DGEBFirr-pc invece al centro del provino ($y/W=0,5$) il valore massimo dello stato di tensione aumenta rispetto alla resina DGEBFirr ma rimane inferiore rispetto a DGEBFt.

In Figura 3.21 si riportano come sono distribuite le tensioni igroscopiche durante la fase di assorbimento dal bordo ($y/W=0$) al centro ($y/W=0,5$) del provino nell'istante in cui si verifica il loro massimo valore.

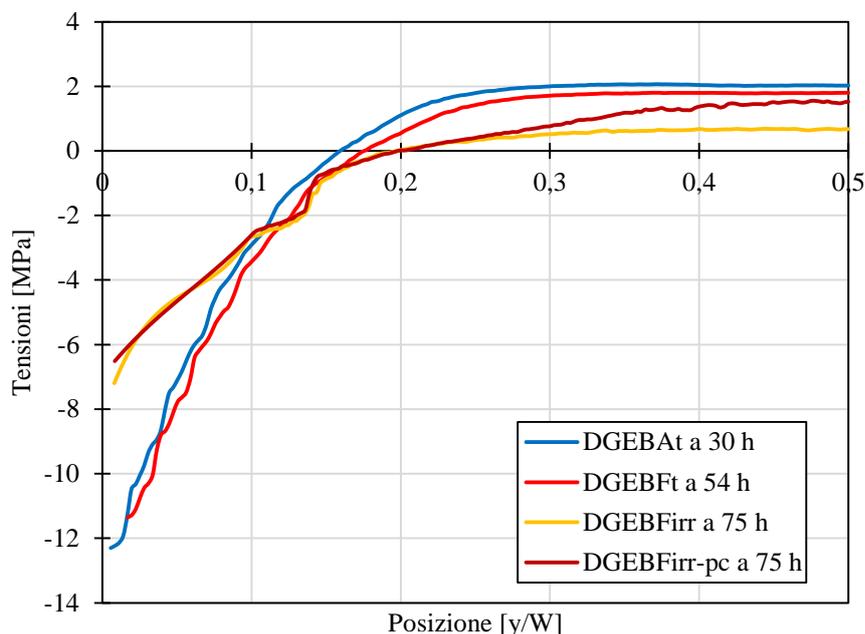


Figura 3.21 – Tensioni igroscopiche lungo la sezione del provino all'istante di massima tensione igroscopica durante l'assorbimento

Si vede che le tensioni igroscopiche nei sistemi irradiati, soprattutto vicino il bordo, sono inferiori e si verificano dopo rispetto a DGEBA e DGEBFt;

La differenza maggiore tra i sistemi curati termicamente DGEBA e DGEBFt ed i sistemi curati tramite radiazioni DGEBFirr e DGEBFirr-pc si ha nel processo di desorbimento. I materiali DGEBFirr e DGEBFirr-pc mostrano un comportamento opposto a quanto osservato nella fase di assorbimento.

La Figura 3.22 riporta lo stato di tensione igroscopica in funzione del tempo nel punto vicino al bordo ($y/W=0,1$) e al centro del provino ($y/W=0,5$); in Figura 3.23 si riporta lo stato di tensione igroscopica dal bordo ($y/W=0$) al centro ($y/W=0,5$) del provino, quando raggiunge il massimo valore nella fase di desorbimento.

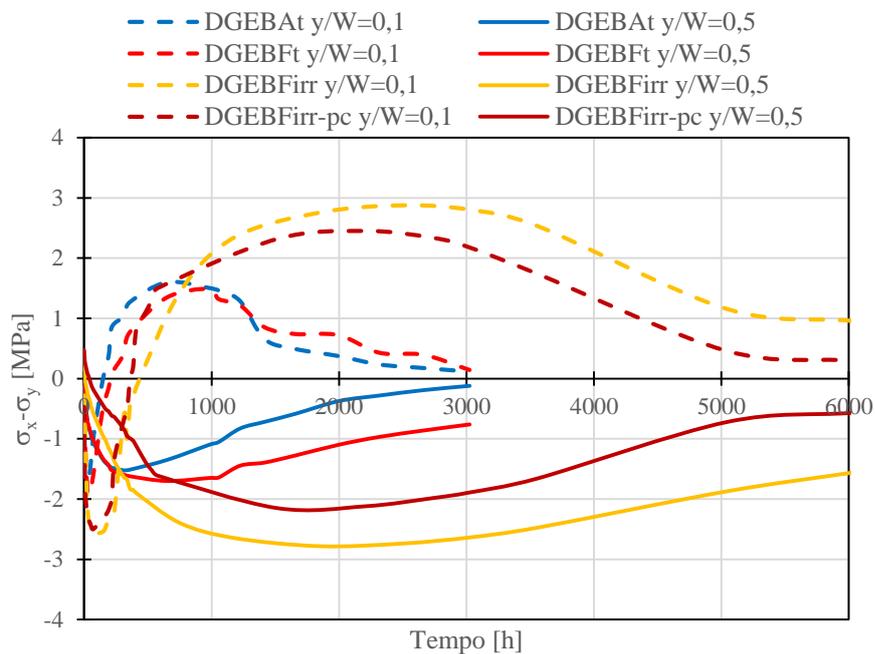


Figura 3.22 – Tensioni igroscopiche durante il desorbimento

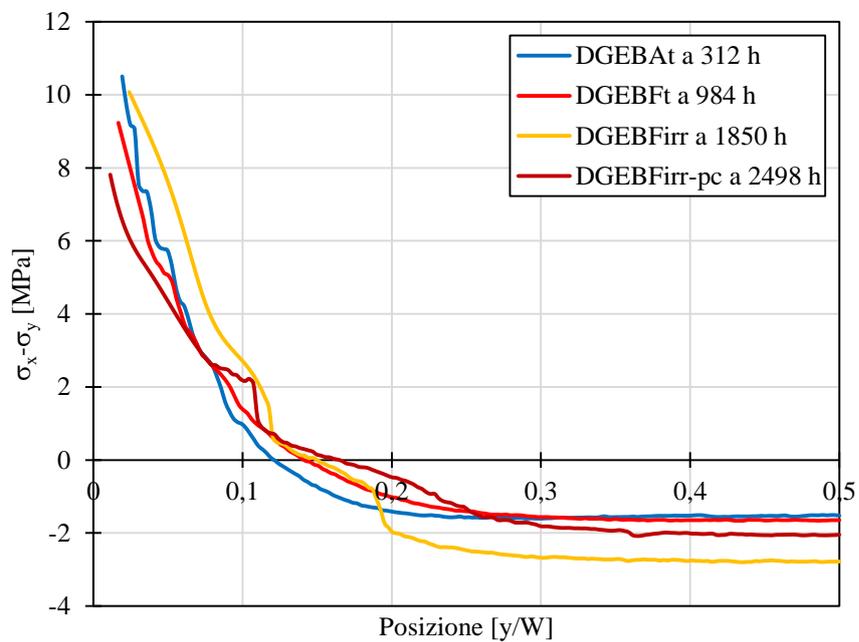


Figura 3.23 – Tensioni igroscopiche lungo la sezione del provino all'istante di massima tensione igroscopica durante il desorbimento

Come si vede dalla Figura 3.22 e dalla Figura 3.23 le tensioni igroscopiche nei sistemi curati tramite radiazioni che nascono nella fase di desorbimento sono simili rispetto a quelle dei sistemi DGEBA_t e DGEBF_t, ma lo stato di tensione permane per tutto il processo di desorbimento a differenza dei sistemi termici che raggiungono uno stato di tensione pressoché nullo a materiale desorbito.

Correlando i dati di fotoelasticità con i dati gravimetrici, si ottengono le tensioni igroscopiche in funzione dell'incremento di massa relativa normalizzata M_r/M_{inf} in fase di assorbimento e desorbimento.

Nella fase di assorbimento (Figura 3.24), il picco di tensione si verifica circa allo stesso rapporto di massa normalizzata M_r/M_{inf} , ma la resina DGEBF_{irr} mostra uno stato di tensione inferiore rispetto alle altre resine analizzate.

Lo stato di tensione maggiore si osserva nelle resine curate termicamente DGEBA_t e DGEBF_t, invece nella resina DGEBF_{irr}-pc nasce uno stato di tensione intermedio come osservato anche in Figura 3.20.

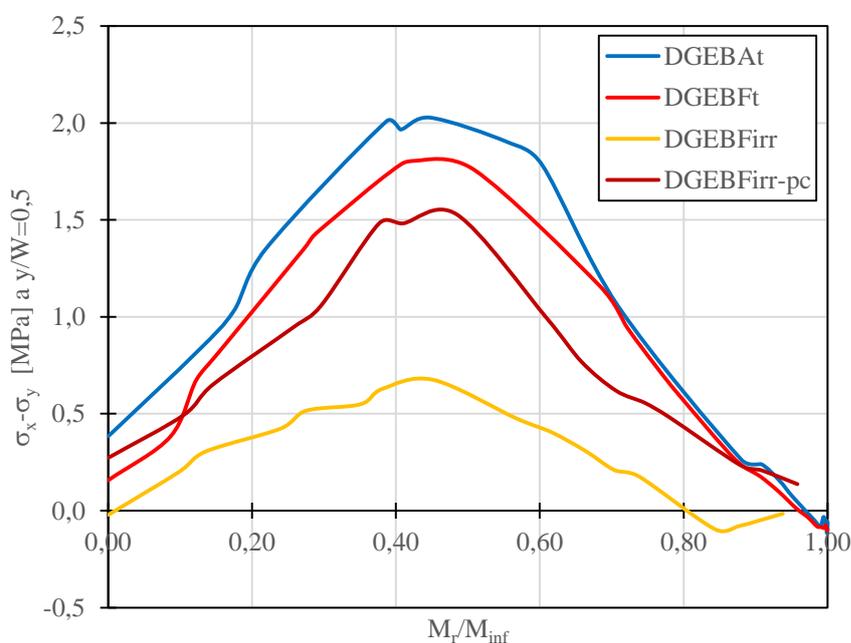


Figura 3.24 – Tensioni igroscopiche in funzione dell'incremento di massa relativa normalizzata per ciascun materiale invecchiato in acqua a 80 °C

Nella fase di desorbimento (Figura 3.25) invece le curve delle tensioni igroscopiche in funzione di M_r/M_{inf} mostrano una notevole differenza tra le resine analizzate.

Innanzitutto, il picco di tensione non si verifica più alla stessa M_r/M_{inf} come accade durante la fase di assorbimento. Inoltre, si osserva una maggiore differenza tra i vari stati di tensione che si verificano in ciascuna resina.

In particolare, per quanto riguarda le resine curate termicamente DGEBA_t e DGEBF_t lo stato di tensione risulta di entità minore e si verifica con una quantità di acqua residua maggiore, soprattutto per la resina DGEBF_t.

A differenza di quanto accade durante l'assorbimento, è la resina DGEBF_{irr} che risulta più carica di tensioni igroscopiche. Il punto di massimo dello stato tensionale si ottiene circa in corrispondenza della metà di acqua residua.

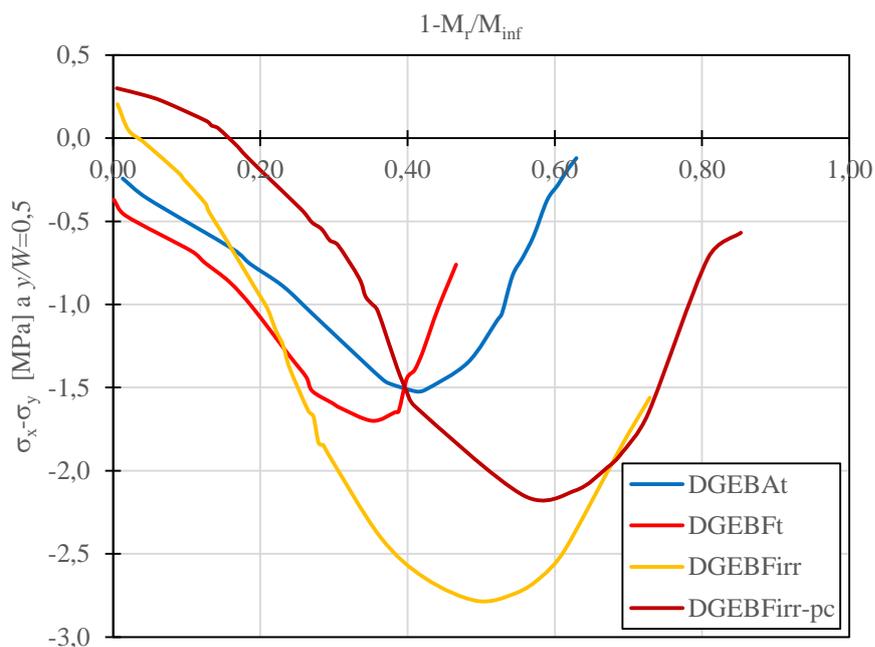


Figura 3.25 – Tensioni igroscopiche al variare della massa relativa normalizzata durante il desorbimento

Il diverso comportamento in fase di assorbimento e desorbimento dei materiali curati tramite radiazioni rispetto ai materiali curati termicamente si potrebbe spiegare richiamando i dati gravimetrici e di temperatura di transizione vetrosa di ciascun materiale.

Per quanto riguarda la fase di assorbimento, si è osservato che i sistemi irradiati posseggono una T_g inferiore dei sistemi termici e assorbono meno acqua.

La minore T_g comporta una maggiore mobilità delle catene polimeriche che come visto in precedenza, causa una minore quantità di acqua assorbita. Conseguentemente, l'effetto di “*swelling*” tra parte esterna e interna del materiale si riduce e così nascono minori tensioni igroscopiche.

Viceversa, nella fase di desorbimento, parte della temperatura di transizione vetrosa viene recuperata, pertanto le catene polimeriche risultano meno mobili favorendo il desorbimento di acqua, accentuando l'effetto di “*swelling*” inverso. Infatti, le regioni più esterne tendono a desorbire acqua e tenderebbero a contrarsi; tale deformazione risulta impedita poiché le regioni più interne, non sono ancora interessate dal desorbimento di acqua. Il differente stato di concentrazione di acqua all'interno del materiale causa lo stato di tensione igroscopico auto-equilibrato rilevato dalle analisi fotoelastiche.

In Figura 3.26 si può osservare il confronto tra le tensioni igroscopiche al centro del provino ($y/W=0,5$) che nascono nei materiali DGEBA_t e DGEBF_t quando sono immersi in acqua a 50 °C, 80 °C e 90 °C. Nel caso del DGEBF_t è stato anche eseguito un assorbimento a temperatura ambiente (Figura 3.27).

Per quanto riguarda la resina DGEBF_t, a differenza della resina DGEBA_t, dai grafici si vede che la diversa temperatura di assorbimento influenza il valore delle tensioni igroscopiche che nascono all'interno del materiale. Ciò si può correlare con i dati gravimetrici e con la T_g del materiale come spiegato più avanti.

Invece, per entrambi i sistemi, cambia la velocità con la quale lo stato tensionale cresce e torna a rilassarsi come si vede soprattutto nel caso del DGEBF_t, quando è immerso in acqua a temperatura a 50 °C e a temperatura ambiente (Figura 3.27).

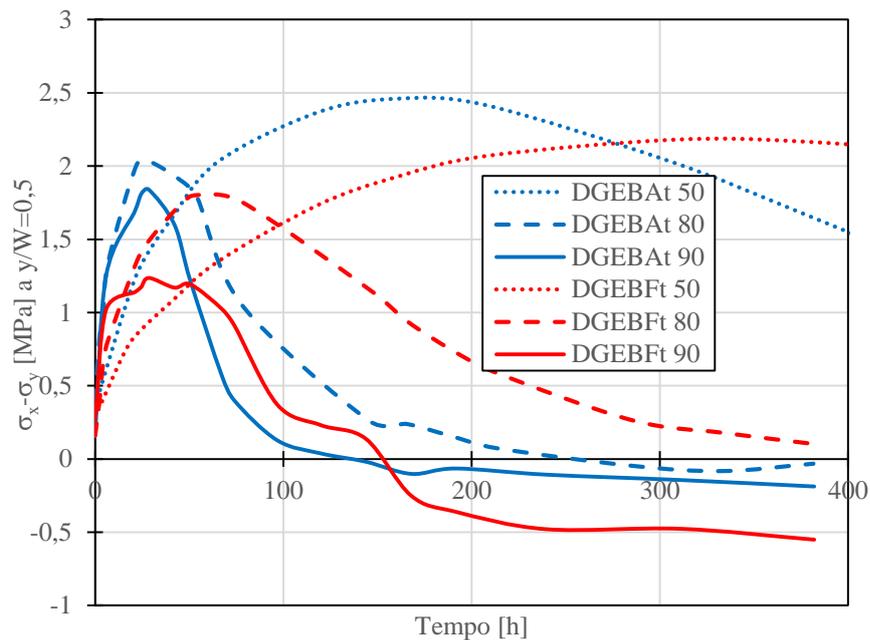


Figura 3.26 – Tensioni igroscopiche al variare della temperatura di assorbimento

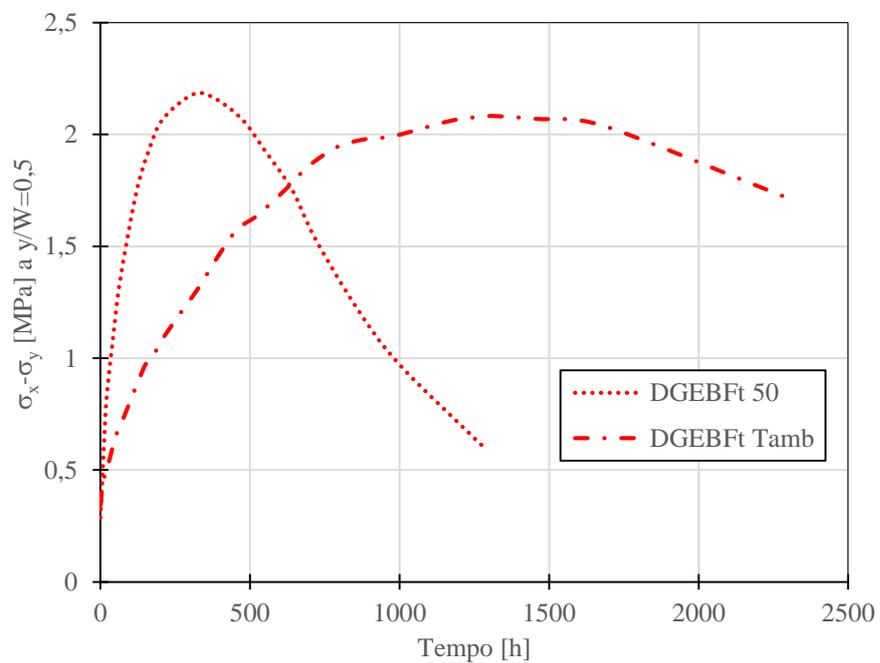


Figura 3.27 – Tensioni igroscopiche nel DGEBFt durante l'assorbimento a 50 °C e a temperatura ambiente

In Figura 3.28 e Figura 3.29 si riportano le immagini fotoelastiche rispettivamente di DGEBA_t e DGEBA_f nel momento di massima tensione di igroscopica quando i materiali si trovano immersi in acqua a 50 °C, 80 °C e 90 °C. Dalle immagini fotoelastiche si osserva che nell'istante di massima tensione igroscopica, la posizione dell'asse neutro (frangia di ordine $N = 0$), che in luce bianca corrisponde alla frangia nera, raggiunge la medesima posizione in tutti e tre i casi esaminati.

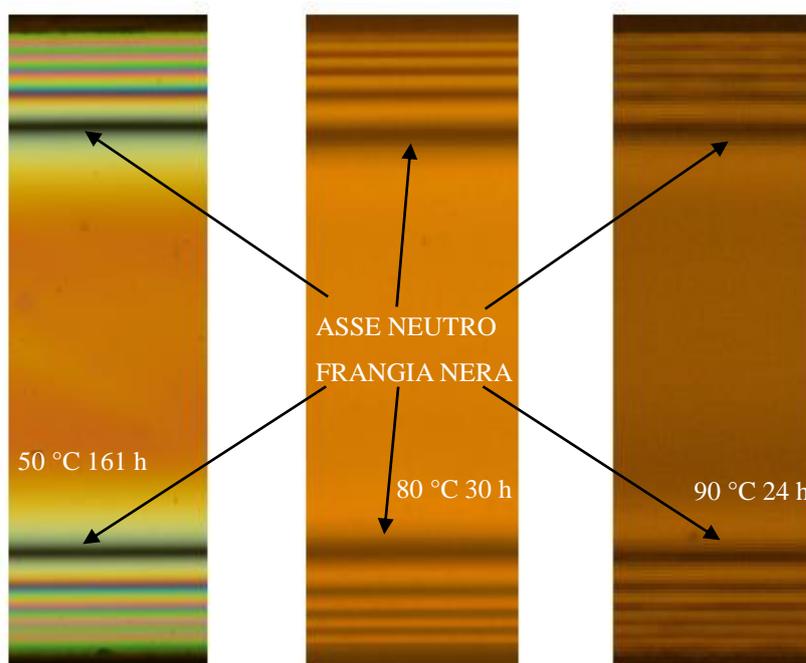


Figura 3.28 – DGEBA_t: posizione delle frange fotoelastiche nell'istante di massima tensione igroscopica alle diverse temperature di assorbimento

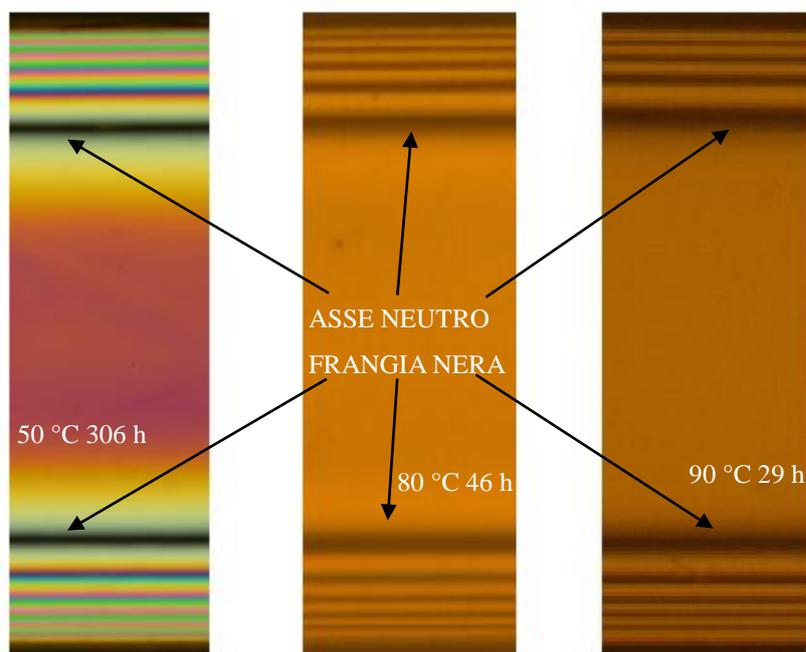


Figura 3.29 – DGEbFt: posizione delle frange fotoelastiche nell'istante di massima tensione igroscopica alle diverse temperature di assorbimento

Ad ogni temperatura di assorbimento, la differenza principale tra i due sistemi è in termini di tempo: in tutte le condizioni di invecchiamento, per il DGEbFt occorre più tempo affinché si verifichi sia il massimo stato di tensione igroscopica, sia che lo stato tensionale si rilassi completamente.

I dati in Tabella 3.6 riassumono per ciascun materiale e condizione di assorbimento la posizione della frangia nera nell'istante in cui si verifica la massima tensione igroscopica al centro del provino ($y/W=0,5$).

Inoltre in Tabella 3.6 sono riportati anche i valori di incremento di massa relativa M_r e normalizzata M_r/M_{inf} corrispondenti all'istante in cui si verifica la massima tensione igroscopica durante gli assorbimenti alle temperature di 50 °C, 80 °C e 90 °C.

Tabella 3.6 – Posizione della frangia nera nei materiali DGEBA_t e DGEBF_t al variare delle condizioni di assorbimento

Materiale	Temperatura di assorbimento	Posizione frangia nera	Ora di massima tensione	M_r	M_r/M_{inf}
DGEBA _t	50 °C	$y/W = 0,17$	161 h	2,35 %	0,61
	80 °C	$y/W = 0,16$	30 h	1,55 %	0,45
	90 °C	$y/W = 0,16$	24 h	2,30 %	0,59
DGEBF _t	50 °C	$y/W = 0,16$	306 h	1,92 %	0,61
	80 °C	$y/W = 0,18$	46 h	1,3 %	0,39
	90 °C	$y/W = 0,17$	29 h	1,75 %	0,47

In Figura 3.30 e Figura 3.31 si riportano i grafici rispettivamente di DGEBA_t e DGEBF_t delle tensioni igroscopiche in funzione della massa relativa normalizzata M_r/M_{inf} alle diverse temperature di assorbimento.

