



**POLITECNICO DI MILANO**

DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE  
E INGEGNERIA CHIMICA "G. NATTA"

DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

XIII CICLO (1997-2000)

**ANALISI E MODELLAZIONE  
DEL PROCESSO DI PULTRUSIONE**

RELATORE: PROF. MARIO PEGORARO

DOTTORANDO: ING. ANDREA RUSSO

## indice

<b>INTRODUZIONE</b>	<b>i</b>
<b>PULTRUSIONE</b>	<b>1</b>
Introduzione	1
Caratteristiche della pultrusione	1
Descrizione del processo	1
Caratteristiche dei compositi	2
Linea di pultrusione	4
(1) Fibra di vetro, materiali di rinforzo	5
(2) Impregnazione - bagno di resina	5
(3) Preformatura	6
(4) Stampo - curing die	7
(5) Trazione	7
(6) Taglio	7
Materiali	8
Fibra di vetro	8
Resine	8
Filler	9
<b>RESINE POLIESTERE INSATURE</b>	<b>10</b>
Sintesi e caratteristiche	10
Reticolazione	13
Bibliografia	17
<b>PEROSSIDI</b>	<b>18</b>
Perossidi utilizzati	19
Cinetica dei perossidi	20
Bibliografia	24

<b>ANALISI CINETICA</b>	<b>25</b>
Introduzione	25
Modelli cinetici	26
Metodi di misura	30
Confronto tra dati cinetici ottenuti da misure isoterme e da misure dinamiche	32
Influenza di vari fattori sulla reticolazione	33
Composizione chimica	36
Cinetica	38
Bibliografia	42
<b>PARTE SPERIMENTALE</b>	<b>44</b>
Spettroscopia IR	45
Commenti	49
Analisi termica	50
Calorimetro differenziale a scansione (DSC)	50
Risultati e commenti	55
Influenza della concentrazione dell'iniziatore	55
Influenza del tipo dell'iniziatore	55
Influenza della velocità di riscaldamento	56
Bibliografia	57
<b>MODELLAZIONE</b>	<b>58</b>
Bilancio energetico	58
Soluzione numerica	59
Simulazioni	59
Risultati e commenti	69
<b>VERIFICA PROPRIETÀ DEI MATERIALI</b>	<b>71</b>
Introduzione	71
Descrizione dei campioni	74
Metodo termografico	76
Considerazioni generali	76
La tecnica proposta	77
Parte sperimentale	77
Risultati	85
Conclusioni	90
Bibliografia	91
<b>APPENDICE: programma</b>	<b>A - 1</b>

## INTRODUZIONE

Il lavoro di ricerca sviluppato è relativo alla tecnologia della pultrusione che consiste nella produzione di materiali compositi, formati per impregnazione di fibre da parte di una resina e sua successiva reticolazione. Il sistema fibre più resina viene formato e reticolato durante il passaggio in continuo attraverso uno stampo caldo.

Il lavoro di ricerca si compone di diverse fasi.

In una prima fase viene studiata la cinetica di reazione, riguardante il processo di reticolazione delle resine termoindurenti ad alta velocità di reticolazione, impiegate nella pultrusione. Sono state fatte misure calorimetriche allo scopo di determinare l'equazione ed i parametri cinetici che consentono di descrivere l'avanzamento della reazione e quindi il grado di polimerizzazione del sistema in funzione del tempo e della temperatura durante il ciclo di lavorazione.

Per conoscere allora la cinetica di reticolazione si è studiata una formulazione di resina poliestere insatura di tipo ortoftalico attivata con due diversi iniziatori della reazione di polimerizzazione. Sono stati utilizzati due diversi iniziatori perossidici attivi in due diversi intervalli di temperatura. Sono state esaminate composizioni con diverse concentrazioni di iniziatori ed a differenti velocità di scansione di temperatura.

Questo ha portato a considerare un'equazione cinetica che descriva la polimerizzazione funzione della concentrazione degli iniziatori. Dalle misure calorimetriche sono stati quindi ottenuti i parametri dell'equazione cinetica.

Per determinare il grado di reticolazione nello stampo bisogna risolvere le equazioni cinetiche insieme al bilancio energetico. Partendo dall'equazione di Fourier, il modello considera alcune ipotesi che permettono di scrivere un'equazione a forma semplificata del bilancio.

Poiché non è possibile risolvere analiticamente il problema differenziale, si è scelto allora di risolvere il problema alle differenze finite, discretizzando il campo della

distribuzione di temperatura e del grado di avanzamento. Si è così sviluppato un programma di soluzione esplicito alle differenze finite in Matlab e si è studiato un profilo semplice di stampaggio. Per determinare la distribuzione di temperatura e il grado di reticolazione, si risolve numericamente il sistema di equazioni, assegnate le condizioni al contorno all'ingresso e alle pareti.