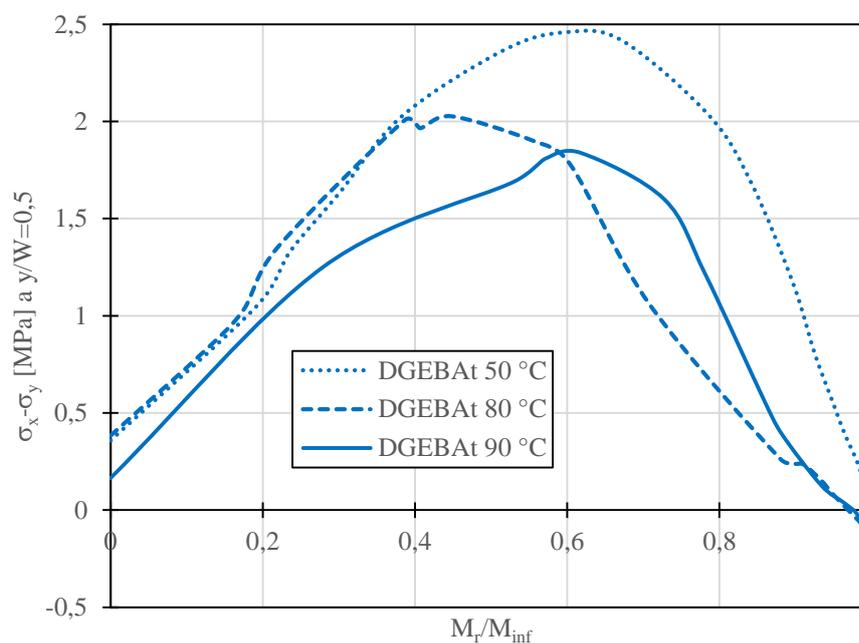


Figura 3.30 – DGEBA_t: tensioni igroscopiche a $y/W=0,5$ in funzione della massa relativa

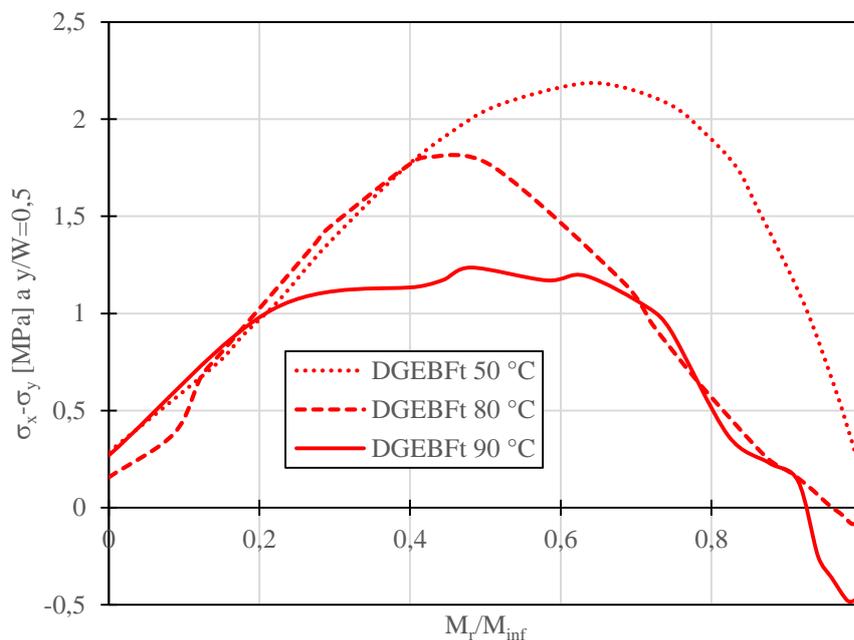


Figura 3.31 – DGEbFt: tensioni igroscopiche a $y/W=0,5$ in funzione della massa relativa

Dai dati di Tabella 3.6 e dai grafici di Figura 3.30 e Figura 3.31, si osserva che lo stato di tensione massimo si verifica con una quantità di acqua assorbita superiore quando l'assorbimento avviene a 50 °C, sia per DGEbAt sia per DGEbFt.

Inoltre, per il DGEbAt, i valori massimi di tensione sono compresi tra 2 MPa e 2,5 MPa e non è rilevabile una dipendenza tra temperatura, percentuale di acqua assorbita e tensioni igroscopiche. Invece, per il DGEbFt, si osserva che al crescere della temperatura di assorbimento, il valore massimo di tensione diminuisce e che tale valore si verifica in corrispondenza di un incremento di massa M_r inferiore.

Ciò potrebbe correlarsi con la temperatura di transizione vetrosa del materiale e quindi con la densità di reticolazione dei polimeri. Per la resina DGEbFt, l'effetto di avere sia una T_g più bassa, sia una maggiore variazione di T_g durante l'assorbimento, causa a livello microscopico, una maggiore mobilità delle catene polimeriche. Il sistema di catene polimeriche più mobile si compatta e limita l'assorbimento di acqua. Macroscopicamente, ciò si traduce in un minore incremento di massa M_r , quindi minore differenza di "swelling" tra regione esterna e interna del materiale e di conseguenza minori tensioni igroscopiche.

La resina DGEBA_t, caratterizzata sia da una T_g più alta sia da una minore variazione di T_g durante l'assorbimento, ha una maggiore rigidità delle catene polimeriche e non presenta un comportamento analogo alla resina DGEBA_f. Infatti, in DGEBA_t, le tensioni igroscopiche in funzione della percentuale di incremento di massa relativa non subiscono evidenti variazioni alle diverse condizioni di assorbimento.

3.4 Deformazioni e coefficiente di espansione igroscopica

Tramite l'analisi DIC applicata al campione di resina di DGEBA_t è stato possibile valutare le deformazioni dovute all'assorbimento di acqua.

In particolare, il provino di DGEBA_t è stato immerso in un bagno termico ad 80 °C e sono state acquisite sia le immagini speckle della regione di interesse (Figura 2.16), sia le immagini fotoelastiche, per monitorare sia il campo di deformazioni, sia lo stato di tensione igroscopico in funzione del tempo.

In Figura 3.32, si riportano le immagini fotoelastiche scattate al polariscopio circolare a campo scuro in luce bianca durante l'assorbimento in acqua ad 80 °C. Si possono vedere, sia le frange fotoelastiche sia lo speckle realizzato tramite aerografo.

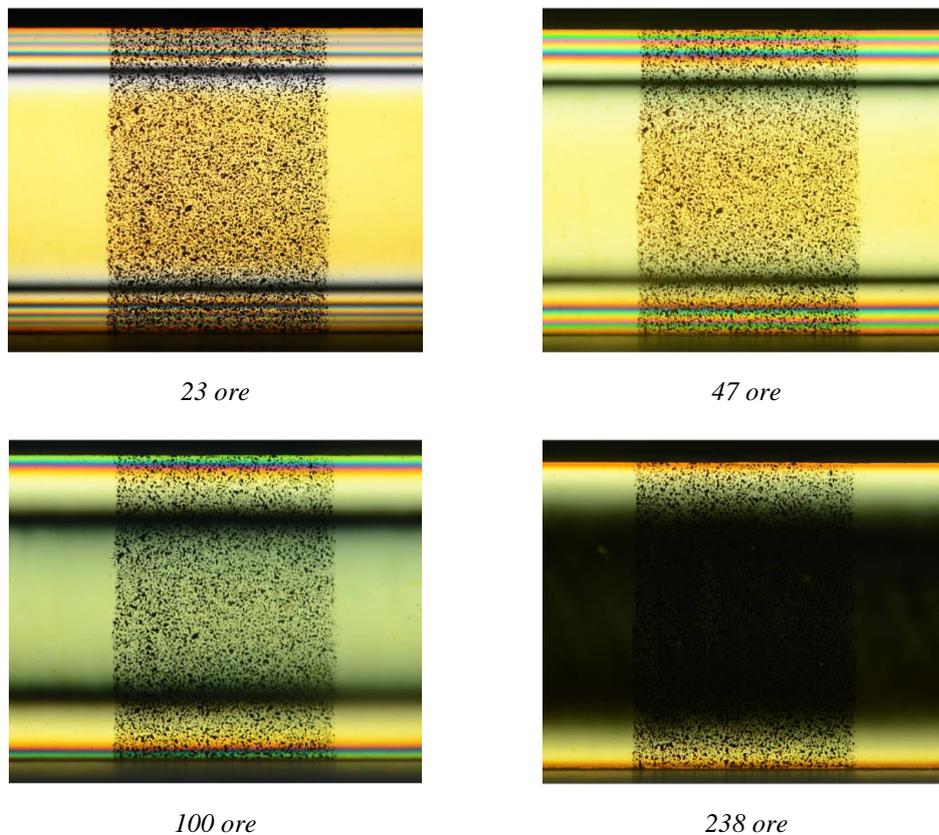


Figura 3.32 – Frange fotoelastiche acquisite al polariscopio circolare a campo scuro durante l'assorbimento in acqua ad 80 °C

In Figura 3.33 si riportano le mappe di deformazione igroscopica ε_{ig} , elaborate tramite analisi DIC durante l'assorbimento in acqua ad 80 °C.

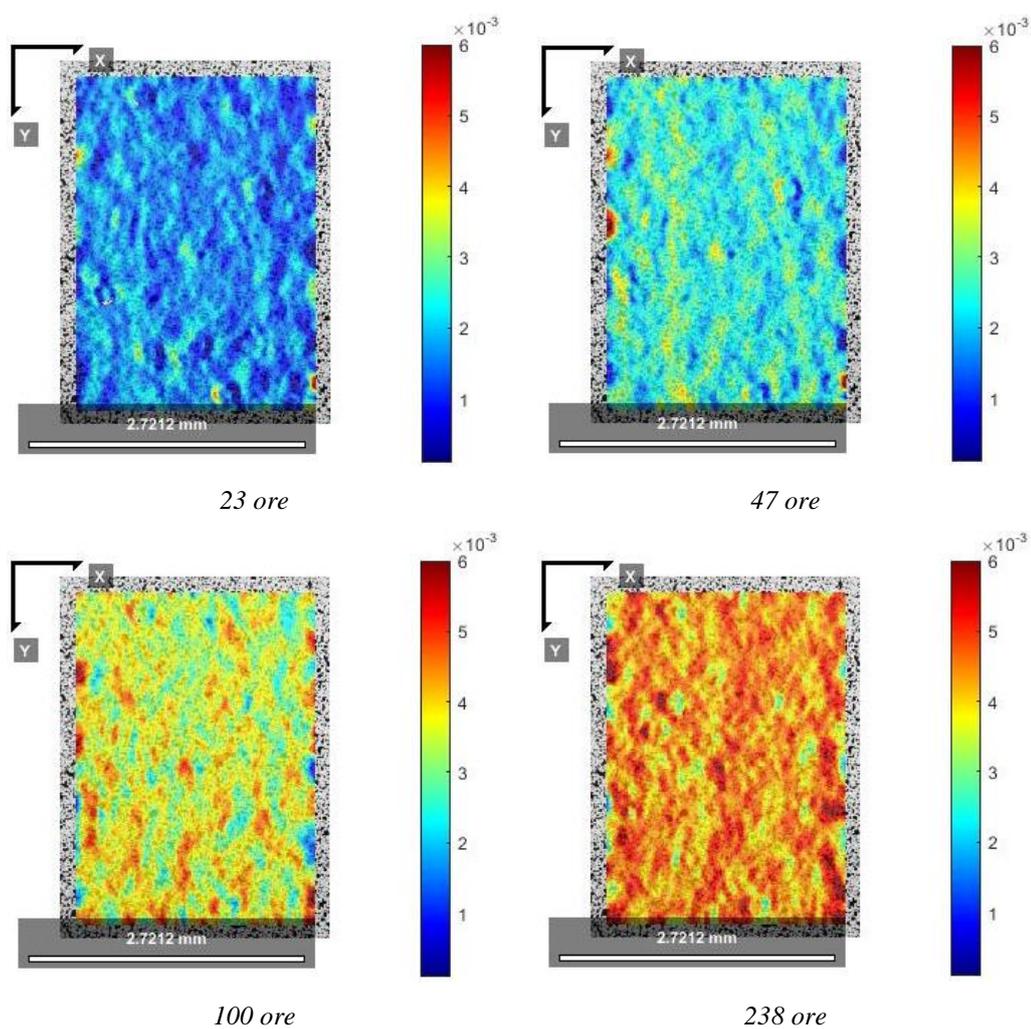


Figura 3.33 – Mappe di deformazione igroscopica ϵ_{ig} rilevate dall'analisi DIC durante l'assorbimento in acqua ad 80 °C

In Figura 3.34, si riportano le curve in funzione del tempo delle tensioni valutate in prossimità del bordo ($y/W=0,1$) e al centro ($y/W=0,5$) del provino, e le deformazioni valutate tramite analisi DIC.

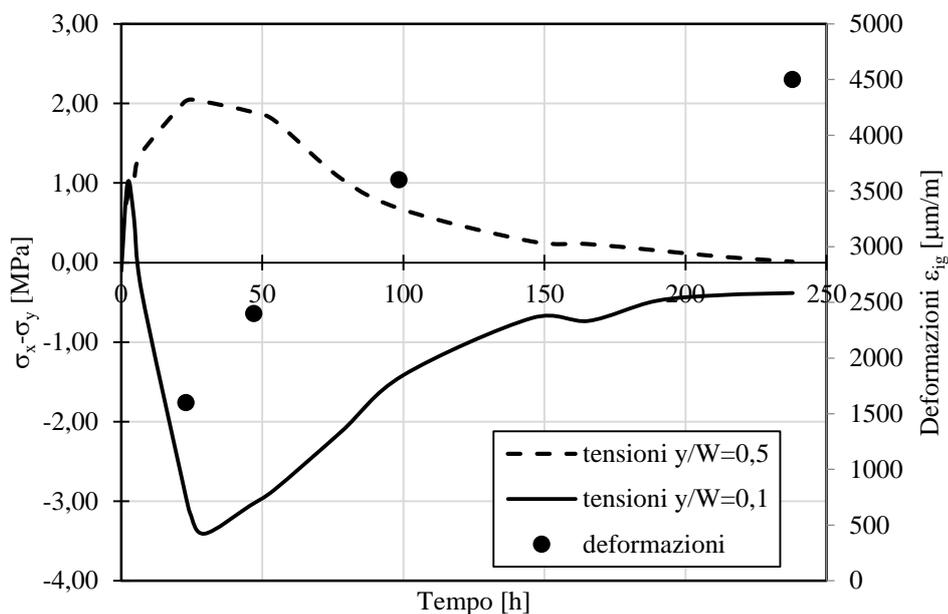


Figura 3.34 – Tensioni e deformazioni igroscopiche in DGEBA durante l'assorbimento in acqua ad 80 °C

Dal grafico di Figura 3.34, si vede che nelle prime ore di assorbimento, quando ancora non sono rilevanti le deformazioni igroscopiche, nasce lo stato di tensione igroscopico auto-equilibrato tra la parte più esterna del provino che vuole espandersi e quella più interna che, non essendo ancora raggiunta dall'acqua, mantiene il suo stato inalterato.

Con il procedere dell'assorbimento, l'acqua penetra più in profondità nel materiale, che così si rigonfia (“*swelling*”). Di conseguenza, viene meno il vincolo interno tra parte esterna e interna del materiale, le tensioni si rilassano e aumentano le deformazioni misurate con il procedere dell'assorbimento.

In particolare, le deformazioni igroscopiche ϵ_{ig} sono proporzionali alla variazione di concentrazione ΔC di acqua assorbita secondo la relazione:

$$\epsilon_{ig} = \beta \Delta C \quad 3.1$$

essendo ΔC la variazione di concentrazione di acqua e β il coefficiente di espansione igroscopica.

In letteratura si suole presentare la relazione 3.1 o in termini di deformazione percentuale e incremento di massa percentuale oppure in termini di unità di misura

esprimendo la concentrazione in unità di Massa/Volume (Stellrecht, Han and Pecht, 2004), (Jang, Yoon and Han, 2010).

Nel primo caso il coefficiente di espansione igroscopica β sarà espresso in termini percentuali, nel secondo caso sarà espresso in unità di Volume/Massa.

Esprimendo le deformazioni e l'incremento di massa in termini percentuali, si ottiene il grafico riportato in Figura 3.35.

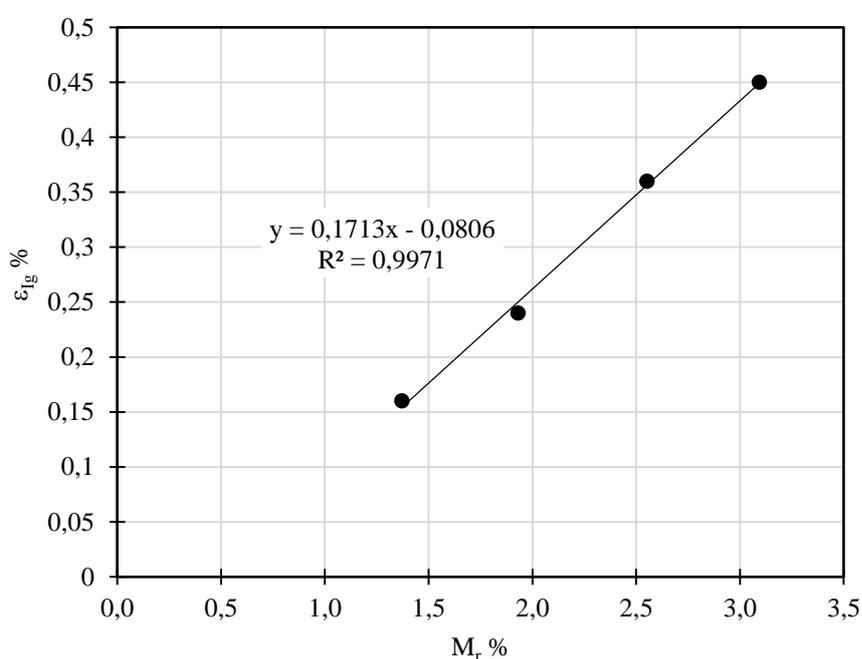


Figura 3.35 – Deformazioni igroscopiche lungo l'asse x al variare della quantità di acqua assorbita a 80 °C

Il grafico è stato costruito correlando i dati gravimetrici misurati durante l'assorbimento in acqua a 80 °C, con i corrispettivi valori di deformazione.

I punti ottenuti, si allineano lungo una retta, passante per l'origine, la cui pendenza fornisce proprio il coefficiente di espansione igroscopica β , che in questo caso vale $\beta=0,17\%$.

Nel caso in cui si volesse esprimere il coefficiente β in unità di Volume/Massa, occorre prima calcolare la variazione di concentrazione di acqua ΔC all'interno del materiale. Tale concentrazione è stata calcolata facendo il rapporto tra la massa

valutata nell'istante t , $M(t)$, meno la massa misurata in condizioni iniziali, M_i , diviso il volume iniziale V_i .

$$\Delta C = \frac{M(t) - M_i}{V_i}$$

Procedendo in questo modo si ottiene che il coefficiente di espansione igroscopica vale $\beta=0,14 \text{ mm}^3/\text{mg}$.

I valori ottenuti sono in accordo con quelli trovati da altri autori che hanno adottato la medesima tecnica su materiali simili (Stellrecht, Han and Pecht, 2004), (Jang, Yoon and Han, 2010).

La tecnica di correlazione delle immagini digitali è stata implementata con successo e si è dimostrata sensibile per misurare l'evoluzione del campo di deformazione dovuto all'assorbimento di acqua.

Tuttavia, la tecnica di correlazione delle immagini digitali richiede accorgimenti rigorosi, come:

- assicurare un contrasto sufficiente tra effetto speckle e superficie di fondo;
- realizzare una dimensione dello speckle che deve essere di dimensioni superiori a quelle del pixel della fotocamera, per garantire una variazione del segnale luminoso tra un'acquisizione e l'altra;
- assicurarsi di posizionare il provino sempre nella stessa posizione di riferimento oppure procedere con l'acquisizione in continuo in entrambi i casi di assorbimento e desorbimento.

Con questi accorgimenti i parametri fotografici di lunghezza focale, luminosità e fattore di ingrandimento non vengono alterati tra un'acquisizione e l'altra, rendendo affidabile il risultato sperimentale.

4 – Risultati: provini criccati

4.1 Stato di tensione igroscopica

Per quanto riguarda lo stato di tensione igroscopica che nasce nei provini criccati, a 50 °C le differenze tra i materiali DGEBA_t, DGEBA_f e M-SX10 si accentuano.

Come spiegato nel paragrafo 2.3.3 Analisi Fotoelastica, nel caso dei provini criccati si è anche calcolata la mappa delle isocline, al fine di osservare la direzione delle tensioni principali dal bordo all'apice della cricca.

Come si può vedere in Figura 4.1, Figura 4.2 e Figura 4.3, rispettivamente per DGEBA_t, DGEBA_f e M-SX10, nel momento di massima tensione igroscopica, il parametro dell'isoclina lungo il percorso dal bordo, $y/(W-a)=0$, all'apice della cricca $y/(W-a)=1$, si mantiene costante pari a 0°, potendo così applicare il metodo a variazione di fase a 3 immagini.



Figura 4.1 – Mappa a campo intero del parametro isoclina θ di DGEBA_t dopo 40 ore di assorbimento in acqua a 50 °C

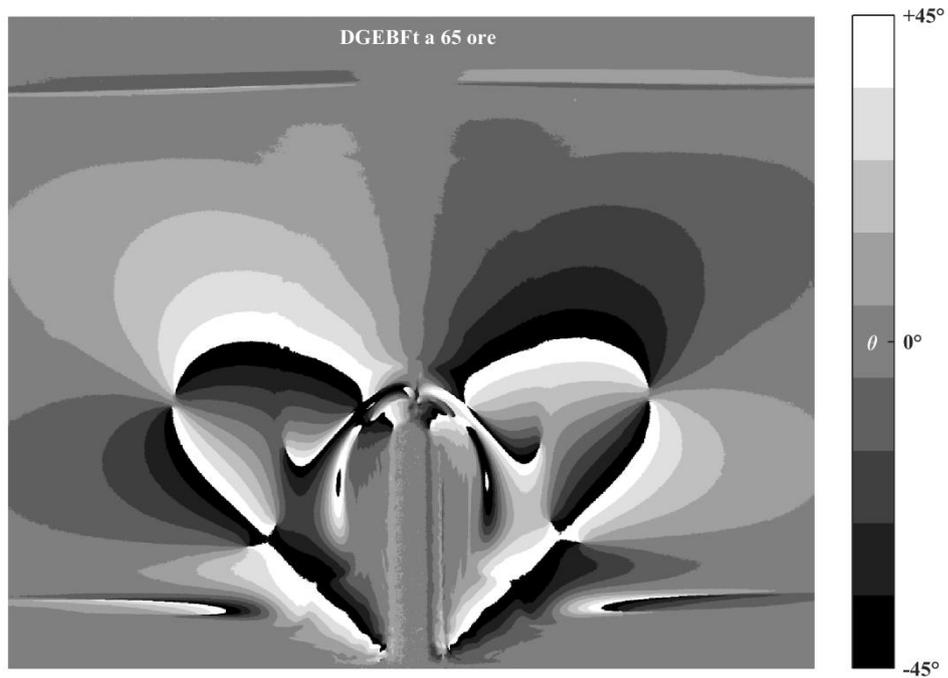


Figura 4.2 – Mappa a campo intero del parametro isoclina θ di DGEbFt dopo 65 ore di assorbimento in acqua a 50 °C

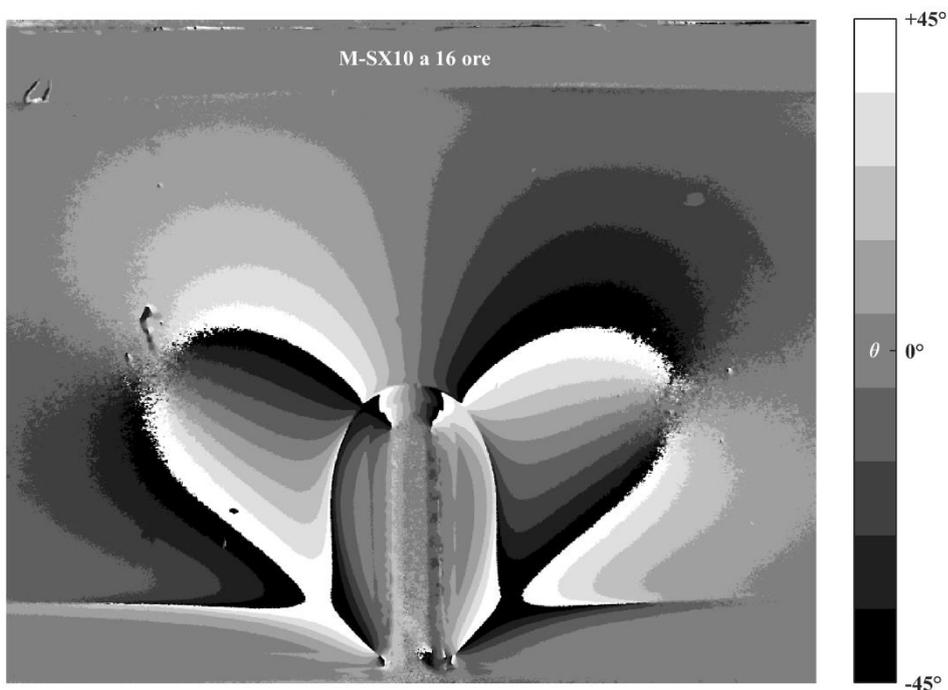


Figura 4.3 – Mappa a campo intero del parametro isoclina θ di M-SX10 dopo 16 ore di assorbimento in acqua a 50 °C

La Figura 4.4 riporta le tensioni igroscopiche nei provini criccati nei punti vicino il bordo $y/(W-a)=0,1$ e vicino all'apice della cricca $y/(W-a)=0,9$, in funzione del tempo.

Lo stato di tensione risulta essere molto più accentuato per il DGEBA_t, invece per la resina M-SX10 si sviluppa soltanto verso la saturazione uno stato di tensione residua di compressione.

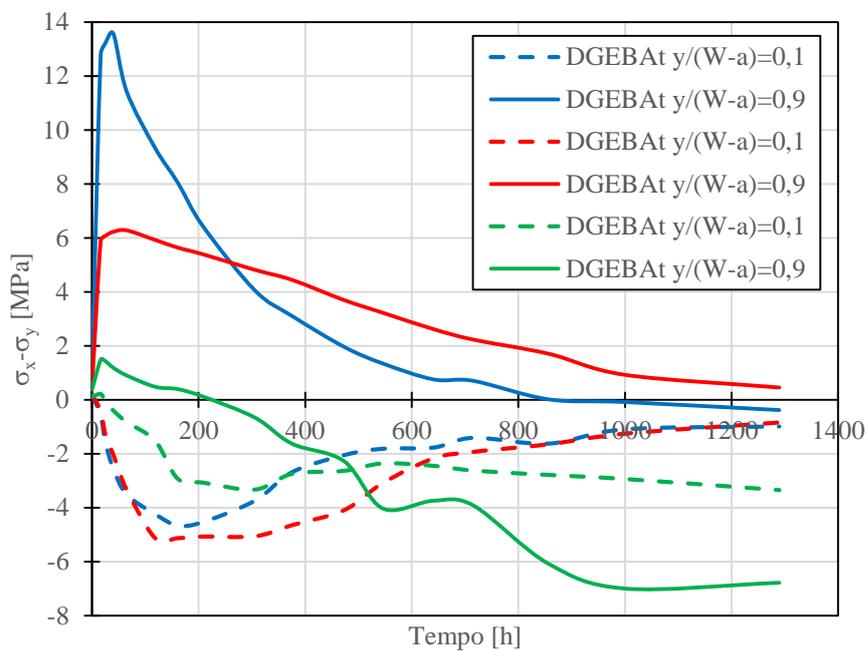


Figura 4.4 – Tensioni igroscopiche nei materiali invecchiati a 50 °C in prossimità del bordo $y/(W-a)=0,1$ e dell'apice della cricca $y/(W-a)=0,9$

Anche la mappa fotoelastica (Figura 4.5 e Figura 4.6) è profondamente diversa tra DGEBA_t e DGEBA_ft rispetto a M-SX10, come già riscontrato nel caso dei provini integri (Figura 3.18).

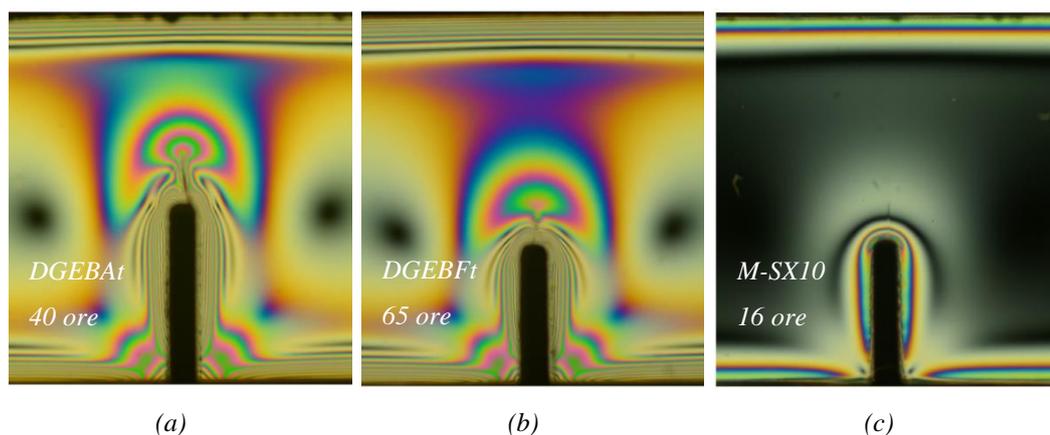


Figura 4.5 – Isocromatiche nei provini criccati di DGEBA (a) DGEBFt (b) e M-SX10 (c) nello stato di massima tensione igroscopica

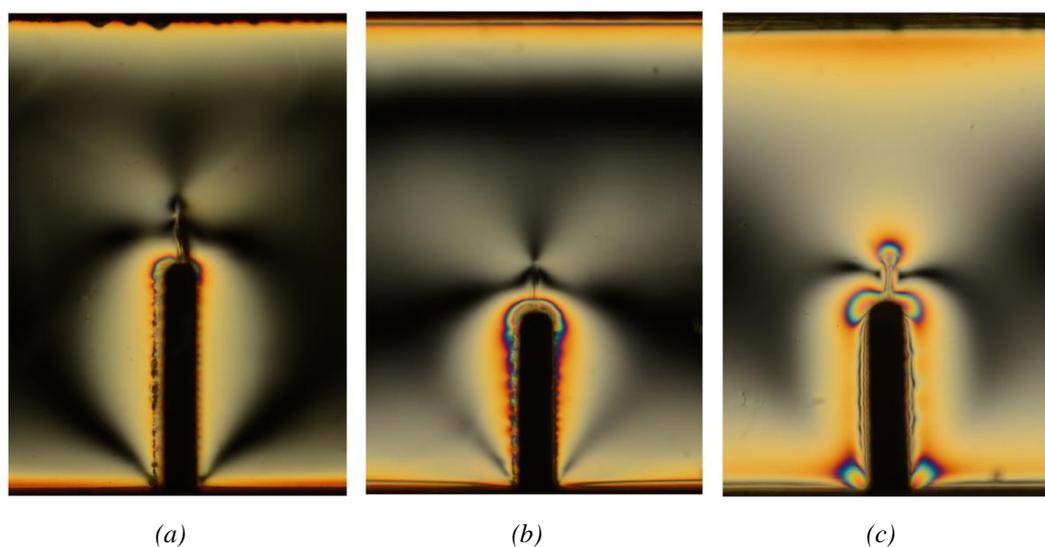


Figura 4.6 – Isocromatiche nei provini criccati di DGEBA (a) DGEBFt (b) e M-SX10 (c) dopo 2500 ore di assorbimento di acqua a 50 °C

Nei primi due materiali, le frange fotoelastiche seguono i fianchi della cricca sin dall'inizio del periodo di assorbimento (Figura 4.5a-b). Nella resina M-SX10 invece all'inizio del periodo dell'assorbimento le frange fotoelastiche seguono il contorno dell'intaglio senza essere influenzate dalla presenza della cricca (Figura 4.5c).

Verso la saturazione del materiale DGEBA e DGEBFt mostrano un rilassamento dello stato tensionale e nell'immagine fotoelastica non appaiono frange (Figura

4.6a-b). Nella resina M-SX10 invece le frange fotoelastiche cambiano la loro configurazione, disponendosi lungo i fianchi della cricca e si rileva così lo stato di tensione di compressione (Figura 4.6c).

Confrontando le resine DGEBA_t e DGEBA_f, anche nel caso di provini criccati (Figura 4.4) la resina DGEBA_f mantiene per più tempo uno stato di tensione igroscopica rispetto alla resina DGEBA_t, come osservato nel caso di materiale privo di difetti (Figura 3.26).

La Figura 4.7 riporta come è distribuito lo stato di massima tensione lungo la sezione del provino dal bordo, $y/(W-a)=0$, all'apice della cricca, $y/(W-a)=1$, nell'istante di massima tensione igroscopica dei materiali osservati.

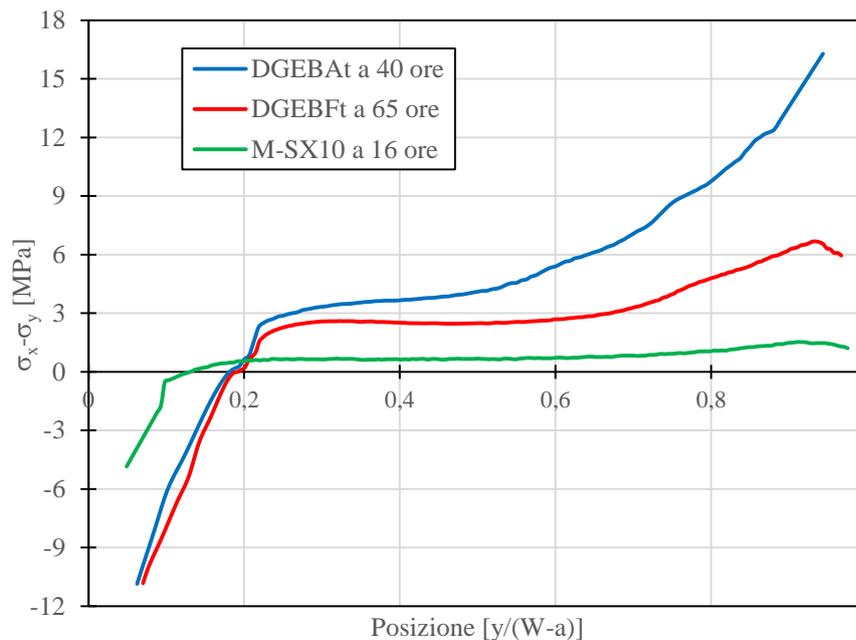


Figura 4.7 – Tensioni igroscopiche dal bordo all'apice della cricca nei materiali invecchiati in acqua a 50 °C

È importante osservare in questo grafico che nel caso di DGEBA_f e M-SX10 è presente un'inversione di tendenza della curva in prossimità dell'apice della cricca. Nel caso del DGEBA_t tale tendenza non è osservabile in quanto l'immagine fotoelastica non ha consentito di analizzare il ritardo fotoelastico oltre un certo punto a causa del fronte della cricca. Tuttavia, è da tenere presente l'andamento

delle frange fotoelastiche (vedi Figura 4.5a) parallele ai fianchi della cricca e la curva di DGEBFt, in quanto tali caratteristiche si sono ripetute nell'assorbimento in acqua a 80 °C e verranno richiamate nel paragrafo 4.2 Tenacità alla frattura.

In Figura 4.8 è riportato il confronto tra le tensioni igroscopiche che nascono in prossimità dell'apice della cricca in funzione del tempo nei materiali DGEBA_t e DGEBF_t immersi in acqua a 50 °C e 80 °C.

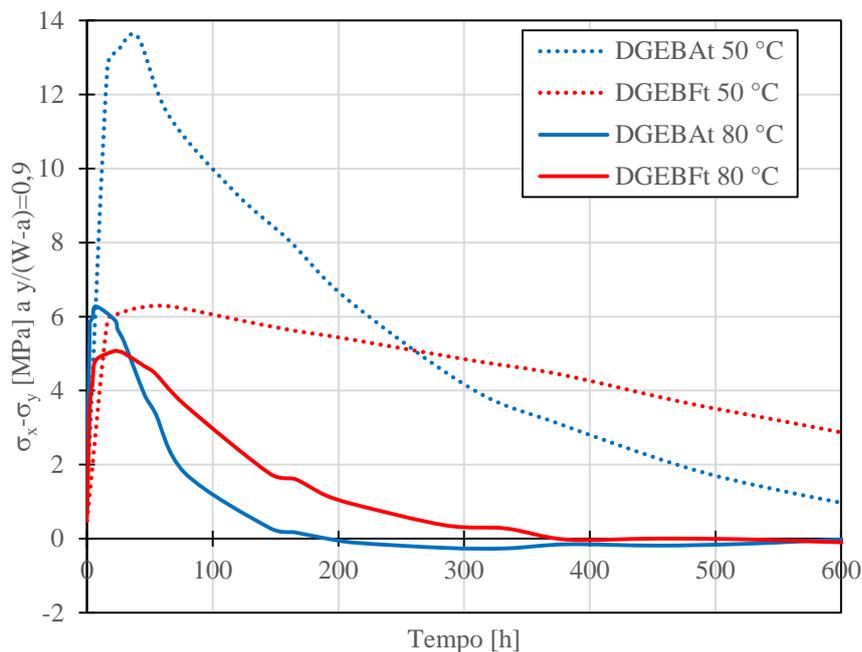


Figura 4.8 – Tensioni igroscopiche all'apice della cricca in DGEBA_t e DGEBF_t durante i processi di assorbimento in acqua a 50 °C e 80 °C

In entrambi i casi, all'apice della cricca la resina DGEBA_t presenta un maggiore stato di tensione rispetto alla resina DGEBF_t.

Durante l'assorbimento a 50 °C, tale differenza è maggiore ed in particolare nel DGEBA_t si sviluppa uno stato di tensione superiore rispetto a quanto si verifica nell'assorbimento a 80 °C, come si vede in Figura 4.9 che riporta le tensioni igroscopiche in funzione della geometria. Ciò probabilmente è dovuto alla diversa forma dell'apice della cricca che si è creata nel DGEBA_t (Figura 4.15). Nel DGEBF_t il fronte di cricca creato nei due casi di assorbimento è simile (Figura

4.16), di conseguenza non si osservano sostanziali differenze tra le tensioni igroscopiche a 50 °C e a 80 °C.

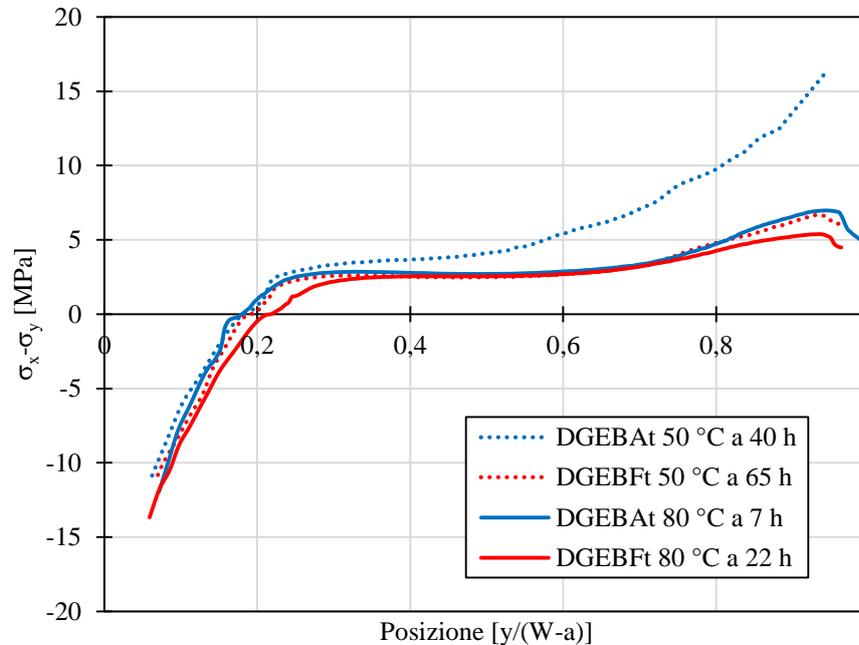


Figura 4.9 – Tensioni igroscopiche dal bordo all'apice della cricca in DGEBA e DGEBFt invecchiati in acqua a 50 °C e 80 °C

Dalla Figura 4.9, come già visto caso dell'assorbimento a 50 °C, anche durante l'assorbimento ad 80 °C si osserva in prossimità dell'apice della cricca ($0,9 < y/W < 1$) un'inversione di tendenza della curva delle tensioni igroscopiche.

Tale andamento è giustificato dal fatto che parte dei fianchi della cricca sono soggetti all'assorbimento di acqua, quindi, nella fase iniziale dell'assorbimento sono soggetti ad uno stato di compressione e ciò comporterebbe quindi una diminuzione dello stato tensionale in prossimità dell'apice della cricca.

Inoltre, il valore di tenacità alla frattura calcolato in questo frangente, risulta maggiore rispetto alla condizione iniziale di materiale asciutto. Questo innalzamento della tenacità alla frattura nelle prime fasi dell'assorbimento trova una spiegazione con lo stato tensionale di compressione osservato, come sarà illustrato più avanti nel paragrafo 4.2 Tenacità alla frattura.

In Figura 4.10 si riporta l'andamento delle tensioni igroscopiche nei provini criccati in fase di desorbimento.

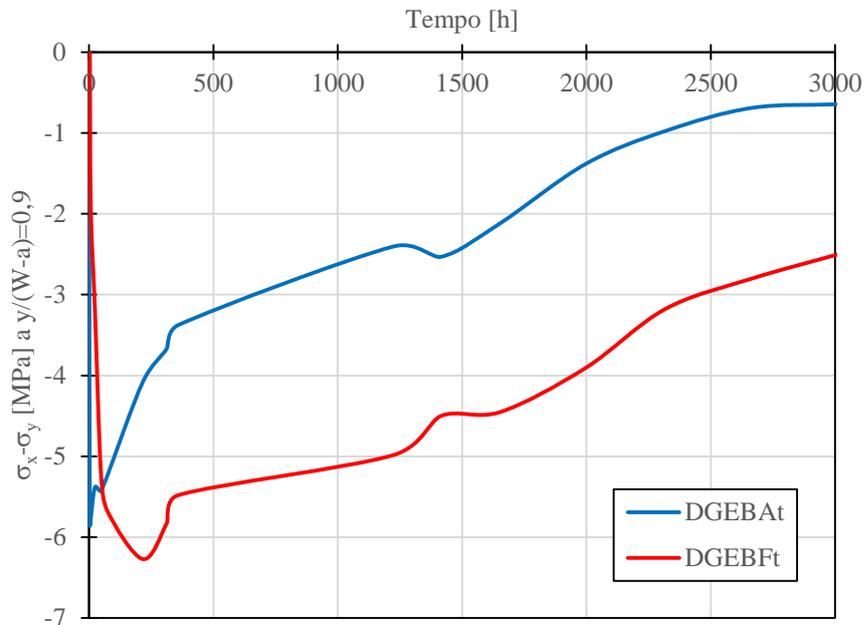


Figura 4.10 – Tensioni igroscopiche in fase di desorbimento nei provini criccati di DGEBA e DGEBF

Durante il desorbimento sia la resina DGEBA sia la resina DGEBF manifestano un massimo valore dello stato di tensione igroscopica all'apice della cricca molto simile, come si può vedere sia dalla Figura 4.10 che riporta le tensioni igroscopiche in funzione del tempo, sia dalla Figura 4.11 che riporta le tensioni igroscopiche nell'istante di massimo valore lungo il percorso oggetto di analisi, dal bordo ($y/(W-a)=0$) all'apice della cricca ($y/(W-a)=1$). Come osservato nei provini integri, anche in questo caso il massimo stato di tensione nella resina DGEBF si verifica dopo la resina DGEBA, e lo stato di tensione igroscopica in DGEBF permane per più tempo. Raggiunta la condizione di materiale desorbito dopo circa 3000 ore di desorbimento, è presente ancora nel DGEBF uno stato di tensione residua, a differenza della resina DGEBA che invece risulta scarica di tensioni igroscopiche.

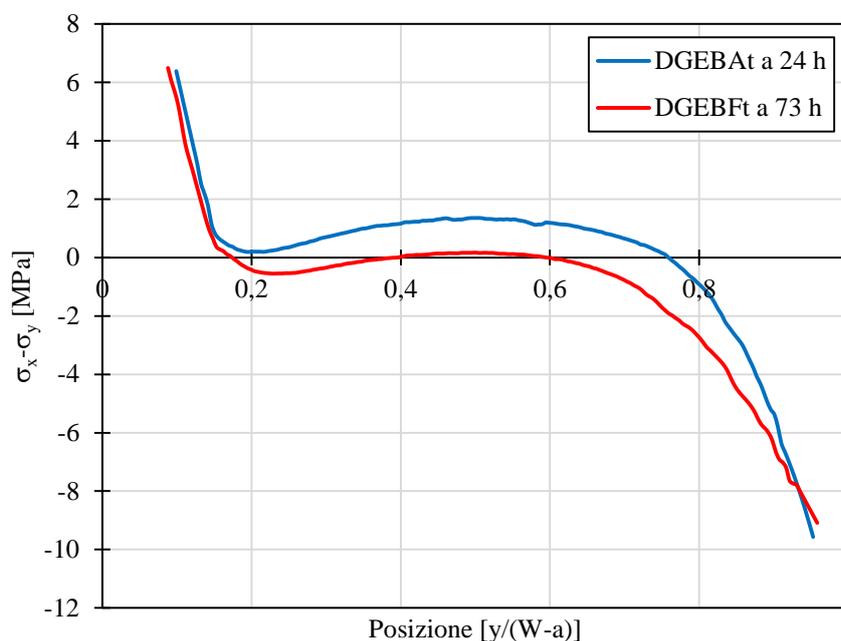


Figura 4.11 – Tensioni igroscopiche dal bordo all'apice della cricca in DGEBA e DGEBFt nell'istante di massima tensione durante il desorbimento

4.1.1 Confronto tra analisi fotoelastiche in luce gialla e luce rossa

Al fine di monitorare con maggiore continuità l'evoluzione dello stato di tensione igroscopico che nasce durante la fase di assorbimento, i provini integri e criccati delle resine DGEBA e DGEBFt sono stati immersi in un bagno termico ad 80 °C, il quale è stato posizionato all'interno del polariscopio circolare. Utilizzando una sorgente di luce LED rossa ogni ora sono state acquisite le immagini fotoelastiche, elaborate successivamente con i metodi a variazione di fase e di Fourier nel caso dei provini criccati, solo con il metodo a variazione di fase per i provini integri. Nella seguente Figura 4.12, si riporta il confronto delle tensioni igroscopiche che nascono durante le prime ore di assorbimento nei provini integri di DGEBA e DGEBFt analizzati in entrambe le condizioni di setup fotoelastico in luce gialla e in luce rossa.

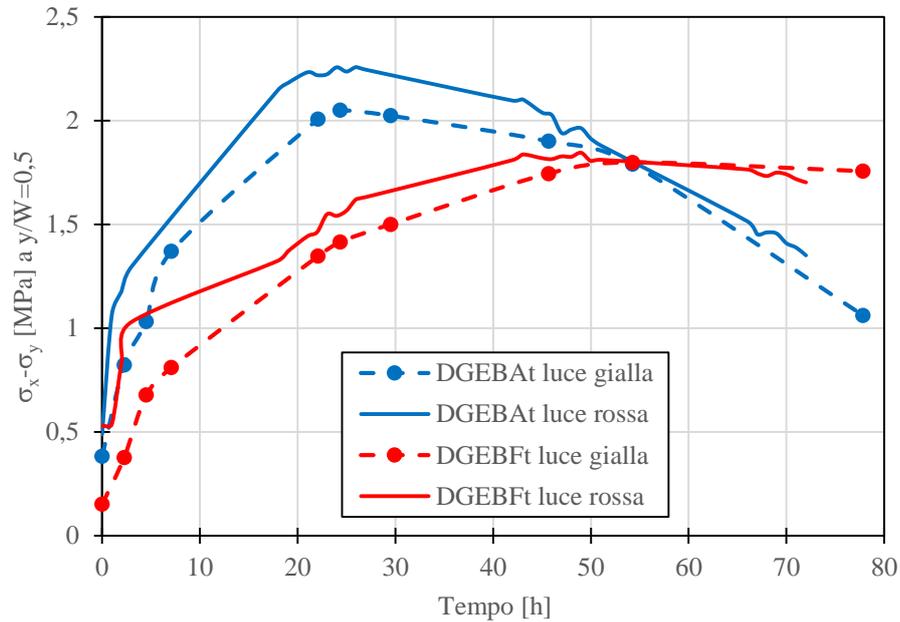


Figura 4.12 – Tensioni igrosopiche nei provini integri a $y/W=0,5$ durante l'assorbimento ad 80°C ottenute in luce gialla e luce rossa

Dal grafico si vede come in entrambe le configurazioni le tensioni igrosopiche ottenute siano poco differenti. La piccola differenza è dovuta al differente spessore dei provini impiegati in ciascuna analisi fotoelastica. In particolare gli spessori dei provini di DGEBA differiscono di 0,15 mm, quelli di DGEBFt di 0,22 mm.