Inizialmente è stato affrontato il problema bidimensionale o di lastra piana, trascurando perciò la direzione  $y$ . Successivamente è stato affrontato il problema di lastra a sezione rettangolare e poi quello di sezione a L.

Sono state fatte diverse simulazioni, facendo variare alcuni parametri come la velocità di pultrusione  $U$ , la distribuzione di temperatura all'ingresso e al contorno dello stampo, la composizione chimica.

Sono state realizzate così diverse simulazioni allo scopo di valutare l'influenza di parametri di processo, come la velocità di pultrusione, la temperatura all'ingresso e al contorno dello stampo, la composizione, sulle caratteristiche del manufatto. La simulazione consente di ottimizzare la conduzione del processo al fine di ottenere un adeguato avanzamento della reticolazione all'uscita dello stampo e di determinare i corrispondenti profili di temperatura.

Un'altra fase del lavoro di ricerca riguarda la verifica delle proprietà di barre ottenute per pultrusione.

E' stato proposto e sviluppato un nuovo metodo ad infrarossi per valutare la qualità di barre cilindriche in vetroresina ottenute per pultrusione. Il metodo di controllo sviluppato per le barre vetroresina si basa sull'analisi termografica durante un transitorio dovuto all'applicazione di tensione.

La presenza di porosità e di vuoti nel materiale in fibra di vetro influisce fortemente sulla qualità di questi materiali anche quando presenti in piccola quantità. In particolare, la presenza di difetti in un componente isolante sotto tensione elettrica provoca il riscaldamento dell'oggetto, in funzione della gravità dei difetti e della distribuzione del campo elettrico. Il metodo proposto sfrutta un lieve aumento di temperatura correlato all'attività elettrica intorno ai vuoti, aumento che può essere misurato attraverso una termocamera ad alta sensibilità.

Il metodo consiste dunque nell'applicazione di alta tensione sulla barra in vetroresina

e nella registrazione di immagini termografiche del riscaldamento della superficie dei campioni. Registrando la distribuzione di temperatura con una termocamera e calcolandone i profili, è possibile individuare dei parametri caratteristici, ad esempio l'incremento di temperatura dopo un certo intervallo di tempo. È stata messa a punto una procedura sperimentale di acquisizione dei dati termografici, e i risultati quantitativi sono stati ottenuti attraverso l'elaborazione via software dei dati.

L'esame termografico delle barre e degli isolatori completi, posti sotto tensione elettrica in condizioni controllate, si è dimostrato essere un metodo molto efficace nella verifica delle qualità dielettriche. Sono state eseguite misure elettriche che hanno verificato i risultati ottenuti, e si è verificato che il metodo risulta essere affidabile. Il metodo sperimentale proposto ha il vantaggio essere molto più veloce di altre prove distruttive e non distruttive (scariche parziali, misure di rigidità dielettrica, analisi al microscopio elettronico a scansione) e può essere adottato per il controllo di produzione. È stato sviluppato un programma per applicare questo metodo di controllo in campo, in modo da eliminare possibili disturbi, e permettere una valutazione affidabile e il calcolo di parametri quantitativi.

# **PULTRUSIONE**

## ***INTRODUZIONE***

Il processo di pultrusione consiste nella produzione di materiale composito, formato per impregnazione di fibre da parte di una resina (in genere termoindurente ad alta velocità di indurimento) e successiva reticolazione della resina. Il sistema fibre più resina viene formato e reticolato (indurito) durante il passaggio in continuo attraverso uno stampo caldo. In questa fase di reticolazione la resina presenta un rapido incremento di viscosità e una reazione fortemente esotermica.

Il controllo del comportamento termoreologico del sistema è fondamentale ai fini della processabilità e delle proprietà finali del materiale.

## ***CARATTERISTICHE DELLA PULTRUSIONE***

- è il metodo più economico di produzione di volume per materiali compositi rinforzati con fibra
- si ottengono profili lineari con sezione costante
- il processo produttivo è automatizzato e continuo
- i compositi ottenuti hanno ottime proprietà: elevate caratteristiche meccaniche e qualità uniforme.

## ***DESCRIZIONE DEL PROCESSO***

La pultrusione è una tecnologia di produzione continua per materiali compositi con sezione costante, ottenuti per trazione (dall'inglese *to pull*) di resine e fibre di rinforzo attraverso uno stampo.