In entrambi i casi, i provini più spessi sono stati usati nell'analisi fotoelastica in luce gialla, motivo per cui le tensioni igrosopiche in questo caso risultano inferiori a quelle dei provini analizzati in luce rossa (vedi relazione 2.17).

Tale risultato ha consentito di trarre considerazioni utili per il futuro dell'applicazione della luce LED in fotoelasticità:

- con la luce LED rossa non si osserva un'attenuazione dell'ordine di frangia fino al sesto ordine (vedi Appendice B – Caratterizzazione sorgente di luce LED RGB);
- la striscia LED adottata consente di passare da una sorgente monocromatica rossa, ad una sorgente monocromatica verde o blu o ad una sorgente di luce bianca tramite un'operazione da telecomando, in questo modo il setup

fotoelastico non viene alterato in alcun modo dal cambio di sorgente luminosa;

- non estraendo i provini dal bagno termico, non è necessario attendere che questi ultimi raggiungano l'equilibrio termico con l'ambiente circostante prima di acquisire l'immagine;
- nelle applicazioni in cui è elevato l'ordine di frangia rilevato, è possibile applicare il metodo di Fourier senza frange portanti, acquisendo tramite impostazione automatica del dispositivo in uso, una immagine per calcolare il ritardo fotoelastico e quindi le tensioni igroscopiche.

A proposito dei provini criccati, la Figura 4.13 mostra le curve di tensioni igroscopiche che nascono in prossimità dell'apice della cricca nei provini di DGEBA_t e DGEBF_t, ottenute sia in luce gialla sia un luce rossa.

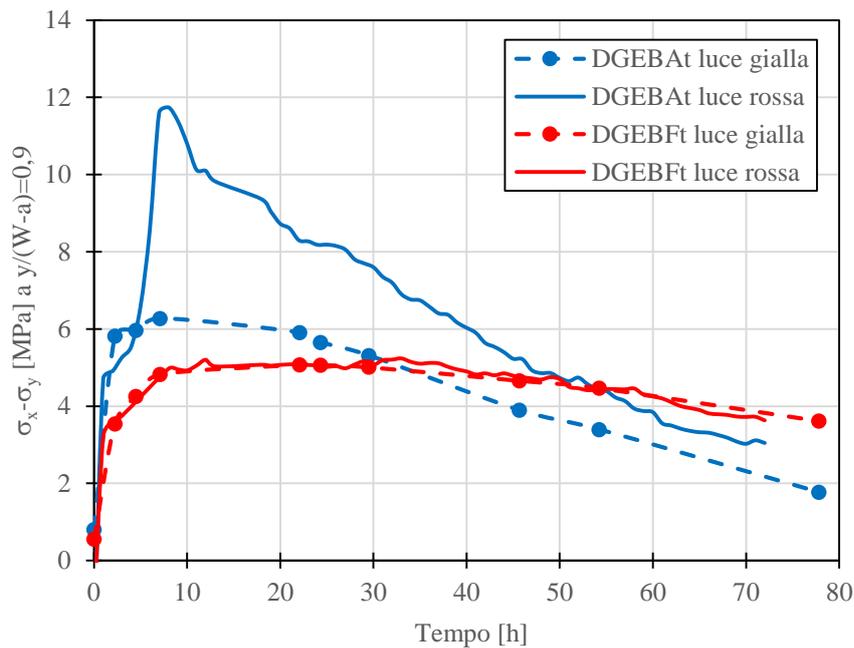


Figura 4.13 – Tensioni igroscopiche nei provini criccati a $y/W=0,9$ durante l'assorbimento a 80°C ottenute in luce gialla e luce rossa

Il grafico mostra due situazioni per DGEBA_t e DGEBF_t profondamente diverse. La differenza in questo caso è dovuta al fronte di cricca generato.

Infatti, il fronte di cricca del provino di DGEBA_t analizzato in luce rossa è molto simile a quello del medesimo provino invecchiato a 50 °C e analizzato in luce gialla. Invece, nel caso del provino di DGEBA_t invecchiato ad 80 °C e analizzato in luce gialla, si è riuscito ad ottenere un fronte di cricca molto simile a quelli dei provini di DGEBA_f_t.

Per comprendere meglio l'influenza dell'apice della cricca sullo stato tensionale igroscopico, le figure seguenti riportano le tensioni igroscopiche in prossimità dell'apice della cricca per ciascun materiale nelle tre seguenti condizioni:

- assorbimento a 50 °C, analisi fotoelastica in luce gialla;
- assorbimento a 80 °C, analisi fotoelastica in luce gialla;
- assorbimento a 80 °C, analisi fotoelastica in luce rossa.

In Figura 4.14, si riportano le tensioni igroscopiche valutate in prossimità dell'apice della cricca nel provino di DGEBA_t.

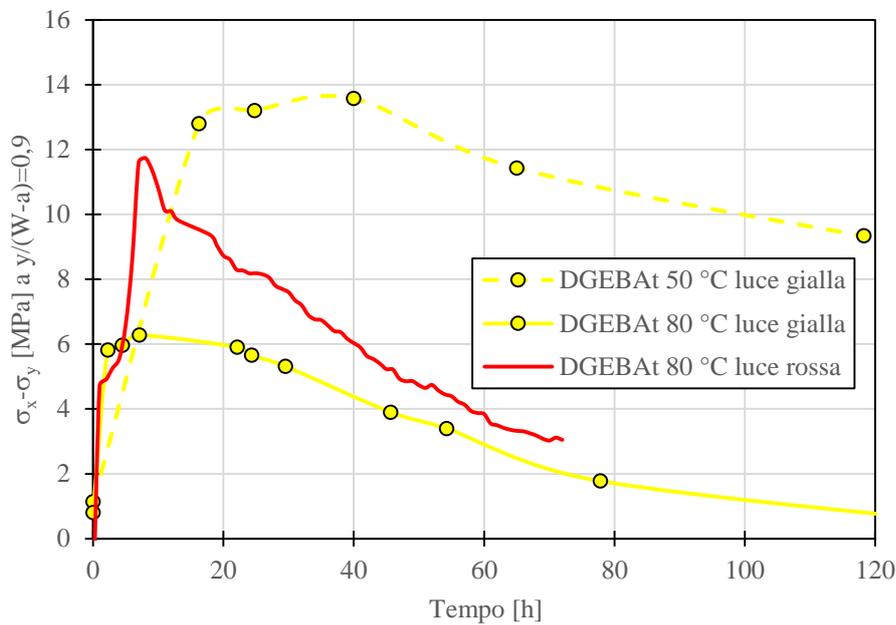


Figura 4.14 – Tensioni igroscopiche a $y/(W-a)=0,9$ in DGEBA_t nelle diverse condizioni di analisi fotoelastica

Si può vedere come, le tensioni valutate nel caso dell'assorbimento a 80 °C analizzato in luce gialla siano inferiori rispetto a quelle valutate nelle altre due condizioni.

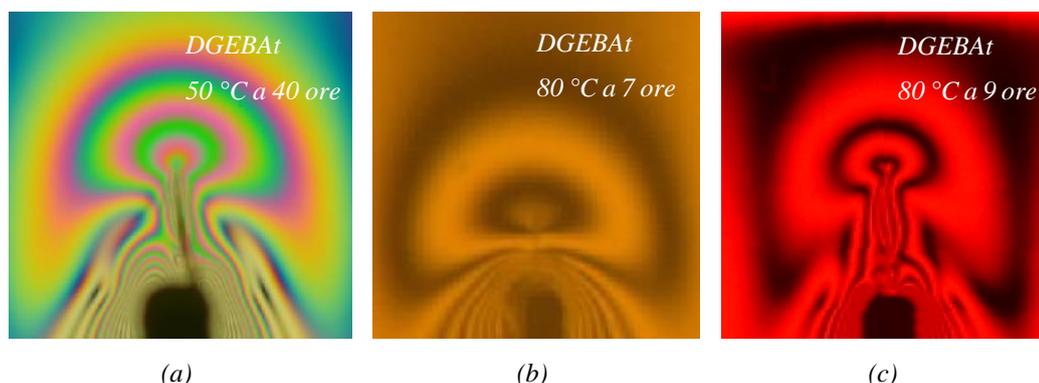


Figura 4.15 – Fronte di cricca dei provini di DGEBA

Nella Figura 4.15 sono riportati anche i fronti di cricca generati: la somiglianza nei due casi a 50 °C e 80 °C analizzato in luce rossa spiega le tensioni igroscopiche ottenute. In particolare nei due casi a 50 °C analizzato in luce gialla e 80 °C analizzato in luce rossa, il picco di tensione risulta simile a causa dell'analogo fronte di cricca, ma la cinetica è completamente diversa a causa della diversa temperatura di assorbimento.

Nel caso del DGEBFt, si è riuscito ad ottenere per tutti e tre i casi un fronte di cricca molto simile (Figura 4.16), pertanto le curve delle tensioni igroscopiche riportate in Figura 4.17 non mostrano differenza sostanziali come nel caso del DGEBA.

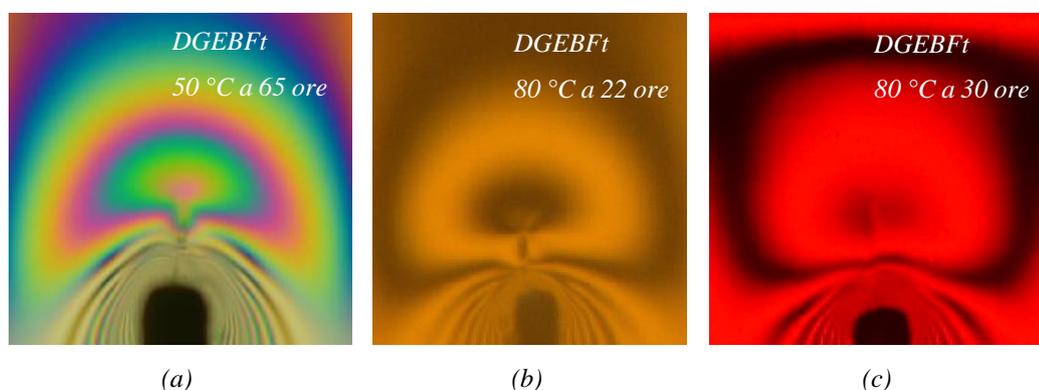


Figura 4.16 – Fronte di cricca dei provini di DGEBFt

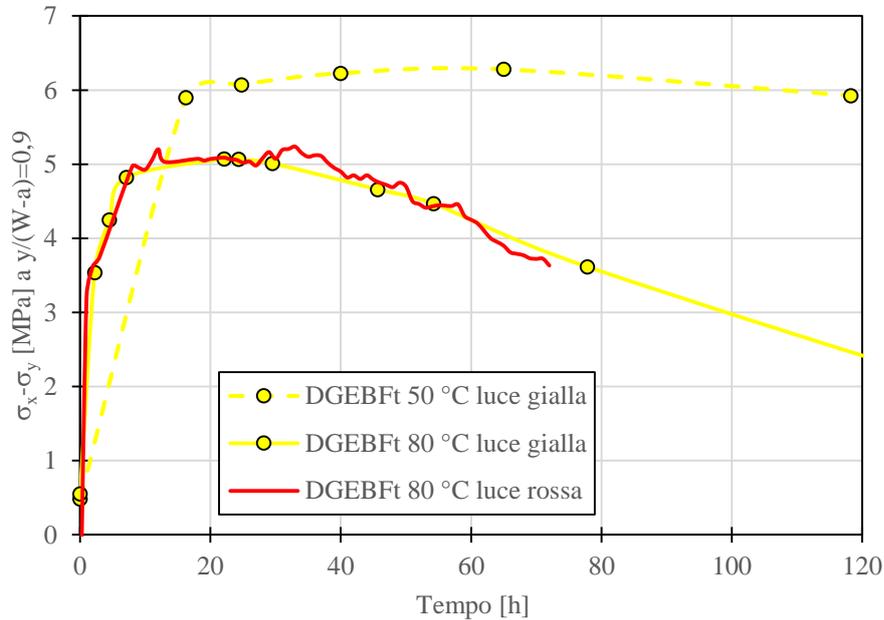


Figura 4.17 – Tensioni igroscopiche a $y/(W-a)=0,9$ in DGEBA e DGEBFt nelle diverse condizioni di analisi fotoelastica

Nel DGEBA non si è riuscito ad ottenere un fronte di cricca omogeneo per tutti i provini analizzati a causa della maggiore fragilità della resina DGEBA rispetto alla resina DGEBFt.

4.2 Tenacità alla frattura

I materiali sottoposti alle prove di tenacità alla frattura sono le resine DGEBA, DGEBFt e M-SX10 invecchiati in acqua a 50 °C solo nella configurazione di provini pre-criccati e DGEBA e DGEBFt invecchiati in acqua a 80 °C nelle configurazioni di provini pre-criccati e post-criccati.

In Figura 4.18 e in Tabella 4.1 si riportano i valori di tenacità alla frattura dei materiali invecchiati in acqua a 50 °C, ottenuti nelle condizioni iniziali (C.I.) prima dell'invecchiamento idro-termico, nelle condizioni in cui i provini presentano tensioni igroscopiche (C.T.I.) e nelle condizioni di materiale saturato (C.S.).

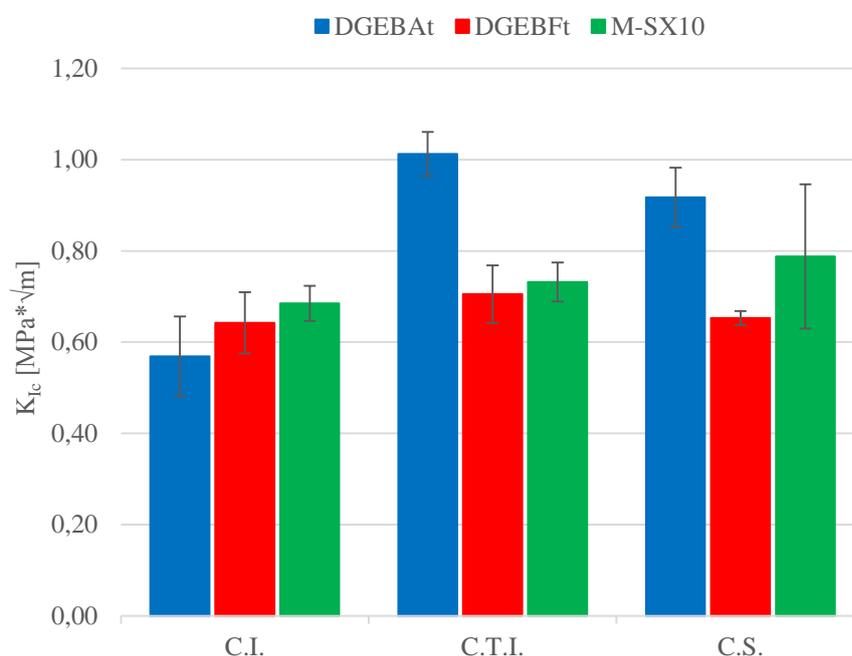


Figura 4.18 – Valori di tenacità alla frattura dei materiali invecchiati in acqua a 50 °C

Dai risultati ottenuti si osserva, in generale, un aumento del valore di tenacità alla frattura K_{Ic} al procedere dell'assorbimento fino alle condizioni di saturazione. Tale fenomeno, meno accentuato in DGEBFt, è l'effetto dell'assorbimento di acqua, che causa la plasticizzazione del materiale.

Tuttavia, ciascun materiale analizzato presenta un diverso fenomeno di plasticizzazione al procedere dell'assorbimento.

La resina DGEBA caratterizzata da un'elevata T_g , mostra un aumento del valore di tenacità alla frattura maggiore nelle condizioni in cui sono presenti tensioni igroscopiche. Raggiunte le condizioni di saturazione, il valore di tenacità alla frattura diminuisce, ma si mantiene comunque più alto rispetto alle condizioni iniziali.

La resina DGEBFt invece non presenta incrementi notevoli di tenacità, con il procedere dell'assorbimento. Come per il DGEBA, anche in questo caso, la tenacità aumenta leggermente in presenza di tensioni igroscopiche.

In condizione di materiale saturato, il valore di tenacità alla frattura della resina DGEbFt torna ad un valore simile a quello misurato nelle condizioni iniziali.

L'incremento di tenacità alla frattura nei materiali DGEbAt e DGEbFt nelle condizioni in cui sono presenti tensioni igroscopiche, è dovuto proprio alla presenza nei fianchi della cricca di uno stato tensionale di compressione durante la fase iniziale del processo di assorbimento. Tale stato di compressione, osservato tramite le analisi fotoelastiche, comprime i fianchi della cricca, rendendo necessario, nella fase di test di tenacità alla frattura, un carico superiore affinché la cricca si propaghi. Con il procedere dell'assorbimento, le tensioni igroscopiche si annullano, ed il valore di tenacità alla frattura misurato è legato essenzialmente all'effetto di plasticizzazione dovuto all'assorbimento di acqua.

Nel caso della resina M-SX10 il fenomeno osservato è diverso rispetto ai sistemi ad elevata densità di reticolazione polimerica DGEbAt e DGEbFt.

Infatti, raggiunte le condizioni di saturazione, nella resina M-SX10 continuano ad essere presenti tensioni igroscopiche residue, disposte lungo i fianchi della cricca. Pertanto si può concludere che nel M-SX10 l'incremento di tenacità sia dovuto sia all'assorbimento di acqua sia alla presenza di tensioni igroscopiche di compressione.

Richiamando i dati di temperatura di transizione vetrosa, riportati in Tabella 4.1, le resine DGEbAt e DGEbFt presentano fenomeni opposti per quanto riguarda la variazione dei valori di T_g e di K_{Ic} . Infatti, la resina DGEbAt, rispetto alla resina DGEbFt, mostra una minore variazione della temperatura di transizione vetrosa e una maggiore variazione della tenacità alla frattura durante il processo di assorbimento a 50 °C. L'opposto si verifica per la resina DGEbFt.

Nella resina M-SX10, invece, fino alle condizioni di saturazione, si è osservato un valore di T_g pressoché invariato ed una tenacità alla frattura crescente.

Tabella 4.1 – Valori di K_{Ic} e T_g dei materiali invecchiati in acqua a 50 °C

Materiale	Condizioni	K_{Ic} [MPa* \sqrt{m}]	T_g [°C]
DGEBA _t	C.I.	0,57 ± 0,09	226
	C.T.I.	1,01 ± 0,05	223
	C.S.	0,92 ± 0,07	181-218
DGEBF _t	C.I.	0,64 ± 0,07	202
	C.T.I.	0,70 ± 0,06	176
	C.S.	0,65 ± 0,02	150-173
M-SX10	C.I.	0,68 ± 0,04	90
	C.T.I.	0,73 ± 0,04	93
	C.S.	0,79 ± 0,16	91

I risultati di tenacità alla frattura dei materiali DGEBA_t e DGEBF_t invecchiati ad 80 °C sono riportati in Figura 4.19 e Figura 4.20, rispettivamente nel caso di provini pre-criccati e di provini post-criccati. La Tabella 4.2 raccoglie i valori ottenuti nei due casi nelle diverse condizioni di invecchiamento.

Nel caso dei provini pre-criccati di resina DGEBA_t, lo stato tensionale igroscopico influenza il valore di tenacità alla frattura. Infatti, anche nel caso dell'assorbimento in acqua a 80 °C si è ripetuto lo stesso andamento del valore di tenacità alla frattura osservato nel caso dell'assorbimento in acqua a 50 °C.

In particolare, in presenza di tensioni igroscopiche (C.T.I.), il valore di tenacità alla frattura risulta essere il maggiore tra tutti i valori di tenacità alla frattura valutati durante l'invecchiamento.

Inoltre, considerando il provino post-criccato, si osserva già un incremento della tenacità alla frattura in C.T.I. che si mantiene circa costante fino alle condizioni di saturazione (C.S.). Ciò quindi suggerirebbe che per DGEBA_t l'incremento di tenacità alla frattura in C.T.I. è dovuto sia allo stato tensionale igroscopico sia ad una plasticizzazione dovuta all'assorbimento di acqua.

Terminato lo stato di tensione, l'incremento del valore di tenacità alla frattura in condizione di saturazione è dovuto solo all'assorbimento di acqua.

Sempre per la resina DGEBA_t, raggiunte le condizioni di materiale desorbito, si osserva un diverso risultato tra le condizioni di provino pre-criccato e provino post-criccato.

Nel primo caso (Figura 4.19), il valore di tenacità alla frattura diminuisce ma si mantiene comunque superiore al valore iniziale; nel secondo caso invece (Figura 4.20), anche nelle condizioni di materiale desorbito, il valore di tenacità alla frattura risulta di poco inferiore al valore ottenuto in condizione di saturazione.

È possibile ricondurre tale differenza alla presenza della cricca. Infatti, durante la fase di desorbimento, lo stato di tensione sui fianchi della cricca risulta essere di trazione, proprio perché questa regione tende a desorbire acqua, come accade nei restanti bordi del provino; ciò comporterebbe quindi un infragilimento del materiale.

Invece, nel caso di provini invecchiati senza cricca è possibile quindi che il desorbimento di acqua non influenzi il valore di tenacità alla frattura, e che influenzi soltanto il valore di T_g che risulta essere vicino a quello valutato nelle condizioni iniziali (Tabella 4.2).

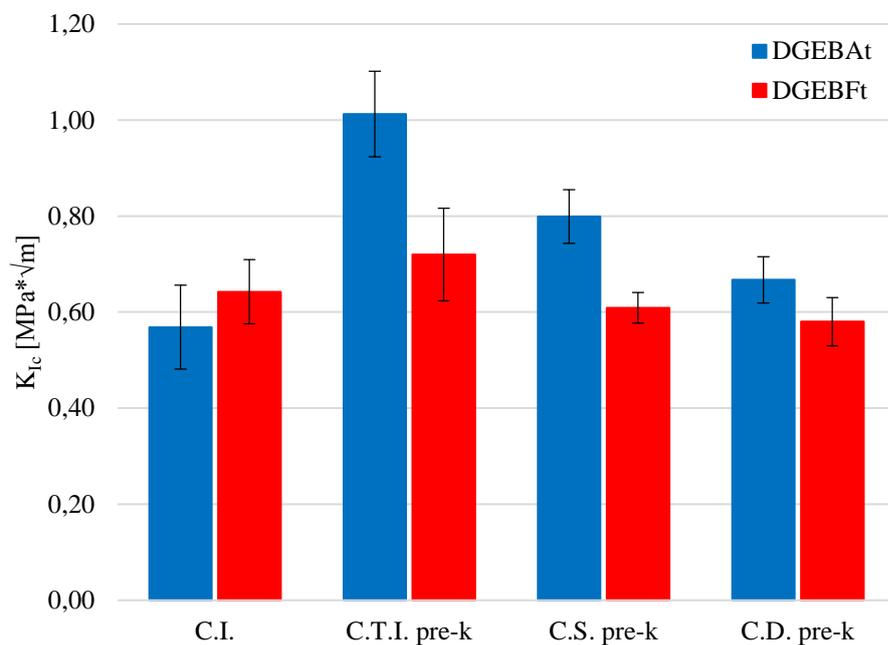


Figura 4.19 – Tenacità alla frattura: provini pre-criccati di DGEBA e DGEBFt invecchiati in acqua a 80 °C e desorbiti

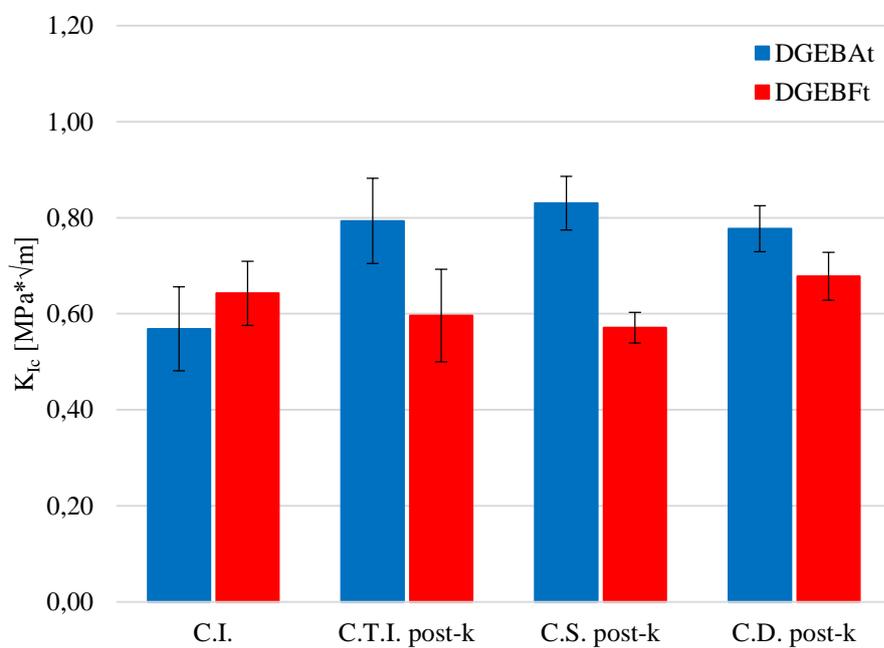


Figura 4.20 – Tenacità alla frattura: provini post-criccati di DGEBA e DGEBFt invecchiati in acqua a 80 °C e desorbiti

Tabella 4.2 – Valori di K_{Ic} di DGEBA_t e DGEEF_t invecchiati ad 80 °C
nel caso di provini pre-criccati e post-criccati

Materiale	Condizioni	K_{Ic} pre-criccati [MPa*√m]	K_{Ic} post-criccati [MPa*√m]	T_g [°C]
DGEBA _t	C.I.	0,57 ± 0,09	-	226
	C.T.I.	1,01 ± 0,09	0,79 ± 0,05	225
	C.S.	0,80 ± 0,06	0,83 ± 0,03	179-202
	C.D.	0,67 ± 0,05	0,78 ± 0,02	217
DGEBF _t	C.I.	0,64 ± 0,07	-	202
	C.T.I.	0,72 ± 0,10	0,60 ± 0,09	190
	C.S.	0,61 ± 0,03	0,57 ± 0,02	142-168
	C.D.	0,58 ± 0,05	0,68 ± 0,02	171

Per quanto riguarda la resina DGEBF_t si osserva una variazione della tenacità alla frattura meno accentuata rispetto alla resina DGEBA_t.