La pultrusione consiste in diverse fasi: dapprima il materiale di rinforzo (fibre di vetro, carbonio, ecc.) è tirato e opportunamente guidato verso l'impregnazione in un bagno di miscela di resine appositamente formulata. Successivamente fibre così ricoperte o impregnate vengono riavvicinate e guidate attraverso passaggi di preformazione per ottenere una forma preliminare.

Da qui entrano in uno stampo di pultrusione (stampo riscaldato), disegnato per ottenere la forma finale del profilo che deve essere prodotto. All'interno, mentre il

materiale attraverso lo stampo, il calore dà inizio ad una reazione esotermica nella matrice di resina termoindurente.

La reazione di reticolazione (curing) delle resine termoindurenti è dovuta al calore nello stampo e alla presenza di iniziatori nella miscela di resina. La velocità della reazione è controllata nello stampo da zone di riscaldamento e eventualmente di raffreddamento.

Quando esce dallo stampo, la resina è completamente reticolata e indurita, ed ha così formato con le fibre un materiale composito. All'uscita dello stampo, il profilo ottenuto, completamente solidificato e di sezione voluta, è tirato da un sistema per assicurare un movimento continuo e infine tagliato automaticamente alla lunghezza desiderata.

### CARATTERISTICHE DEI COMPOSITI

A titolo di confronto sono riportati in grafici a barre le caratteristiche meccaniche di diverse classi di materiali tra i più comuni utilizzati in ingegneria:

Steel	Aluminium	Wood	PVC	GFRP Glass Fiber Reinforced Plastics	CFRP Carbon Fiber Reinforced Plastics
Acciai	Alluminio	Legno	PVC	Plastica Rinforzata in Fibra di Vetro	Plastica Rinforzata in Fibra di Carbonio