In particolare, nel caso dei provini pre-criccati, la resina DGEBF_t presenta un lieve aumento di tenacità alla frattura quando sono presenti tensioni igroscopiche; successivamente, nelle condizioni di materiale saturo e desorbito, il valore di tenacità alla frattura diminuisce: già nelle condizioni di saturazione si assiste ad un infragilimento rispetto alle condizioni iniziali, che prosegue fino alle condizioni di materiale desorbito (Figura 4.19).

Nel caso dei provini post-criccati, si osserva che al procedere dell'assorbimento il materiale DGEBF_t si infragilisce, per poi aumentare la propria tenacità nelle condizioni di materiale desorbito (Figura 4.20).

In particolare, nel DGEBF_t, in condizioni di materiale saturato, in cui è assente uno stato di tensione igroscopico, il valore di tenacità alla frattura nella configurazione di provini pre-criccati, risulta leggermente inferiore a quello valutato in condizioni iniziali. Questa diminuzione, è anche confermata nel caso dei provini post-criccati. Pertanto, la resina DGEBF_t mostra un comportamento opposto durante la fase di assorbimento, rispetto alla resina DGEBA_t. Il materiale DGEBF_t tende ad infragilirsi a causa dell'assorbimento di acqua, ma nel caso in cui è presente la

cricca, lo stato di tensione igroscopico di compressione sui fianchi della cricca compensa la diminuzione di tenacità alla frattura.

Per quanto riguarda invece la tenacità alla frattura valutata quando il materiale DGEBFt ha raggiunto lo stato di desorbito bisogna fare una distinzione tra provino post-criccato e provino pre-criccato, richiamando in questo caso lo stato di tensione residuo all'apice della cricca.

Innanzitutto, nella configurazione di materiale post-criccato, la tenacità alla frattura risulta superiore anche a quella valutata in condizioni iniziali. Ciò quindi confermerebbe, che per il DGEBFt si assiste ad un comportamento opposto rispetto alla resina DGEBA_t. Infatti, se durante la fase di assorbimento, si è osservato in DGEBFt un infragilimento del materiale, l'opposto si è verificato al termine della fase di desorbimento.

Per quanto riguarda invece, il valore di tenacità alla frattura valutato in configurazione di provino pre-criccato, occorre richiamare lo stato tensionale valutato in DGEBFt in condizioni di materiale desorbito. Come si vede dalla Figura 4.10, dietro l'apice della cricca è ancora presente uno stato di tensione igroscopica di compressione, pertanto è presumibile ipotizzare, per rispettare l'auto-equilibrio ed essendo in fase di desorbimento, che sui fianchi della cricca sia presente ancora uno stato di tensione igroscopica di trazione. Tale stato di tensione favorirebbe il propagarsi della cricca, rendendo necessario quindi un carico applicato esterno inferiore affinché si verifichi la frattura, spiegando così il basso valore di tenacità trovato in questa configurazione.

5 – Simulazione numerica

I risultati sperimentali ottenuti tramite l'analisi fotoelastica e l'analisi DIC hanno fornito informazioni localizzate nella zona di materiale analizzata.

Infatti, per quanto riguarda l'analisi fotoelastica, si è ottenuto come varia la differenza delle tensioni lungo l'asse di simmetria trasversale del provino durante l'invecchiamento. Inoltre, tale stato di tensione, risulta mediato lungo lo spessore del materiale.

Per quanto riguarda invece l'analisi DIC, si è analizzata solo la porzione di superficie esterna del provino.

In realtà, l'assorbimento di acqua è un fenomeno più complesso, in particolare tridimensionale, e si è quindi in presenza di una triassialità dello stato di tensione e deformazione che si sviluppa durante l'intero processo di invecchiamento.

Al fine di poter comprendere qual è la distribuzione effettiva dello stato di tensione e deformazione in funzione della concentrazione di acqua all'interno del polimero durante l'assorbimento, è stata implementata l'analisi agli elementi finiti di un modello rappresentativo dei provini di DGEBA sottoposti all'assorbimento in acqua alla temperatura di 80 °C.

In particolare, data la simmetria geometrica e di carico, si è modellato un ottavo di provino come si vede in Figura 5.1, indicando con una freccia blu le aree in cui è stato applicato il carico; nelle restanti aree, invece, è stato applicato il vincolo di simmetria.

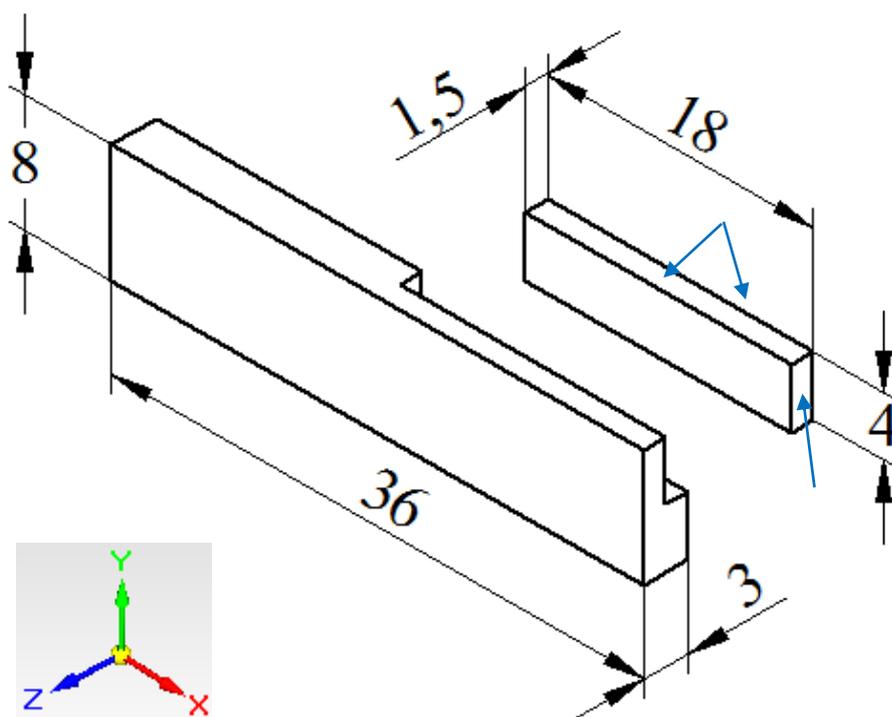


Figura 5.1 – Porzione di provino soggetta ad analisi FEM, dimensioni in [mm]

Sono stati impostate nel modello numerico le seguenti proprietà fisiche e meccaniche ricavate dalla letteratura per una resina epossidica DGEBA:

- densità $\rho=1160 \text{ kg/m}^3$;
- coefficiente di Poisson $\nu=0,38$.

Dai risultati delle analisi sperimentali condotte sul materiale DGEBA invecchiato in acqua alla temperatura di $80 \text{ }^\circ\text{C}$, sono state impostate nel modello numerico le seguenti proprietà:

- modulo elastico $E=2,8 \text{ GPa}$;
- diffusività $D=2,83 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$;
- coefficiente di espansione igroscopica $\beta=135 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$.

La mesh è stata eseguita utilizzando l'elemento *SOLID226* la cui geometria, la posizione dei nodi e il sistema di coordinate sono mostrati in Figura 5.2.

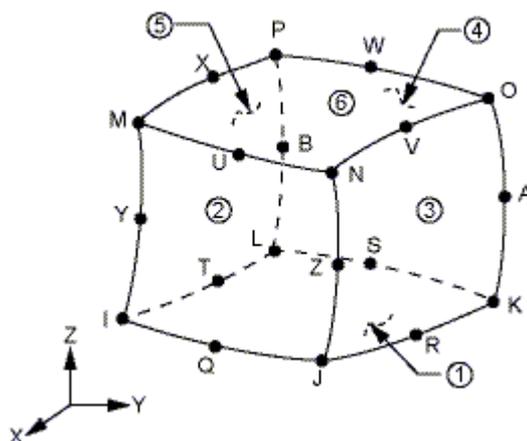


Figura 5.2 – Geometria elemento SOLID226 utilizzato nell'analisi numerica

Si tratta quindi di un elemento esaedrico, di 20 nodi, con un massimo di 5 gradi di libertà per nodo. La dimensione del lato dell'elemento è di 0,3 mm, ottenendo così il modello FEM riportato in Figura 5.3.

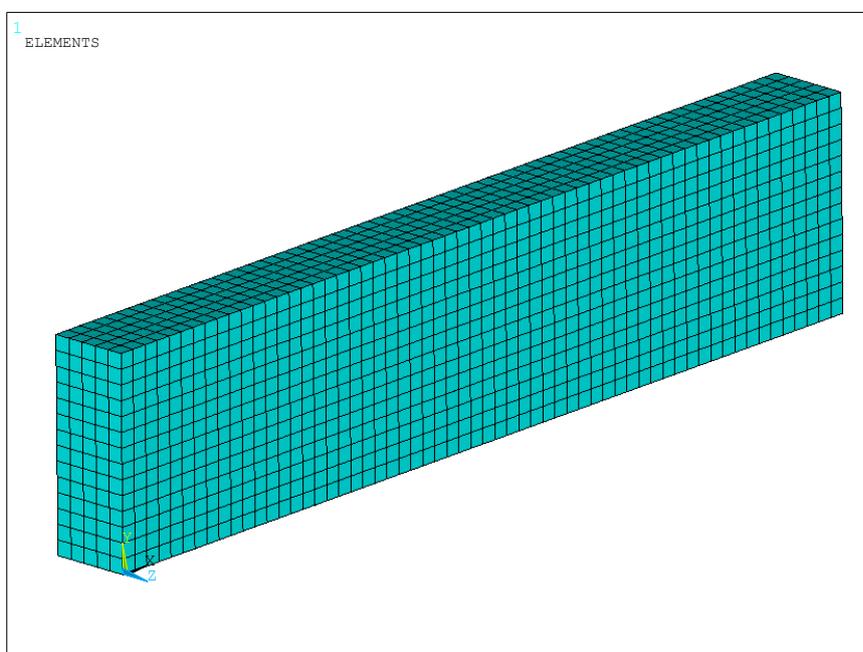


Figura 5.3 – Immagine del modello FEM rappresentativo di 1/8 del provino sperimentale

Per quanto riguarda il carico, il software FEM utilizzato richiede di applicare la concentrazione della sostanza diffusiva, in questo caso acqua.

Il carico, che è stato applicato solo sulle superfici esterne indicate in Figura 5.1, è possibile modellarlo in due modi, dipendentemente da quale grandezza si vuole analizzare nel corso dell'assorbimento:

- il primo modo consiste nell'applicare come carico la curva gravimetrica acquisita sperimentalmente (modo 1);
- il secondo modo consiste nell'applicare come carico la concentrazione a saturazione sin dall'istante iniziale (modo 2).

Per quanto riguarda il modo 1, dapprima si è calcolata la concentrazione di acqua dai dati gravimetrici, successivamente, i punti ottenuti sono stati interpolati da una curva esponenziale in funzione del tempo, rappresentata in Figura 5.4.

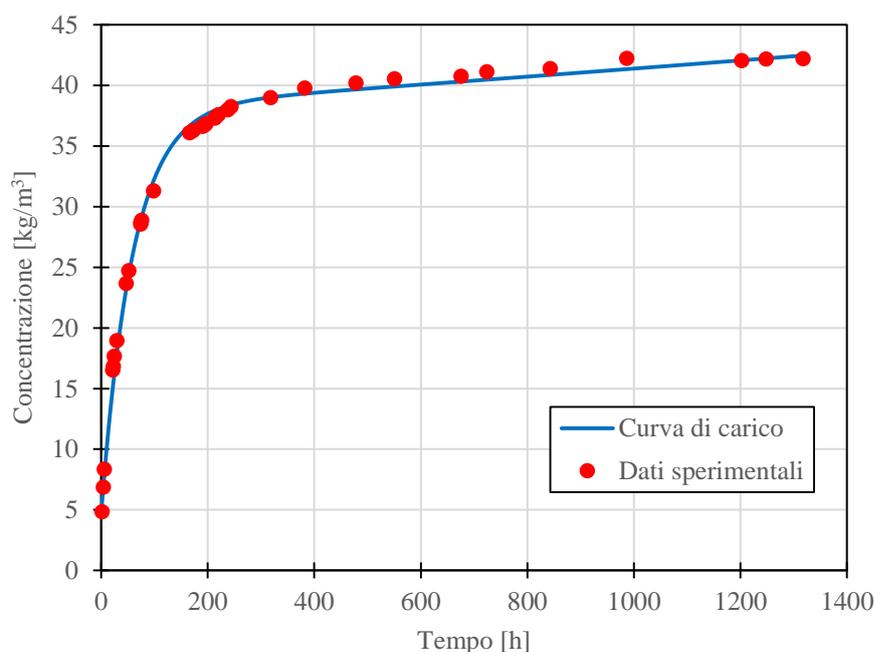


Figura 5.4 – Curva interpolante dei dati gravimetrici sperimentali utilizzata come curva di carico (modo 1)

Riuscendo ad ottenere una buona interpolazione dei punti sperimentali, la curva è stata quindi utilizzata come curva di carico applicata alle aree indicate in Figura 5.1. Applicando il carico in questo modo, si ipotizza che le aree esterne soggette all'assorbimento di acqua, seguano una curva di assorbimento che in realtà si riferisce all'intero volume di materiale. Infatti, i dati sperimentali forniscono un

valore medio di concentrazione di acqua assorbita, ma la reale distribuzione all'interno del provino rimane incognita.

In questo modo, è possibile stimare le deformazioni elastiche e igroscopiche che si sviluppano durante l'assorbimento, definite più avanti nella relazione 5.1.

Per quanto riguarda il modo 2, è stato impostato come carico il valore di concentrazione a saturazione C_{sat} , ipotizzando quindi che sin dall'inizio le aree più esterne siano soggette alla massima concentrazione di acqua.

Questa seconda ipotesi segue lo stesso ragionamento di quelle che alcuni autori hanno applicato ai loro casi. Per esempio, (Zhou, 2008), studiando il caso del desorbimento, ipotizza che sin dall'inizio le superfici esposte all'ambiente di condizionamento siano soggette a concentrazione nulla, che, in teoria, è quella che si avrebbe al termine del desorbimento.

Applicando il carico come valore costante di C_{sat} è possibile calcolare le tensioni igroscopiche poiché sono strettamente correlate alla differente concentrazione che si verifica all'inizio dell'assorbimento tra la parte esterna del polimero e la parte interna.

Nel modo 1 non è possibile ottenere una stima accurata delle tensioni igroscopiche, poiché la curva di carico di concentrazione di acqua è mediata sull'intero volume e non è rappresentativa della reale variazione di concentrazione esistente.

Pertanto sono state condotte due simulazioni numeriche: modo 1, fa riferimento alla simulazione in cui è stata applicata la curva di concentrazione in funzione del tempo $C(t)$; modo 2, fa riferimento alla simulazione in cui è stata applicata la concentrazione a saturazione C_{sat} .

Impostati i dati ed il carico, entrambe le simulazioni sono state effettuate secondo un'analisi accoppiata strutturale-diffusiva di tipo transitorio.

In particolare, in un'analisi accoppiata strutturale-diffusiva (Ansys, 2013), la deformazione totale $\{\varepsilon\}$ è data dalla somma della componente di deformazione elastica $\{\varepsilon^{el}\}$ e della componente di deformazione igroscopica dovuta alla diffusione $\{\varepsilon^{ig}\}$ secondo la seguente relazione:

$$\{\varepsilon\} = \{\varepsilon^{el}\} + \{\varepsilon^{ig}\} = [D]^{-1}\{\sigma\} + \{\beta\}\Delta C \quad 5.1$$

In cui $[D]^{-1}$ è la matrice di cedevolezza, $\{\sigma\}$ il vettore delle tensioni, $\{\beta\}$ il vettore dei coefficienti di espansione igroscopica, che in questo caso è uguale in tutte le direzioni essendo il materiale isotropo, e ΔC la variazione di concentrazione.

Nella relazione 5.1 le deformazioni hanno una componente elastica ed una componente igroscopica. La componente elastica, ε^{el} , è dovuta alla presenza delle tensioni igroscopiche, la componente igroscopica, ε^{ig} , è dovuta all'assorbimento di acqua.

Le eventuali deformazioni termiche non sono state prese in considerazione perché:

- durante l'analisi sperimentale DIC i provini sono stati estratti dal bagno termico e fotografati una volta raggiunto l'equilibrio termico con l'ambiente circostante;
- la diffusività del calore è maggiore di quella dell'acqua, per cui si può ritenere che le deformazioni termiche si verifichino in un tempo breve e si esauriscano una volta raggiunto l'equilibrio termico con l'ambiente circostante; per esempio (Fan, 2008), confrontando su un materiale simile la diffusività del calore e la diffusività dell'acqua, ha trovato rispettivamente $4,22 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $2,85 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$;
- inoltre, i dati gravimetrici di diffusività e del coefficiente di espansione igroscopica inseriti in fase di modellazione numerica, sono quelli valutati alla temperatura di assorbimento di 80 °C, per cui si tiene conto comunque della cinetica del fenomeno dell'assorbimento che avviene alla temperatura più alta.

Dunque, l'analisi numerica è stata eseguita simulando le prime 240 ore di assorbimento per analizzare in dettaglio il fenomeno del rigonfiamento (“*swelling*”) del materiale e osservare come sono distribuite le tensioni igroscopiche, le deformazioni e la concentrazione di acqua.

Non si è proseguita l'analisi oltre le 240 ore poiché sperimentalmente non sono state più osservate tensioni igroscopiche.

Dapprima si presenteranno i risultati ottenuti dalla simulazione in modo 1, in seguito quelli ottenuti dalla simulazione in modo 2.

I risultati ottenuti in modo 1, come detto precedentemente hanno consentito di stimare le deformazioni che si verificano durante l'assorbimento.

In particolare, tramite questa simulazione è possibile calcolare entrambe le componenti di deformazione, elastica e diffusiva.

Per poter confrontare i dati sperimentali ottenuti tramite DIC e i dati numerici, i risultati della simulazione si riferiscono ai nodi che sono posizionati nella stessa regione in cui è stato realizzato l'effetto speckle nel provino di DGEBA (Figura 2.16).

Il confronto tra le deformazioni sperimentali e numeriche è riportato in Figura 5.5.

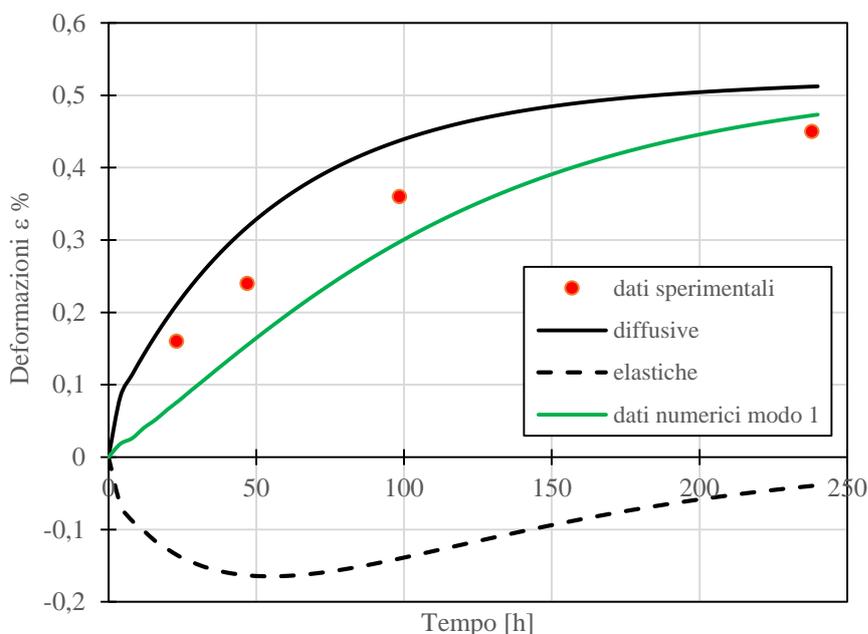


Figura 5.5 – Confronto tra le deformazioni valutate sperimentalmente e le deformazioni calcolate numericamente (modo 1)

Come si vede dalla Figura 5.5, le deformazioni elastiche si verificano soltanto quando sono presenti le tensioni igroscopiche. Infatti, essendo l'area direttamente esposta all'assorbimento di acqua, è anche soggetta ad uno stato di tensione di compressione poiché, in questa fase iniziale dell'assorbimento, il nucleo del materiale non è stato ancora raggiunto dall'acqua.

Con il procedere dell'assorbimento, le tensioni igroscopiche si rilassano ed il materiale è libero di deformarsi come indicato dal secondo termine della relazione 5.1.

Nella prima parte, i risultati numerici relativi alle deformazioni totali, sono sotto stimati poiché le deformazioni diffusive e le deformazioni elastiche calcolate, sono dovute alla variazione di concentrazione derivante dalla curva di carico; essendo la curva di carico mediata sull'intero volume del polimero, non è rappresentativa della reale concentrazione sull'area esterna oggetto di analisi, la quale, essendo direttamente esposta all'acqua, sarà interessata da una maggiore concentrazione di quella applicata numericamente.

Invece, quando il materiale è libero di deformarsi, ovvero, quando non sono più presenti tensioni igroscopiche, l'acqua ha già raggiunto il nucleo del materiale, pertanto la curva di carico di concentrazione di acqua in funzione del tempo, diventa rappresentativa dell'effettiva distribuzione di concentrazione all'interno del polimero, e quindi la stima numerica risulta essere più vicina al valore sperimentale. Come accennato precedentemente, nel modo 1 di carico, non è possibile ottenere una stima accurata delle tensioni igroscopiche.

Il motivo è riconducibile all'aver applicato come carico la curva di assorbimento, che essendo mediata sull'intero volume, non è rappresentativa della reale distribuzione di concentrazione all'interno del polimero che si verifica nella prima parte dell'assorbimento.

Verosimilmente è possibile che le zone di volume del polimero più esterne siano interessate sia da un maggiore assorbimento di acqua, rispetto a quanto si applica con la curva di assorbimento.

Infatti, imponendo la concentrazione a saturazione sulle aree esposte direttamente a contatto con l'acqua si riesce a stimare lo stato di tensione igroscopico rilevato sperimentalmente.

A tal proposito è opportuno ricordare che le tensioni rilevate tramite analisi fotoelastica non sono altro che la differenza delle tensioni principali mediate lungo lo spessore. Dunque, per confrontare i risultati numerici con quelli sperimentali, è stato ricostruito il dato fotoelastico dai dati numerici: in corrispondenza dell'altezza

del modello a $y/W=0,1$ e $y/W=0,5$, sono state calcolate le differenze tra σ_x e σ_y nodo per nodo e mediate lungo lo spessore. In Figura 5.6 è riportata un'immagine del modello analizzato in corrispondenza del punto all'ordinata $y/W=0,5$: il nodo 2670 appartiene all'area esposta direttamente all'assorbimento di acqua, il nodo 1, che coincide con l'origine del sistema di riferimento, si trova a metà spessore, che è diretto quindi come l'asse z .

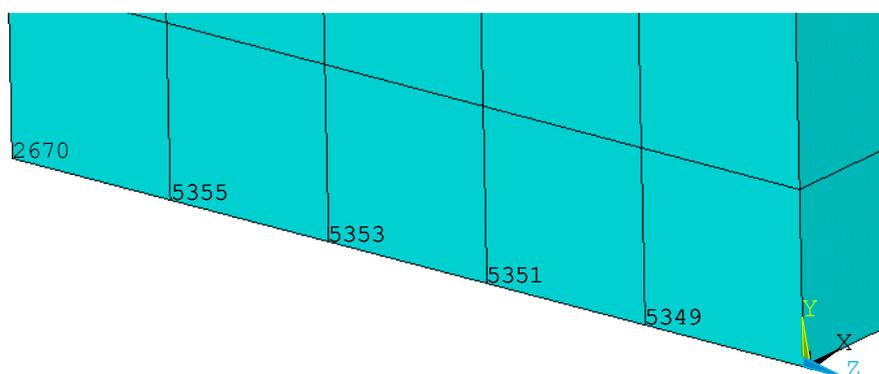


Figura 5.6 – Nodi in corrispondenza di $y/W=0,5$ disposti lungo lo spessore del modello sui quali è stata calcolata la differenza delle tensioni igroscopiche $\sigma_x - \sigma_y$

L'analisi numerica in modo 2 è stata effettuata anche su un modello FEM avente una dimensione media del lato dell'elemento pari a 0,15 mm, al fine di valutare quanto il risultato fosse influenzato dalla dimensione dell'elemento.

La Figura 5.7 riporta proprio il confronto tra i dati numerici calcolati con la dimensione dell'elemento pari a 0,30 mm con quelli ottenuti con la dimensione dell'elemento pari a 0,15 mm.

In particolare, sono riportate le differenze mediate lungo lo spessore tra le tensioni σ_x e σ_y , valutate nel punto di ordinata $y/W=0,5$ in corrispondenza di ciascun nodo.

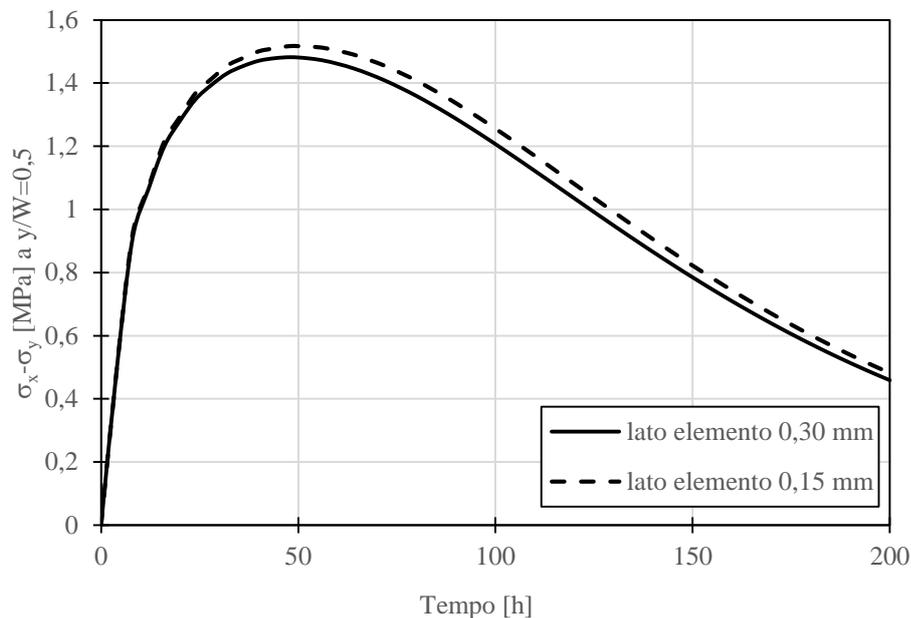


Figura 5.7 – Confronto tra i risultati numerici corrispondenti alle due dimensioni del lato dell'elemento impostate

Dal grafico, si può vedere che i risultati si discostano di poco nei due casi considerati. Tuttavia, è l'onere computazionale ad essere sostanzialmente diverso: infatti, nel caso in cui la dimensione dell'elemento è pari a 0,15 mm, il tempo necessario ad eseguire l'analisi è stato 20 volte superiore a quello necessario nel caso in cui il lato dell'elemento è 0,30 mm.

Pertanto si è scelto di utilizzare l'elemento con lato di 0,30 mm, e una volta ottenute le differenze delle tensioni igroscopiche $\sigma_x - \sigma_y$ per via numerica, si sono confrontate con le tensioni igroscopiche rilevate sperimentalmente. Tale confronto è riportato in Figura 5.8.

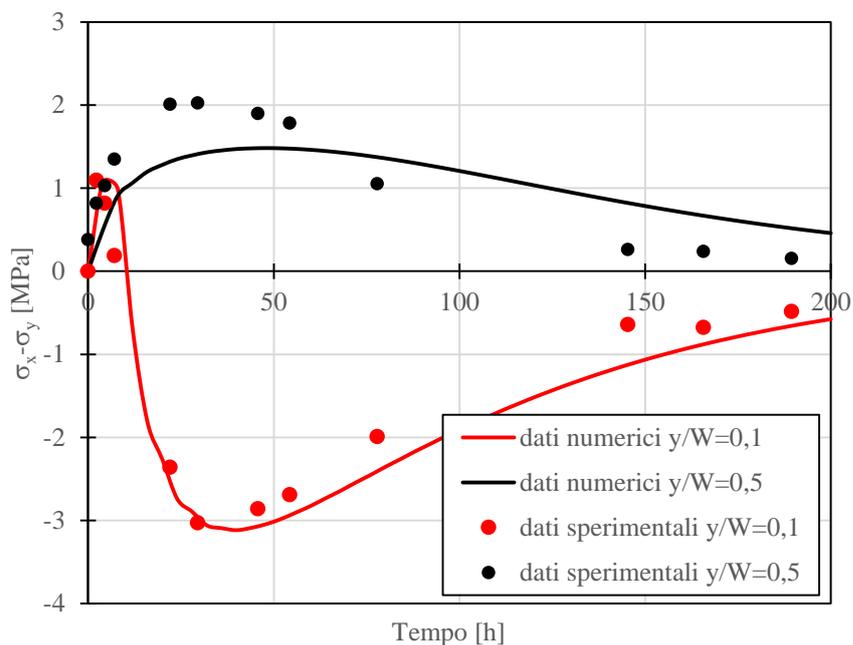


Figura 5.8 – Confronto tra le tensioni igroscopiche valutate sperimentalmente e le tensioni igroscopiche calcolate numericamente (modo 2)

Dal grafico si può vedere come il modello numerico riesca ad approssimare le tensioni igroscopiche, individuando l'istante in cui si verifica il massimo stato di tensione e dopo quanto tempo le tensioni igroscopiche si rilassano.

In Figura 5.9 e in Figura 5.10 si mostrano rispettivamente la mappa delle tensioni σ_x e σ_y dopo 28 ore di assorbimento, cioè l'istante in cui si verifica il massimo valore rilevato sperimentalmente. Le dimensioni sono in [Pa].

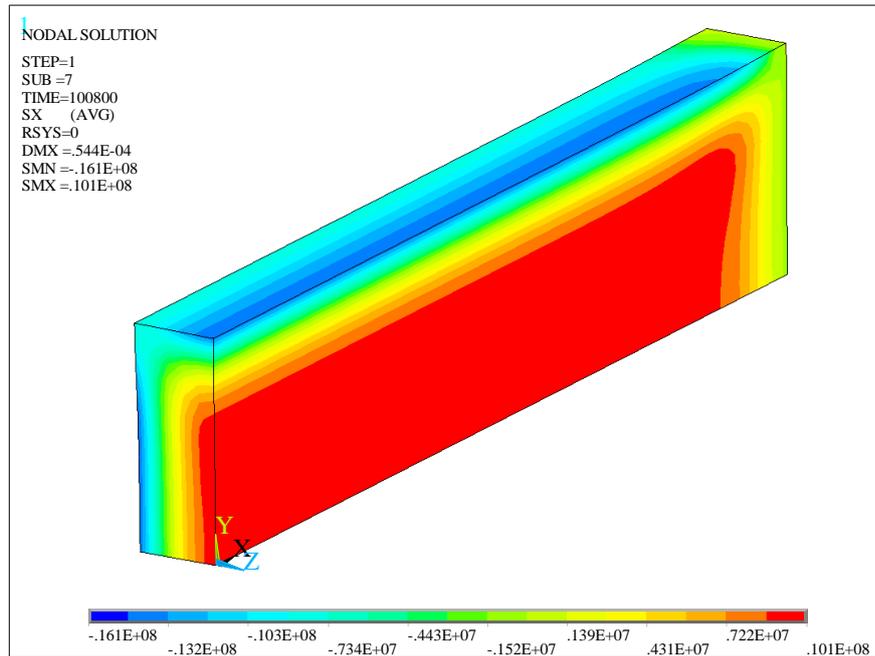


Figura 5.9 – Tensioni σ_x dopo 30 ore di assorbimento (modo 2)

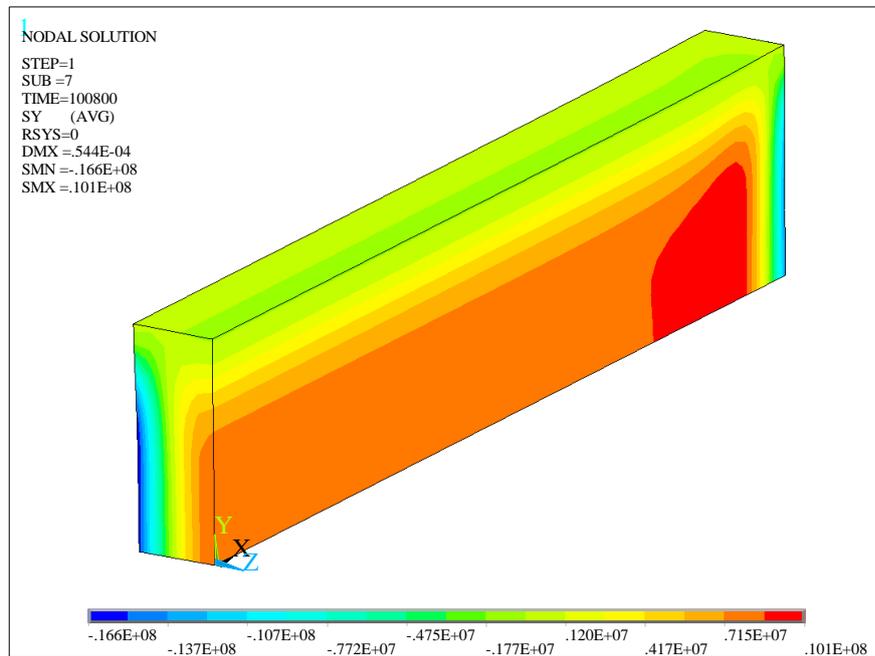


Figura 5.10 – Tensioni σ_y dopo 30 ore di assorbimento (modo 2)

In Figura 5.11, nello stesso istante di tempo, è riportata la concentrazione di acqua. Le dimensioni sono in $[\text{kg}/\text{m}^3]$.

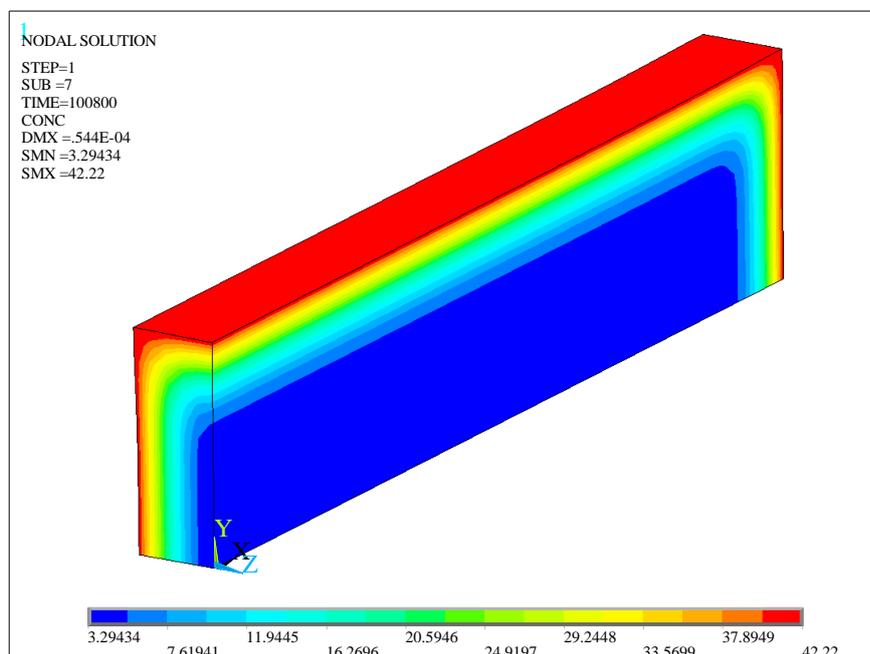


Figura 5.11 – Concentrazione a 30 ore di assorbimento (modo 2)

Dalla Figura 5.11 si può notare l'elevata differenza di concentrazione di acqua, tra parte esterna e parte più interna del modello, che causa proprio le tensioni igroscopiche.

Nelle mappe di Figura 5.9 e Figura 5.10 è importante notare come sono distribuiti i valori di tensione lungo l'asse y , che è l'asse lungo il quale è stata effettuata l'analisi fotoelastica per comprendere meglio il risultato sperimentale.

Infatti, in prossimità del bordo, dai risultati della simulazione numerica si osserva che la tensione σ_y risulta trascurabile rispetto alla tensione σ_x ; ciò risulta in accordo con la realtà in quanto sul bordo, lungo la direzione y , non agisce alcun carico, mentre nella direzione x si verifica lo stato di tensione igroscopico dovuto al rigonfiamento del materiale, che ancora risulta in parte impedito dal nucleo, il quale non è ancora interessato dall'assorbimento di acqua.

Pertanto, nei punti in prossimità del bordo, $y/W < 0,1$, la tensione misurata fotoelasticamente risulta pari a σ_x essendo la σ_y trascurabile.

Nei punti invece più lontani dal bordo, avvicinandosi verso il centro, $y/W=0,5$, la tensione σ_y non è più trascurabile e risulta concorde con la tensione σ_x .

Di conseguenza, in questo punto, la tensione valutata fotoelasticamente sarà pari alla differenza tra la tensione σ_x e la tensione σ_y .

Si può notare anche come ciascuna componente di tensione igroscopica raggiunga un massimo di poco superiore ai 10 MPa. In particolare, durante l'assorbimento, gran parte del volume più interno del materiale è sottoposto ad uno stato di tensione di trazione, invece la parte più ristretta di volume in prossimità dei bordi è sottoposta ad uno stato di tensione di compressione.

Il viceversa accade durante la fase di desorbimento e come si è visto nel paragrafo 3.3 e nel paragrafo 3.4, lo stato di tensione di trazione va tenuto sotto osservazione soprattutto quando si è in presenza di difetti.

Il modello numerico permette anche di valutare come variano le tensioni igroscopiche lungo lo spessore.

In Figura 5.12 ed in Figura 5.13, si riportano le tensioni igroscopiche σ_x , σ_y e σ_z calcolate rispettivamente nei punti di ordinata $y/W=0,1$ e $y/W=0,5$, da 0 a 1,5 mm di spessore, ovvero dal punto a contatto con l'acqua al punto più interno del modello analizzato.

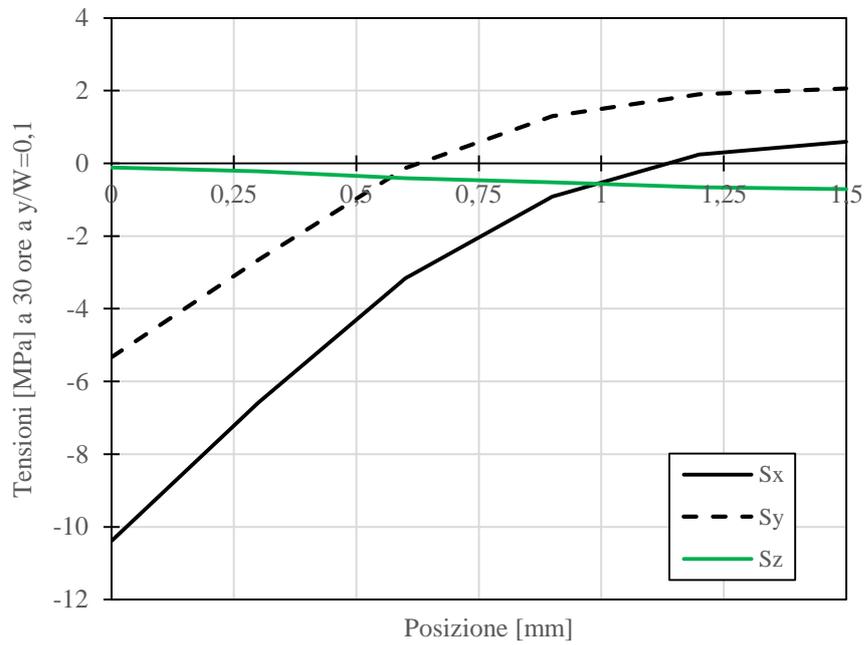


Figura 5.12 – Tensioni igroscopiche lungo lo spessore a 30 ore di assorbimento nel punto $y/W=0,1$

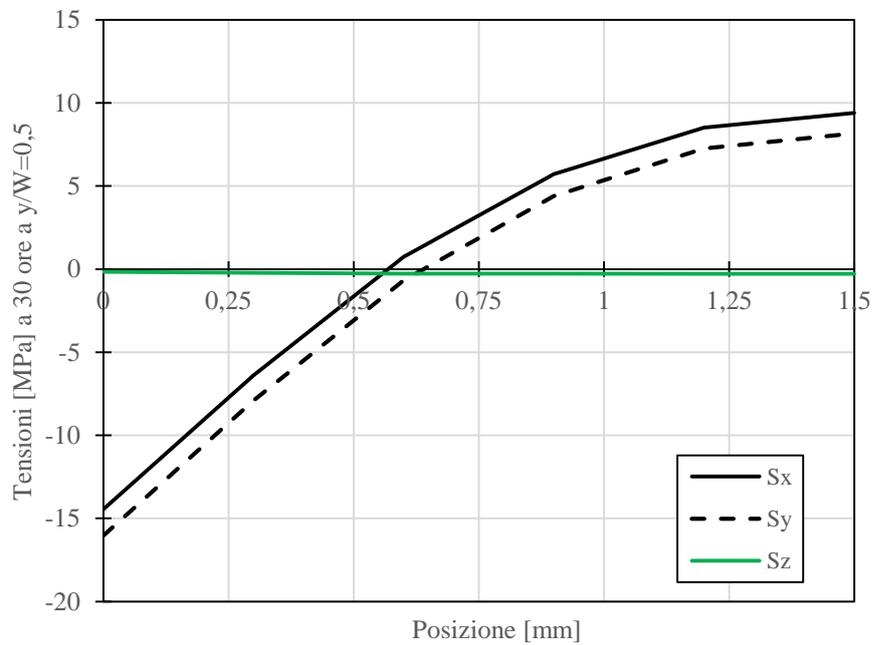


Figura 5.13 – Tensioni igroscopiche lungo lo spessore a 30 ore di assorbimento nel punto $y/W=0,5$

Da entrambe le figure emerge il dato che la tensione σ_z non varia sensibilmente lungo lo spessore e risulta trascurabile rispetto alle tensioni σ_x e σ_y .

In Figura 5.14 si riportano le deformazioni calcolate numericamente in modo 2 di carico, nella medesima area in cui è stato realizzato l'effetto speckle nel provino sottoposto all'analisi DIC.

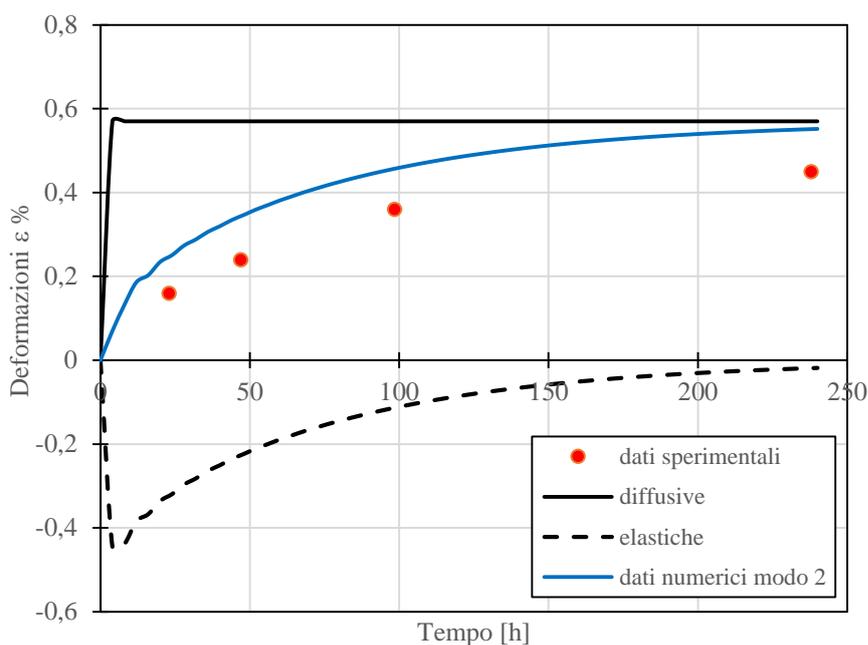


Figura 5.14 – Confronto tra le deformazioni valutate sperimentalmente e le deformazioni calcolate numericamente (modo 2)

Avendo applicato dall'istante iniziale il valore di concentrazione a saturazione C_{sat} , il modello numerico fornisce per la componente di deformazione diffusiva direttamente il valore che si avrebbe se il materiale non manifestasse le tensioni igroscopiche. Tale valore quindi non è altro che un asintoto a cui la curva reale di deformazione tenderà.

Le deformazioni calcolate in questo modo, sono dunque sovrastimate, proprio perché all'inizio dell'assorbimento, il materiale in realtà ancora non manifesta lo stato di deformazione valutato numericamente.

Effettuando una media tra i valori deformazione calcolati in modo 1 ed in modo 2 si ottengono le curve riportate in Figura 5.15.

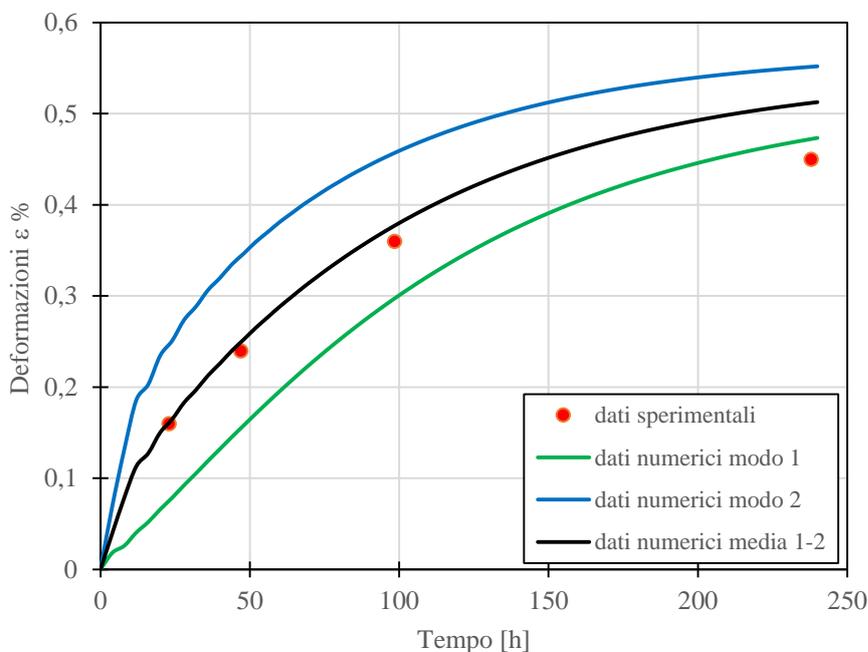


Figura 5.15 – Confronto tra le deformazioni sperimentali e le deformazioni numeriche

Si può vedere come i risultati numerici mediati riescono ad approssimare la deformazione che avviene nelle prime fasi dell'assorbimento.