MR = Mat-Roving

U = Unidirectional

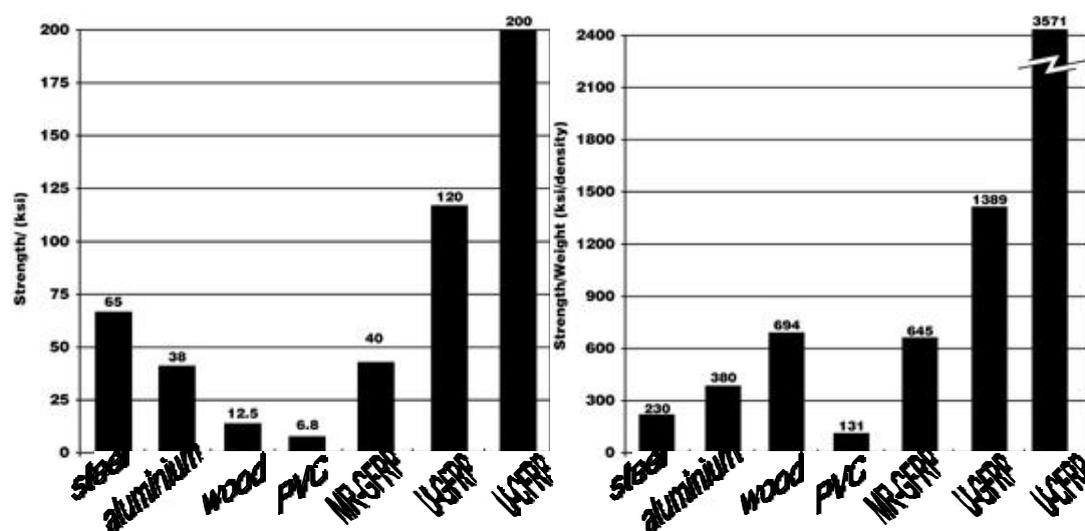


Fig.1 (a) Rigidezza

(b) Rapporto rigidezza/densità

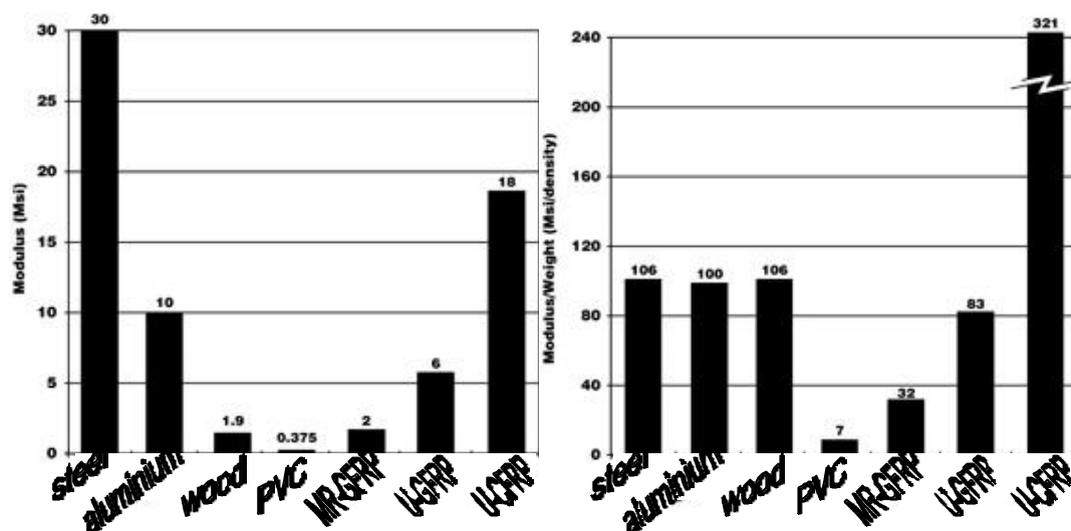


Fig.2 (a) Modulo

(b) Rapporto modulo/densità

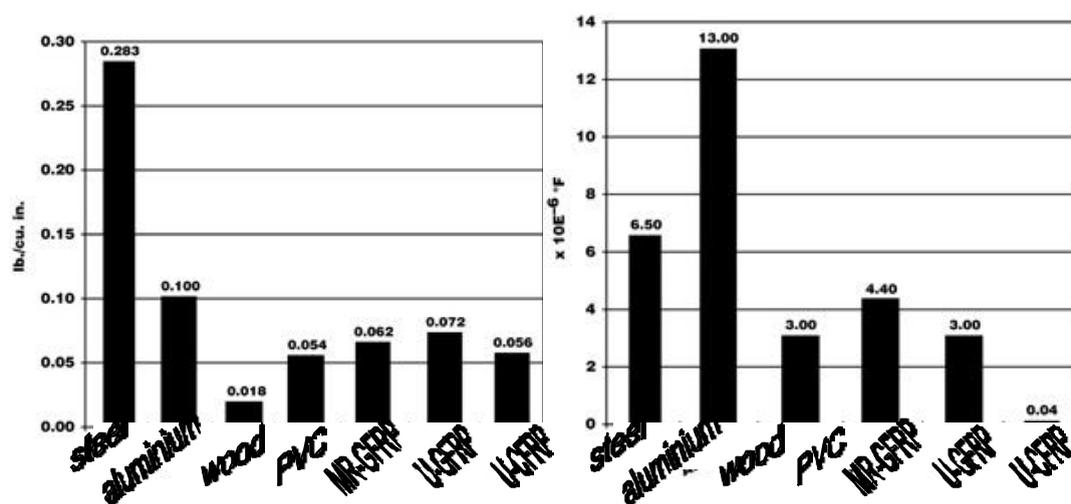


Fig.3 (a) Densità

(b) Coefficiente di espansione termica.

Come si può notare i compositi presentano alte caratteristiche meccaniche, soprattutto se rapportate alla densità, ma anche un comportamento fortemente unidirezionale. Difatti attraverso la pultrusione si ottengono generalmente profili a sezione costante (v.Fig.4) con fibre lunghe unidirezionali nella direzione del processo, ed eventuale materiale di rinforzo in direzione trasversale.

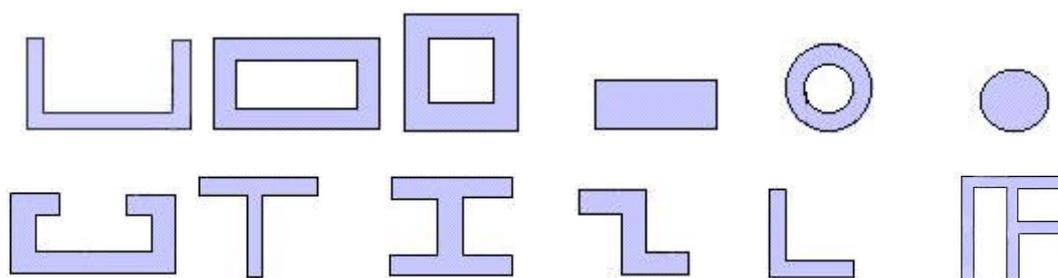


Fig.4 Sezioni di profili comuni ottenibili per pultrusione.

### ***LINEA DI PULTRUSIONE***

La linea di produzione per pultrusione è rappresentata in figura 5 e riassumibile schematicamente in 6 sottostazioni.