Con il procedere dell'assorbimento, l'ipotesi di una concentrazione di acqua uniforme all'interno del volume del materiale (modo 1) ha un maggiore riscontro con il risultato sperimentale.

Il modello numerico implementato ha consentito di comprendere il fenomeno dell'assorbimento di acqua e come il meccanismo di diffusione altera lo stato di tensione igroscopico tra parte esterna e parte interna del materiale.

È stato possibile correlare lo stato di tensione con la distribuzione di concentrazione di acqua all'interno del materiale.

Il modello numerico ha anche consentito di approssimare lo stato di deformazione del materiale, potendo calcolare separatamente le componenti di deformazione elastica e diffusiva che si verificano durante l'assorbimento.

I risultati numerici ottenuti sono in buon accordo con i valori sperimentali rilevati, permettendo quindi di utilizzare il modello numerico anche negli altri casi analizzati sperimentalmente con l'obiettivo di valutare numericamente:

- il coefficiente di espansione igroscopica delle altre resine tramite analisi inversa;
- una possibile variazione del coefficiente di espansione igroscopica in funzione della temperatura;
- come le tensioni igroscopiche possono essere influenzate dalla geometria del materiale;
- lo stato di tensione in presenza di difetti e come possa variare in funzione della lunghezza e forma del difetto.

Conclusioni

Nel presente lavoro è stato analizzato l'effetto dell'invecchiamento idro-termico sulle proprietà meccaniche di resine epossidiche utilizzate come matrici di materiali compositi o come adesivi strutturali, caratterizzate ciascuna da una diversa temperatura di transizione vetrosa.

Tali resine, essendo fortemente igroscopiche, quando sono esposte in ambienti umidi, sono soggette a fenomeni di assorbimento di acqua, che causano un'alterazione e un degrado delle loro proprietà meccaniche durante la vita utile, dando luogo al fenomeno noto come invecchiamento.

In particolare, sono stati analizzati, cinque sistemi epossidici, ciascuno caratterizzato da una diversa temperatura di transizione vetrosa, T_g :

- resina con monomero base DGEBA curata e post-curata termicamente, indicata nel testo DGEBA_t, con una T_g iniziale di 226 °C;
- resina con monomero base DGEBF curata e post-curata termicamente, indicata nel testo DGEBF_t, con una T_g iniziale di 202 °C;
- resina con monomero base DGEBF curata tramite radiazioni ionizzanti, indicata nel testo DGEBF_{irr}, con una T_g iniziale di 112 °C e 146 °C;
- resina con monomero base DGEBF curata tramite radiazioni ionizzanti e successivamente post-curata termicamente, indicata nel testo DGEBF_{irr-pc}, con una T_g iniziale di 152 °C;
- resina SX10, curata a temperatura ambiente e post-curata termicamente, indicata nel testo M-SX10, con una T_g iniziale di 90 °C.

Il processo di assorbimento è stato simulato effettuando un assorbimento accelerato in acqua calda. In particolare, sono stati realizzati tre bagni termici con acqua deionizzata a tre differenti temperature: 50 °C, 80 °C e 90 °C. In ciascuno di essi sono stati immersi i provini di dimensione nominale 36x8x3 mm di ciascun materiale realizzato.

È stato anche effettuato il processo inverso di desorbimento di acqua. Tale processo è avvenuto a temperatura ambiente tenendo i provini in un recipiente chiuso con il sale cloruro di calcio.

Il lavoro si caratterizza per aver applicato le tecniche fotoelastiche al fine di valutare lo stato di tensione igroscopico che nasce durante le fasi di assorbimento e desorbimento di acqua. L'analisi dello stato di tensione igroscopico è stato effettuato sia su provini integri, sia su provini criccati, monitorando così lo stato di tensione igroscopico che nasce all'interno del materiale in prossimità dell'apice di un difetto.

Oltre all'analisi fotoelastica, la caratterizzazione dei materiali è stata completata effettuando le seguenti prove sperimentali, ciascuna finalizzata per monitorare una determinata proprietà del materiale durante l'intero processo di invecchiamento:

- analisi gravimetrica per valutare quantità di acqua assorbita e desorbita, e la diffusività del materiale;
- correlazione delle immagini digitali per valutare lo stato di deformazione e il coefficiente di espansione igroscopica durante l'assorbimento;

Sono state eseguite anche le seguenti prove sperimentali, nelle condizioni iniziali prima di eseguire l'invecchiamento, in presenza di uno stato di tensione igroscopica, in condizione di saturazione, ed in condizione di materiale desorbito:

- analisi termomeccanica dinamica (DMTA) per valutare la temperatura di transizione vetrosa del materiale;
- prove di tenacità alla frattura su provini invecchiati criccati (indicati nel testo "pre-criccati") e su provini invecchiati integri (indicati nel testo "post-criccati") per valutare come varia il parametro di tenacità alla frattura.

Eseguendo il test di tenacità alla frattura su provini pre-criccati e post-criccati, è stato possibile valutare l'effetto di plasticizzazione dovuto all'assorbimento di acqua e come lo stato di tensione igroscopico influenzi il valore di tenacità alla frattura di ciascun materiale.

Dai risultati gravimetrici è emerso che i sistemi epossidici dotati di una temperatura di transizione vetrosa più bassa, come il M-SX10 o i sistemi irradiati DGEBFirr e DGEBFirr-pc, tendono ad assorbire meno acqua. Infatti, ad una minore temperatura

di transizione vetrosa è associata una maggiore mobilità delle catene polimeriche, che tendono a compattarsi ostacolando l'assorbimento di acqua.

Le analisi fotoelastiche hanno rivelato che durante la fase iniziale di assorbimento nasce uno stato di tensione auto-equilibrato all'interno del materiale, dovuto alla diversa concentrazione di acqua tra la parte più esterna del materiale ed il nucleo più interno: la parte più esterna tenderebbe ad espandersi, ma tale espansione risulta impedita dalla parte più interna che ancora non è interessata dall'assorbimento di acqua. Si manifesta così uno stato di tensione di compressione all'esterno e vicino ai bordi, e di trazione all'interno del materiale. Il viceversa accade nella fase di desorbimento.

I materiali, come il M-SX10 e i sistemi irradiati DGEBFirr e DGEBFirr-pc, hanno manifestato durante la fase di assorbimento un minore stato di tensione igroscopico rispetto ai sistemi termici DGEBA_t e DGEBF_t caratterizzati da una maggiore temperatura di transizione vetrosa.

L'opposto è stato osservato durante la fase di desorbimento, infatti, rispetto ai sistemi termici, i materiali irradiati desorbono molta più acqua e manifestano un maggiore stato di tensione igroscopico. Inoltre, per questi ultimi è necessario molto più tempo affinché si verifichi lo stato di materiale desorbito e che lo stato di tensione igroscopico si rilassi completamente rispetto ai sistemi termici.

Per quanto riguarda i provini criccati, l'analisi fotoelastica eseguita durante il monitoraggio in continuo ha messo in evidenza come lo stato di tensione igroscopico sia sensibilmente influenzato dall'apice della cricca. Infatti, confrontando le analisi eseguite sui provini criccati di DGEBA_t e DGEBF_t, nelle diverse condizioni di invecchiamento a 50 °C e 80 °C in luce gialla e luce rossa, è stato possibile notare come nel DGEBA_t, la diversa forma dell'apice della cricca causi un diverso assorbimento localizzato, alterando in ciascun caso lo stato di tensione igroscopico all'apice della cricca. La resina DGEBF_t, mostra invece uno stato di tensione igroscopico simile in tutti i casi osservati, proprio perché risulta simile la forma dell'apice della cricca.

I valori di tenacità alla frattura per i materiali invecchiati a 50 °C hanno mostrato un diverso comportamento tra le resine DGEBA_t e DGEBF_t rispetto alla resina M-

SX10. Quest'ultima infatti mostra un incremento lieve del valore di tenacità alla frattura monitorato fino alla condizione di materiale saturato, in cui, comunque, si osserva il permanere di uno stato di tensione igroscopico di compressione all'apice della cricca.

Invece, le resine DGEBA_t e DGEBF_t, mostrano un incremento del valore di tenacità alla frattura nei provini pre-criccati quando il test è eseguito nelle condizioni in cui all'interno del materiale è presente uno stato di tensione igroscopico. Ciò è dovuto proprio allo stato di compressione sui fianchi della cricca dovuto all'assorbimento di acqua; tale fenomeno è particolarmente accentuato nella resina DGEBA_t.

Raggiunte le condizioni di saturazione, il valore di tenacità alla frattura della resina DGEBA_t diminuisce rispetto a quello calcolato nella condizione precedente, tuttavia rimane ancora più elevato rispetto a quello valutato nelle condizioni iniziali. Ciò quindi indicherebbe un effetto di plasticizzazione dovuto all'assorbimento di acqua. La resina DGEBF_t invece mostra già in questa condizione di saturazione un valore di tenacità alla frattura inferiore alle condizioni iniziali.

Nelle condizioni di materiale desorbito, il valore di tenacità alla frattura diminuisce ulteriormente in entrambi i sistemi epossidici: per la resina DGEBA_t tale valore rimane comunque maggiore rispetto a quello valutato nelle condizioni iniziali, per la resina DGEBF_t invece si assiste ad un ulteriore infragilimento del materiale rispetto alle condizioni iniziali; tuttavia, in questa condizione l'analisi fotoelastica indica uno stato di tensione igroscopico ancora presente sui fianchi della cricca, che essendo di trazione, causerebbe quindi il basso valore di tenacità alla frattura calcolato.

Per quanto riguarda i provini post-criccati la resina DGEBA_t mostra un andamento analogo del valore di tenacità alla frattura rispetto a quanto valutato nelle condizioni di provini pre-criccati; tuttavia, nel caso di provini post-criccati si assiste ad una minore variazione del valore di tenacità alla frattura proprio perché in questo caso non si è creato uno stato di tensione igroscopico all'apice della cricca come nel caso dei provini pre-criccati. In condizione di materiale desorbito, non si è osservato in

modo così evidente un infragilimento del materiale, come invece osservato nel caso dei provini pre-criccati.

Per quanto riguarda la resina DGEBFt, si è osservato invece un infragilimento del materiale con il procedere dell'assorbimento, seguito da un incremento di tenacità alla frattura rilevato in condizioni di materiale desorbito. Tale risultato evidenzia un comportamento opposto tra i sistemi epossidici DGEBA_t e DGEBF_t.

Nell'ambito di questa ricerca, si è portato avanti uno studio di fattibilità della tecnica di correlazione delle immagini digitali, applicandola su un provino di resina DGEBA_t.

La tecnica è risultata sensibile ed efficace per rilevare il campo di spostamenti e deformazioni che si verificano durante l'assorbimento di acqua alla temperatura di 80 °C, calcolando così il coefficiente di espansione igroscopica della resina DGEBA_t.

I dati sperimentali ottenuti hanno consentito anche di implementare l'analisi agli elementi finiti, tramite la quale è stato possibile approfondire come si distribuisce lo stato di tensione triassiale all'interno del materiale in funzione della concentrazione di acqua assorbita.

Il modello, validato mediante i risultati sperimentali, ha consentito di valutare le singole componenti di tensioni e come esse siano distribuite all'interno del volume di materiale.

Il modello numerico ha permesso anche di valutare le deformazioni che si verificano durante le prime fasi dell'assorbimento, scindendo le deformazioni totali nelle due componenti di deformazione, elastica e igroscopica.

La prima è dovuta alla presenza delle tensioni igroscopiche, la seconda alla concentrazione di acqua assorbita. Dunque, nella prima fase dell'assorbimento, essendoci al bordo e sulla superficie più esterna del materiale uno stato di tensione di compressione, è presente una deformazione elastica che si oppone alla libera deformazione dovuta all'assorbimento di acqua. Una volta che lo stato tensionale si rilassa, il materiale è libero di deformarsi, e la componente di deformazione è dovuta essenzialmente alla concentrazione di acqua assorbita.

Alla luce dei risultati ottenuti in questo lavoro di ricerca, nuovi campi di indagine possono essere intrapresi al fine di approfondire il fenomeno della diffusione di acqua in assorbimento e/o desorbimento.

Uno di questi è quello di studiare l'influenza della geometria del provino sulle tensioni igroscopiche, valutando un effetto scala che correli quantità di acqua assorbita, stato di tensione e rapporto dimensionale tra lunghezza, larghezza e spessore del materiale.

Un altro campo di indagine è quello di valutare durante l'assorbimento e/o il desorbimento in continuo l'evoluzione dello stato tensionale igroscopico, quando il provino si trova sotto carico. In particolare, tale studio può essere approfondito in presenza di un difetto, per valutare lo stato di tensione complessivo che nasce all'apice della cricca.

La ricerca, inoltre, può essere estesa anche ai materiali compositi e ai giunti adesivi, valutando nel primo caso l'adesione fibra-matrice e come essa sia influenzata dall'assorbimento e/o desorbimento di acqua; nel secondo caso, valutare lo stato di tensione igroscopico all'interfaccia tra due materiali che presentano differenze in termini di proprietà elastiche e di diffusione di acqua.

Bibliografia

Ajovalasit, A. (2009) *Analisi sperimentale delle tensioni con la fotomeccanica*, 2nd edition, Editrice: Aracne.

Ajovalasit, A., Petrucci, G. and Scafidi, M. (2007) 'Phase shifting photoelasticity in white light', *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 45, pp. 593-611.

Ajovalasit, A., Petrucci, G. and Scafidi, M. (2011) 'Measurement of edge residual stresses in glass by the phase shifting method', *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 49, no. 5, pp. 652-657.

Ajovalasit, A., Petrucci, G. and Scafidi, M. (2014) 'A critical assessment of automatic photoelastic methods for the analysis of edge residual stresses in glass', *The Journal of Stress Analysis for Engineering Design*, vol. 49, no. 5, pp. 361-375.

Alessi, S., Caponetti, E., Güven, O., Akbulut, M., Spadaro, G. and Spinella, A. (2015) 'Study of the curing process of DGEBA epoxy resin through structural investigation', *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 216, no. 5, pp. 538-546.

Alessi, S., Conduruta, D., Pitarresi, G., Dispenza, C. and Spadaro, G. (2010) 'Hydrothermal ageing of radiation cured epoxy resin-polyether sulfone blends as matrices for structural composites', *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, pp. 677-683.

Alessi, S., Conduruta, D., Pitarresi, G., Dispenza, C. and Spadaro, G. (2011) 'Accelerated ageing due to moisture absorption of thermally cured epoxy resin/polyethersulphone blends. Thermal, mechanical and morphological behaviour', *Polymer Degradation and Stability*, vol. 96, pp. 642-648.

Alessi, S., Di Filippo, M., Pitarresi, G., Scafidi, M. and Toscano, A. (2015) 'Fracture toughness of hydrothermally aged epoxy systems with different crosslink density', *Procedia Engineering*, vol. 109, pp. 507-516.

Alessi, S., Dispenza, C., Fuochi, P.G., Corda, U., Lavallo, M. and Spadaro, G. (2007) 'E-beam curing of epoxy-based blends in order to produce high-performance composites', *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 76, pp. 1308-1311.

- Ansys (2013) *Ansys Mechanical APDL Theory Reference*, Canonsburg: Peter Kohnke.
- ASTM-D5045-96 (1996) 'Standard test methods for plane-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials'.
- Crank, J. (1975) *The Mathematics of Diffusion*, II edition, Oxford: Clarendon Press.
- Fan, X. (2008) 'Mechanics of Moisture for Polymers: Fundamental Concepts and Model Study', *9th. Int. Conf. on Thermal, Mechanical and Multiphysics Simulation and Experiments in Micro-Electronics and Micro-Systems*, pp. 1-14.
- Frank, K. and Wiggins, J. (2013) 'Effect of Stoichiometry and Cure Prescription on Fluid Ingress in Epoxy Networks', *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 130, no. 1, pp. 264-276.
- Fuochi, P. (1994) 'Irradiation of power semiconductor devices by high energy electrons: The Italian experience', *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 44, no. 4, pp. 431-440.
- He, Y. (2012) 'Moisture absorption and hygroscopic swelling behavior of an underfill material', *Thermochimica Acta*, vol. 546, pp. 143-152.
- Jackson, M., Heinz, S. and Wiggins, J. (2012) 'Fluid ingress strain analysis of glassy polymer networks using digital image correlation', *Polymer Testing*, vol. 31, no. 8, pp. 1131-1139.
- Jackson, M., Kaushik, M., Nazarenko, S., Ward, S., Maskell, R. and Wiggins, J. (2011) 'Effect of free volume hole-size on fluid ingress of glassy epoxy networks', *Polymer*, vol. 52, no. 20, pp. 4528-4535.
- Jang, C., Yoon, S. and Han, B. (2010) 'Measurement of the hygroscopic swelling coefficient of thin film polymers used in semiconductor packaging', *IEEE Transaction on Components and Packaging Technologies*, vol. 33, no. 2, pp. 340-346.
- Karalekas, D., Cugnoni, J. and Botsis, J. (2009) 'Monitoring of hygrothermal ageing effects in an epoxy resin using FBG sensor: A methodological study', *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 507-514.
- Lin, Y.C. (2006) 'Investigation of the Moisture-Desorption Characteristics of Epoxy Resin', *Journal of Polymer Research*, vol. 13, pp. 369-374.

- Lin, Y. and Chen, X. (2005) 'Moisture sorption-desorption-resorption characteristics and its effect on the mechanical behaviour of the epoxy system', *Polymer*, vol. 46, pp. 11994-12003.
- Li, L., Yu, Y., Wu, Q., Zhan, G. and Li, S. (2009) 'Effect of chemical structure on the water sorption of amine-cured epoxy resins', *Corrosion Science*, vol. 51, no. 12, pp. 3000-3006.
- Marbocote (2002) 'TRE 45 ECO', *Technical Data Sheet*.
- Menard, K. (1999) *Dynamic Mechanical Analysis A Practical Introduction*, Boca Raton, Florida: CRC Press LLC.
- Merdas, I., Tcharkhtchi, A., Thominette, F., Verdu, J., Dean, K. and Cook, W. (2002) 'Water absorption by uncrosslinked polymers, networks and IPNs having medium to high polarity', *Polymer*, vol. 43, pp. 4619-4625.
- MikeCompositi (2014) 'Scheda Tecnica Prodotto SX10 Evo', *Linea Resine Epossidiche*, vol. 3.1, pp. 1-3.
- Nogueira, P., Ramìrez, C., Torres, A., Abad, M., Cano, J., Lòpez, J., Lopez-Bueno, I. and Barral, L. (2001) 'Effect of water absorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin systems', *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 80, no. 1, pp. 71-80.
- Nunez, L., Villanueva, M., Fraga, F. and Nunez, M. (1999) 'Influence of Water Absorption on the Mechanical Properties of a DGEBA (n=0)/1, 2 DCH Epoxy System', *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 74, pp. 353-358.
- Odegard, G. and Bandyopadhyay, A. (2011) 'Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites', *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 49, no. 24, pp. 1695-1716.
- Park, S., Zhang, H., Zhang, X., Ng, S. and Lee, H. (2009) 'Temperature dependency of coefficient of hygroscopic swelling of molding compound', *Proceedings - Electronic Components and Technology Conference*, no. art. no. 5074012, pp. 172-179.
- Perrin, F., Nguyen, M. and Vernet, J. (2009) 'Water transport in epoxy-aliphatic amine networks - Influence of curing cycles', *European Polymer Journal*, vol. 45, pp. 1524-1534.

- Pitarresi, G., Scafidi, M., Alessi, S., Di Filippo, M., Billaud, C. and Spadaro, G. (2015) 'Absorption kinetics and swelling stresses in hydrothermally aged epoxies investigated by photoelastic image analysis', *Polymer Degradation and Stability*, vol. 111, pp. 55-63.
- Pitarresi, G., Toscano, A., Scafidi, M., Di Filippo, M., Alessi, S. and Spadaro, G. (2014) 'Photoelastic stress analysis assisted evaluation of fracture toughness in hydrothermally aged epoxies', *Frattura ed Integrità Strutturale*, vol. 30, pp. 127-137.
- Scafidi, M. (2010) 'Tecniche innovative di fotoelasticità digitale in luce bianca', vol. Dottorato di Ricerca in Progettazione Meccanica, no. XXI Ciclo.
- Scafidi, M., Pitarresi, G., Toscano, A., Petrucci, G., Alessi, S. and Ajovalasit, A. (2015) 'Review of photoelastic image analysis applied to structural birefringent materials: glass and polymers', *Optical Engineering*, vol. 54, no. 8.
- Shirangi, H., Auersperg, J., Koyuncu, M., Walter, H., Müller, W. and Michel, B. (2008) 'Characterization of Dual-Stage Moisture Diffusion, Residual Moisture Content and Hygroscopic Swelling of Epoxy Molding Compounds', *9th. Int. Conf. on Thermal, Mechanical and Multiphysics Simulation and Experiments in Micro-Electronics and Micro-Systems, EuroSimE 2008*, pp. 1-8.
- Starkova, O., Buschhorn, S., Mannov, E., Schulte, K. and Aniskevich, A. (2013) 'Water transport in epoxy\MWCNT composites', *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 8, pp. 2138-2148.
- Starkova, O., Chandrasekaran, S., Prado, L., Tölle, F., Mülhaupt, R. and Schulte, K. (2013) 'Hydrothermally resistant thermally reduced graphene oxide and multi-wall carbon nanotube based epoxy nanocomposites', *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, pp. 516-526.
- Stellrecht, E., Han, B. and Pecht, M. (2004) 'Characterization of hygroscopic swelling behaviour of mold compounds and plastic packages', *IEEE Transaction on Components and Packaging Technologies*, vol. 27, no. 3, pp. 499-506.
- Toscano, A., Pitarresi, G., Scafidi, M., Di Filippo, M., Spadaro, G. and Alessi, S. (2016) 'Water diffusion and swelling stresses in highly crosslinked epoxy matrices', *Polymer Degradation and Stability*, vol. 133, pp. 255-263.

- Toscano, A., Scafidi, M., Di Filippo, M. and Pitarresi, G. (2014) 'Analisi dello stato tensionale in resine epossidiche sottoposte ad invecchiamento idrotermico mediante tecnica fotoelastica', Rimini.
- VanLandingham, M., Eduljee, R. and Gillespie Jr, J. (1999) 'Moisture diffusion in epoxy systems', *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, no. 5, pp. 787-798.
- Wang, J., Gong, J., Gong, Z., Yan, X., Wang, B., Wu, Q. and Li, S. (2010) 'Effect of curing agent polarity on water absorption and free volume in epoxy resin studied by PALS', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 268, pp. 2355-2361.
- Wiley (2008) *Characterization and Analysis of Polymers*, New Jersey: John Wiley and Sons.
- Xiao, G., Delamar, M. and Shanahan, M. (1997) 'Irreversible Interactions Between Water and DGEBA/DDA Epoxy Resin During Hygrothermal Aging', *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 65, no. 3, pp. 449-458.
- Xiao, G.Z. and Shanahan, M.E.R. (1997) 'Water Absorption and Desorption in an Epoxy Resin with Degradation', *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 35, pp. 2659-2670.
- Xiao, G.Z. and Shanahan, M.E.R. (1998) 'Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing', *Polymer*, vol. 39, no. 14, pp. 3253-3260.
- Zhou, J. (2006) 'Analytical and Numerical Bound Analysis of Hygroscopic Swelling Characterization', *Electronic Components and Technology Conference*, pp. 734-739.
- Zhou, J. (2008) 'Transient analysis on hygroscopic swelling characterization using sequentially coupled moisture diffusion and hygroscopic stress modeling method', *Microelectronics Reliability*, vol. 48, no. 6, pp. 805-810.
- Zhou, J. and Lucas, J. (1999) 'Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: The nature of water in epoxy', *Polymer*, vol. 40, no. 20, pp. 5505-5512.

Appendice A – Pubblicazioni

I risultati sin qui ottenuti sono stati presentati in convegni nazionali, internazionali e pubblicati su riviste. Attualmente i prodotti della presente ricerca sono elencati di seguito, riportando per ciascun di essi il relativo *abstract*.

- Articolo in atti di convegno nazionale AIAS (Toscano et al., 2014).

Abstract

In questo lavoro si è analizzato lo stato tensionale che nasce in sistemi epossidici DGEBA quando sono sottoposti ad invecchiamento idro-termico, tramite la tecnica fotoelastica a trasmissione, basata sul metodo a variazione di fase di Compensazione di Tardy. I provini, monitorati ad intervalli di tempo regolari durante i processi di assorbimento e desorbimento di acqua, sono stati osservati al polariscopio circolare. La tecnica ha permesso di analizzare, sia qualitativamente, sia quantitativamente, lo stato tensionale indotto dal non uniforme “swelling” durante l’intero processo di invecchiamento. Inoltre, lo studio ha analizzato anche provini criccati di tipo Single Edge Notched Bending; l’analisi fotoelastica ha evidenziato come all’apice della cricca si crea un sistema di frange fotoelastiche peculiari, influenzato dalla presenza della singolarità.

Keywords: Tensioni igroscopiche; Invecchiamento idrotermico; Analisi fotoelastica; Resine epossidiche.

- Articolo in atti di convegno internazionale IGF e pubblicazione su rivista “Frattura ed Integrità Strutturale” indicizzata su Scopus (Pitarresi et al., 2014).

Abstract

The present work has investigated the fracture toughness of a model DGEBA epoxy system subject to Hydro-Thermal aging. A Photoelastic Stress Analysis technique has been implemented, showing the evolution of stresses arising throughout the water uptake process due to the non-uniform swelling of the material. Gravimetric

and Dynamic Mechanical Thermal Analyses have further complemented the characterization, showing the onset of plasticization effects with aging. The correlation of all previous characterizations has allowed to conclude that an increase of K_{IC} fracture toughness is obtained at the fully saturated condition. In particular, Photoelasticity has also revealed the onset of relevant swelling induced stresses during the first stages of water absorption, leading to an increase of fracture toughness due to compressive stresses settling near the crack tip. A stress free condition is instead re-established at the later stages of absorption, suggesting that the increased toughness of the saturated material is an effect of the modifications induced by aging on the polymer structure.

Keywords: Fracture Toughness; Hydrothermal Aging; Thermosetting Resin; Swelling Stresses; Photoelastic Stress Analysis.

- Articolo su rivista Optical Engineering indicizzata su Scopus (Scafidi et al., 2015).

Abstract

Photoelasticity is particularly suitable for the analysis of the stress state in structural materials that are transparent and birefringent. Some techniques of digital photoelasticity (phase shifting and RGB) are applied to the analysis of stress field in two classes of structural materials. The first one consists of tempered glasses, such as those used in the automotive and architectural fields. The second one consists of thermoset polymers, typically used as matrices in fibre reinforced plastic structural composites. The birefringence of such resins is, in particular, exploited to investigate the development of swelling stresses and changes in fracture toughness as induced by water uptake aging.

Keywords: Digital photoelasticity; Photoelastic image analysis; Glass; Thermoset polymers; Residual stress; Hydrothermal ageing; Fracture toughness.

- Articolo in atti di convegno internazionale IGF e pubblicazione su rivista “Procedia Engineering” indicizzata su Scopus (Alessi et al., 2015).

Abstract

The present work investigates the fracture toughness behaviour of Single Edge Notched Bending (SENB) samples of epoxy systems subject to water uptake aging. Two epoxy systems with a significantly different Glass Transition Temperature, T_g , are in particular considered: a typical commercial non-aeronautical grade resin matrix for composite applications, reaching a T_g of 90 °C, and a DGEBA+DDS epoxy system achieving a T_g of 230 °C. The materials have been conditioned by hydrothermal aging in a thermal bath at the temperature of 50 °C. Transmission Photoelastic Stress Analysis is carried out on SENB samples during water aging, monitoring the presence and evolution of swelling stresses. The K_{Ic} Fracture toughness is measured and correlated with the internal stress field, with the water diffusion kinetics evaluated by gravimetric tests, and with the data from DMTA analyses. Results have highlighted significant differences in the fracture behaviour of the two epoxy systems.

Keywords: Fracture Toughness; Hydrothermal Aging; Thermosetting Resin; Swelling Stresses; Photoelastic Stress Analysis, Image Analysis.

- Articolo su rivista Polymer Degradation and Stability indicizzata su Scopus (Toscano et al., 2016).

Abstract

The present work investigates the swelling induced stresses arising in two epoxy systems during water uptake. The analysed systems are two epoxy resin based on DGEBA monomer and DGEBF monomer respectively, both fully cured by DDS amine. The systems achieve different cross-link density degrees, and are characterised by high glass transition temperatures ranging between 200 and 230 °C. Both epoxies have been conditioned in deionized water baths at two different temperatures (50 °C and 80 °C).

A desorption process at room temperature in a dry airborne environment was performed after saturation. Dynamic Mechanical Thermal Analysis, carried out at

the various stages of hydrothermal conditioning, has allowed to characterise the modifications occurring in the network structures during aging.

Photoelastic Stress Analysis is adopted to monitor the evolution of stresses on rectangular beam samples during absorption and desorption of water. Correlation of water uptake, dynamic mechanical behaviour and transitory stress fields, has allowed to make some assumptions about the influence of the epoxy network on the swelling behaviour.

Keywords: Epoxy resin; Hydrothermal aging; Swelling; Dynamic Mechanical Thermal Analysis; Photoelastic Stress Analysis.

Appendice B – Caratterizzazione sorgente di luce LED RGB

La sorgente di luce LED RGB è stata utilizzata come sorgente luminosa per monitorare in continuo l'assorbimento nei provini integri e criccati di DGEBA_t e DGEBA_f.

Le tecniche di fotoelasticità digitale impiegate per valutare il ritardo e quindi le tensioni igroscopiche sono state il metodo di Fourier e il metodo a variazione di fase a tre immagini.

Prima di essere stata impiegata a tale scopo, la sorgente luminosa LED RGB è stata caratterizzata, studiando il suo spettro di emissione e come quest'ultimo influenzi il segnale luminoso emergente dal polariscopio in funzione dell'ordine di frangia.

Tramite lo spettrometro Ocean Optics USB4000 VIS-NIR, è stato possibile valutare lo spettro emesso dalla sorgente LED RGB, riportato in Figura B.1.

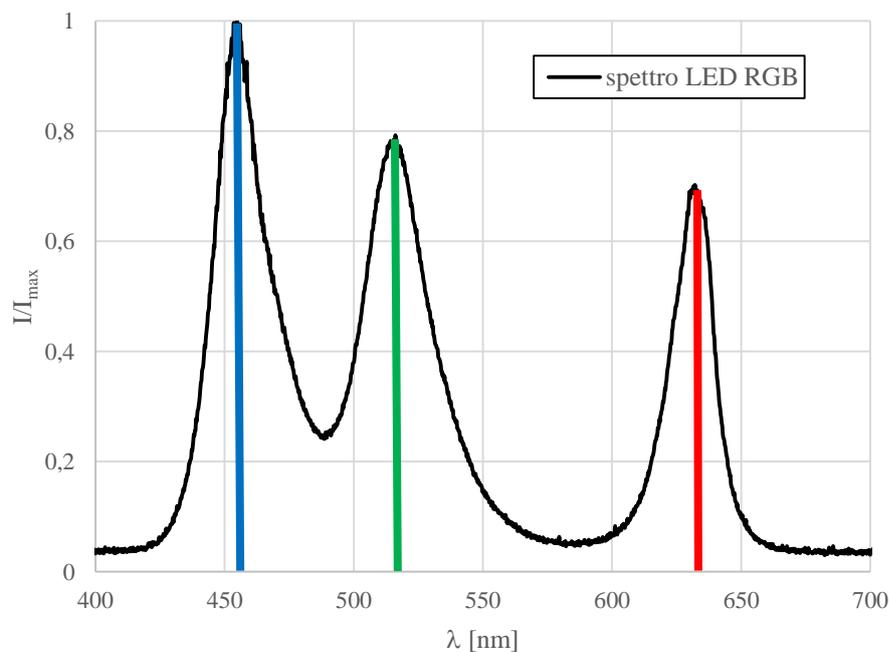


Figura B.1 – Spettro della sorgente di luce LED RGB

Come si può vedere dalla Figura B.1 la sorgente LED RGB è caratterizzata sia da una forte componente di blu, sia da uno spettro relativo alle lunghezze d'onda verde e blu piuttosto ampio. Questi due effetti provocano un'immagine con uno sfondo bluastro e un'attenuazione dell'intensità luminosa all'aumentare dell'ordine di frangia.

Il primo effetto è stato corretto tramite una regolazione manuale dell'intensità della sorgente luminosa blu, ottenendo un bilanciamento del bianco ottimale.

In Figura B.2 si riportano le immagini di un provino caricato a flessione a quattro punti. Le immagini sono scattate al polariscopio circolare a campo scuro prima (a) e dopo (b) la regolazione del bianco. Si può notare la pulizia dell'effetto bluastro e la permanenza dell'attenuazione delle frange.

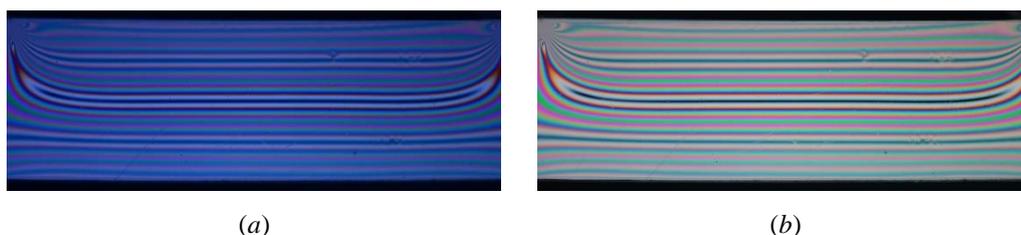


Figura B.2 – Immagini di un provino caricato a flessione a 4 punti scattate al polariscopio circolare a campo scuro prima (a) e dopo (b) la regolazione del bianco della sorgente di luce LED

Il secondo effetto è stato quantificato, misurando l'intensità luminosa, al variare dell'ordine di frangia valutato in luce rossa, acquisito quindi come riferimento. Il risultato è riportato in Figura B.3.

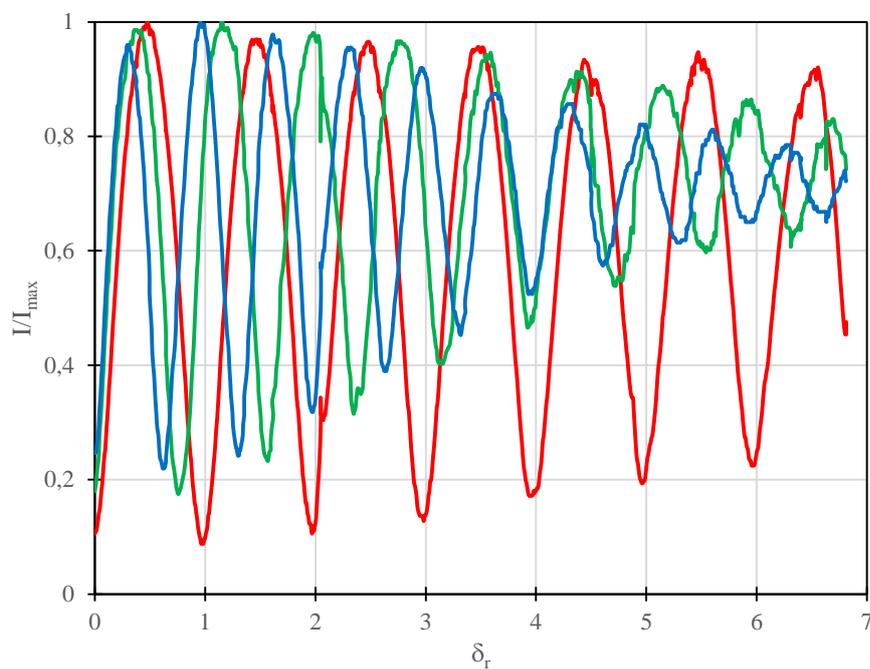


Figura B.3 – Intensità luminose dei segnali in luce rossa (R), Verde (G) e Blu (B) all'aumentare dell'ordine di frangia

Per confronto, si riportano anche in Figura B.4 le immagini monocromatiche acquisite rispettivamente in luce rossa, verde e blu.

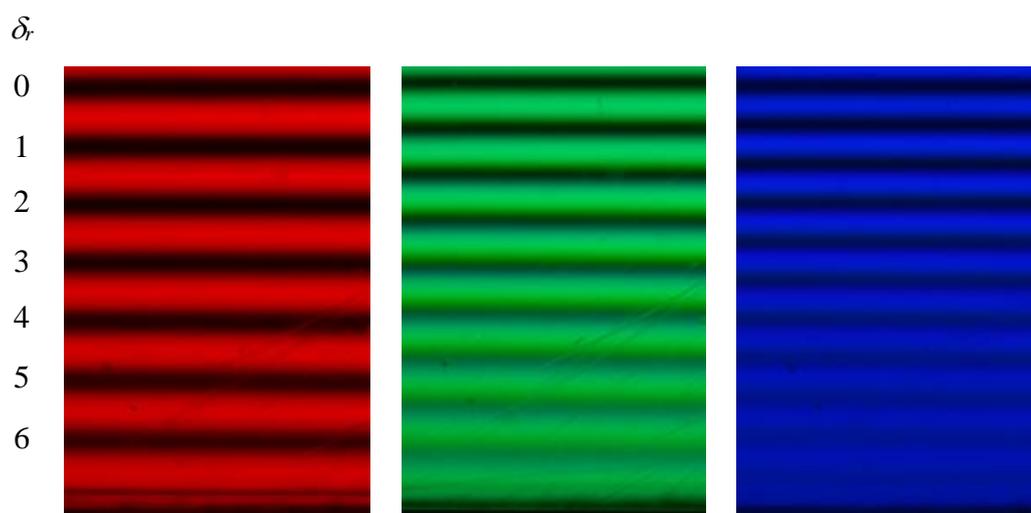


Figura B.4 – Immagini monocromatiche in luce rossa, verde e blu

Come si può osservare da entrambe le figure riportate, le componenti verde e blu mostrano un'attenuazione del segnale luminoso già da oltre il terzo ordine di frangia. Invece, la componente rossa, mantiene un segnale luminoso fino al 6 ordine di frangia, nel quale si osserva una lieve attenuazione. Nonostante ciò, le frange continuano ad essere ben visibili. Pertanto la sorgente monocromatica LED rossa è stata usata per monitorare l'assorbimento in continuo, applicando le tecniche di fotoelasticità digitale di Fourier e a variazione di fase a tre immagini.

- **Applicazione**

Nel caso dell'invecchiamento in continuo è stata utilizzata una sorgente di luce RGB LED dotata di tre canali indipendenti corrispondenti ai colori e alle relative lunghezze d'onda di rosso, verde e blu. Quindi, tramite una semplice operazione da telecomando è stato possibile passare da una luce monocromatica all'altra o selezionare la luce bianca accendendo contemporaneamente i tre canali RGB. È stato possibile regolare indipendentemente l'intensità luminosa di ciascun canale bilanciando così l'intensità della luce bianca.

L'effetto finale del caratteristico spettro della sorgente LED RGB è quello di attenuare il segnale fotoelastico oltre il terzo ordine di frangia, soprattutto quando si utilizzano le sorgenti monocromatiche verde e blu.

Invece, tale comportamento non si è osservato con la sorgente monocromatica rossa, che quindi è stata usata per l'elaborazione delle immagini con il metodo a variazione di fase e con il metodo di Fourier durante l'invecchiamento in continuo. Si è proceduto quindi con valutare la lunghezza d'onda equivalente (Ajovalasit, Petrucci and Scafidi, 2007) al fine di tarare il sistema di acquisizione conoscendo la dispersione della birifrangenza del materiale Araldite, una resina epossidica simile ai sistemi DGEBA e DGEBF analizzati.

Dall'equazione fondamentale della fotoelasticità, indicando con d lo spessore del provino, σ_1 e σ_2 le tensioni principali e con δ , λ e C rispettivamente il ritardo, la lunghezza d'onda utilizzata e la costante fotoelastica del materiale, imponendo su un provino di geometria nota un carico costante, si ha:

$$d(\sigma_1 - \sigma_2) = \frac{\delta_0 \lambda_0}{C_0} \text{ nella condizione di riferimento} \quad \text{B.1}$$

$$d(\sigma_1 - \sigma_2) = \frac{\delta_\lambda \lambda}{C_\lambda} \text{ nella condizione generica} \quad \text{B.2}$$

pertanto i secondi termini di entrambe le relazioni B.1 e B.2 devo rispettare la seguente eguaglianza:

$$\frac{\delta_0 \lambda_0}{C_0} = \frac{\delta_\lambda \lambda}{C_\lambda}$$

Nel caso della sorgente luminosa rossa, si definisce il parametro q_r , come il rapporto tra il ritardo relativo δ_r ottenuto utilizzando la lunghezza d'onda rossa ed il ritardo di riferimento δ_0 ottenuto utilizzando la sorgente di luce gialla con lunghezza d'onda $\lambda_0 = 589 \text{ nm}$:

$$\frac{\delta_r}{\delta_0} = q_r$$

Definendo la lunghezza d'onda equivalente:

$$\lambda_{eq} = \frac{\lambda_0 C_\lambda}{q_r C_0}$$

ed esplicitando la dispersione della birifrangenza si ha:

$$\frac{C_\lambda}{C_0} = q_r \frac{\lambda_{eq}}{\lambda_0} \quad \text{B.3}$$

Per il materiale Araldite, tale dispersione vale:

$$\frac{C_\lambda}{C_0} = \frac{\lambda(\lambda_0 - 111.02)}{\lambda_0(\lambda - 111.02)} \quad \text{B.4}$$

Essendo $\lambda = 400:700 \text{ nm}$, l'intervallo di lunghezze d'onda dello spettro visibile.

Eguagliando le espressioni B.3 e B.4 ed esplicitando il termine della lunghezza d'onda equivalente λ_{eq} si ha:

$$\lambda_{eq} = \frac{\lambda_0 \lambda (\lambda_0 - 111.02)}{q_r \lambda_0 (\lambda - 111.02)} = \frac{\lambda (\lambda_0 - 111.02)}{q_r (\lambda - 111.02)}$$

ottenendo per la luce rossa il valore di lunghezza d'onda equivalente $\lambda_{eq} = 644 \text{ nm}$, che è stato usato nelle analisi fotoelastiche in luce LED rossa.

Appendice C – Algoritmi Matlab

Di seguito si mostrano gli algoritmi Matlab implementati per calcolare il parametro del ritardo δ e dell'isocline θ , dalle immagini fotoelastiche acquisite nelle diverse condizioni implementate:

```
% calcolo del ritardo con il metodo a variazione di fase a 3
% immagini, sorgente in luce monocromatica gialla
% provini integri

g=0.5; % gamma fotocamera
n=6; % numero acquisizione

% lettura immagini, conversione in formato double, correzione del
% gamma, applicazione del filtro mediano RGB
% acquisizione angolo analizzatore  $\beta_A=0^\circ$ 
I1=imread([num2str(n,'%01.2d'),'_a058_1.bmp']);
I1=(double(I1)/255).^(1/g); I1=F_RGBmdn(I1,3,1);
% acquisizione angolo analizzatore  $\beta_A=45^\circ$ 
I2=imread([num2str(n,'%01.2d'),'_a058_1.bmp']);
I2=(double(I2)/255).^(1/g); I2=F_RGBmdn(I2,3,1);
% acquisizione angolo analizzatore  $\beta_A=90^\circ$ 
I3=imread([num2str(n,'%01.2d'),'_a058_1.bmp']);
I3=(double(I3)/255).^(1/g); I3=F_RGBmdn(I3,3,1);

% individuazione coordinate e ritaglio immagine
figure; imshow(I1); impixelinfo;
xi=[376-50 376+50]; yi=[115 480];
I1=I1(yi(1):yi(2),xi(1):xi(2),1);
I2=I2(yi(1):yi(2),xi(1):xi(2),1);
I3=I3(yi(1):yi(2),xi(1):xi(2),1);

% definizione punto centrale (xc;yc)
xc=round((xi(2)-xi(1)+1)/2); yc=round((yi(2)-yi(1)+1)/2);

% calcolo ritardo delta lungo la linea
I1=I1((yc:end),xc); I2=I2((yc:end),xc); I3=I3((yc:end),xc);
Dw=0.5/pi*atan2((I1-2*I2+I3),(I3-I1));
figure; plot(Dw); grid on
r=-1; % correzione ordine di frangia, noto in un punto
Du=unwrap(Dw*2*pi)/(2*pi)+r; % eliminazione dei salti
figure; plot(Du); grid on
```

```

% calcolo del parametro dell'isocлина con il metodo a variazione
% di fase a 4 immagini, sorgente in luce bianca a fluorescenza
% provini criccati

% lettura intensità immagini

% acquisizione isocлина  $\theta=0^\circ$ 
Is1=imread('04_a042_1.jpg'); figure; imshow(Is1); impixelinfo;
xc=[2150-800 2150+800];y=[630 1910];
rect=[xc(1) y(1) xc(2)-xc(1) y(2)-y(1)];
Is1=imcrop(Is1,rect); imshow(Is1);
Is1=(double(Is1)/255).^(1/g);

% acquisizione isocлина  $\theta=22,5^\circ$ 
Is2=imread('04_a042_2.jpg'); figure; imshow(Is2);
rect=[xc(1) y(1) xc(2)-xc(1) y(2)-y(1)];
Is2=imcrop(Is2,rect); imshow(Is2);
Is2=(double(Is2)/255).^(1/g);

% acquisizione isocлина  $\theta=45^\circ$ 
Is3=imread('04_a042_3.jpg'); figure; imshow(Is3);
rect=[xc(1) y(1) xc(2)-xc(1) y(2)-y(1)];
Is3=imcrop(Is3,rect); imshow(Is3);
Is3=(double(Is3)/255).^(1/g);

% acquisizione isocлина  $\theta=67,5^\circ$ 
Is4=imread('04_a042_4.jpg'); figure; imshow(Is4);
rect=[xc(1) y(1) xc(2)-xc(1) y(2)-y(1)];
Is4=imcrop(Is4,rect); imshow(Is4);
Is4=(double(Is4)/255).^(1/g);

% per ogni acquisizione, media delle tre letture R,G,B
I1=Is1(:,:,1)+Is1(:,:,2)+Is1(:,:,3);
I2=Is2(:,:,1)+Is2(:,:,2)+Is2(:,:,3);
I3=Is3(:,:,1)+Is3(:,:,2)+Is3(:,:,3);
I4=Is4(:,:,1)+Is4(:,:,2)+Is4(:,:,3);

% calcolo isocлина  $-45<\theta<+45$ 
theta=0.25*atan2((I4-I2),(I3-I1));
th45=(theta+pi/4)/pi*2;
figure; imshow(th45);

```

```

% calcolo del parametro del ritardo con il metodo di Fourier senza
% frange portanti, sorgente in luce monocromatica LED Rossa
% provini criccati

n=12; % orario

I1=imread([num2str(n,'%01.2d'),'_1_041_LED80.jpg ']);
I1=(double(I1)/255).^(1/g); I1=F_RGBmdn(I1,3,1);

figure;imshow(a_1);impixelinfo;

% calcolo intensità luminosa lungo la linea
x=[2576 2576]; y=[1118 1118+160-1];

[Cx,Cy,C]=improfile(a_1,x,y);

% diagramma segnale analitico nel dominio dello spazio
C=C(:, :, 1); figure; plot(Cy,C); grid on

% dominio della fase tramite la trasformata di Fourier
% trasformata di Fourier del segnale analitico
Z=2*fft(C); figure; plot(abs(Z)); grid on

% eliminazione dei termini Im=intensità di fondo e In=rumore
Z([1:1 93:end])=0;

% trasformata inversa di Fourier
z=ifft(Z); figure; plot(Cy,C,Cy,real(z),Cy,imag(z)); grid on;
title('Intensità luminosa');
legend('I','I_f','I_q','Location','Best')

% ricerca della fase
f=unwrap(atan2(imag(z),real(z))); figure; plot(f); grid on

% determinazione del punto in cui è noto l'ordine di frangia
Cy_Fnoto=1157; Fnoto=0;

% ricerca indice al quale corrisponde il pixel Cy_Fnoto
Cy=round(Cy); i=find(Cy==Cy_Fnoto);

% correzione della fase
f=f-f(i)+Fnoto;

% ritardo delta effettivo
Du=(0.5/pi)*f;

```

```
% Funzione F_RGBmdn, filtro mediano per immagini RGB (Scafidi,
2010)

function AF=F_RGBmdn(A,N,n)
% F=F_RGBmdn(A,N,n)
% A: immagine - N: dimensione finestra - n: numero iterazioni

for j=1:3;I(:,:)=A(:,:,j);
    if n>0
        for k=1:n;I=medfilt2(I,[N N]);end;AF(:,:,j)=I(:,:);
        else AF(:,:,j)=I(:,:);
        end;
end;
```