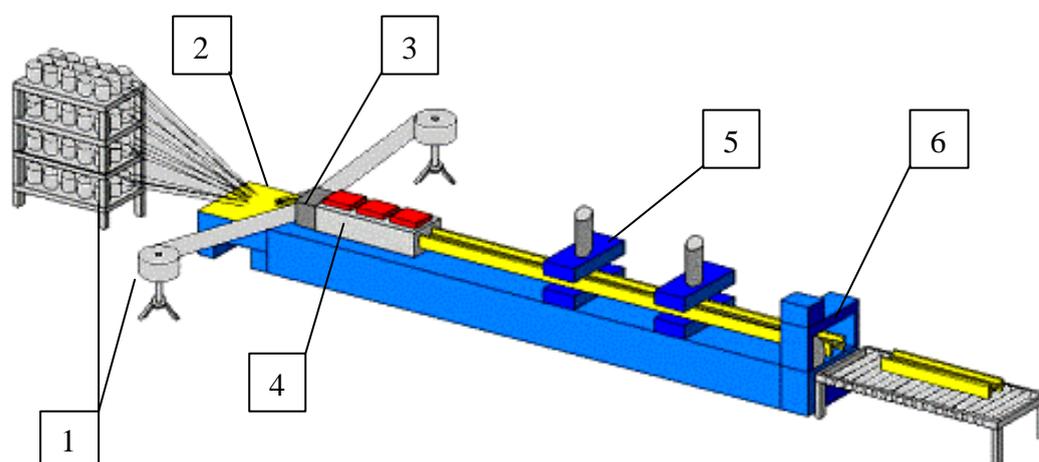
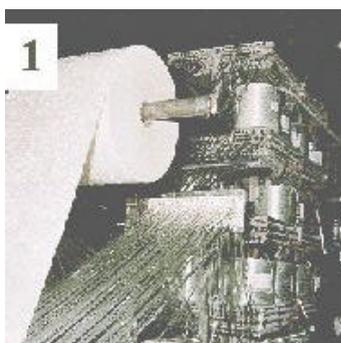
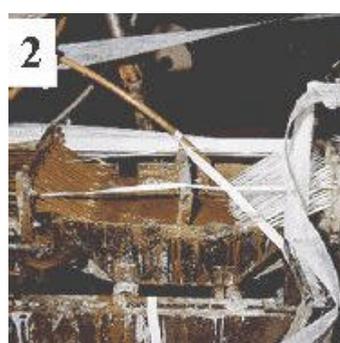


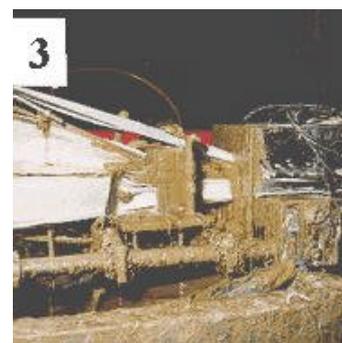
Fig.5. Linea di pultrusione



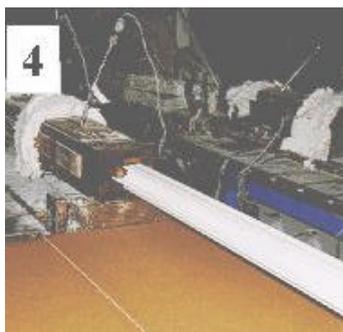
(1)materiali di rinforzo



(2)Bagno di resina



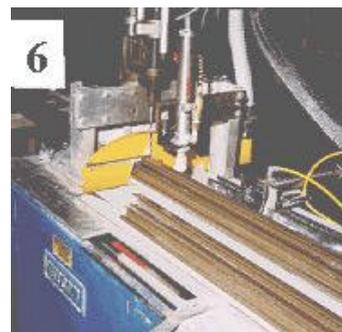
(3) preformatura



(4) stampo



(5) sistema di trazione



(6) taglio

### (1) Fibra di vetro, materiali di rinforzo



Nella prima stazione, la fibra è ottenuta da un sistema che tira i pacchetti (o matasse) che stanno sulle rastrelliere. La fibra è guidata attraverso occhielli in porcellana che eliminano l'accumulazione elettrostatica e la degradazione del vetro, (fuzzing). La fibra viene orientata prima dell'ingresso nel bagno della resina.

Altri rinforzi quali prodotti lavorati, tessuti e/o intrecciati, veli, fibra di carbonio, ecc. ordinariamente sono usati e sono erogati dai rulli.

### (2) Impregnazione - Bagno di resina



Le fibre sono guidate nel bagno di resina. Anche qui le fibre rimangono guidate ed in tensione per consentire alla resina di bagnare ogni fibra.

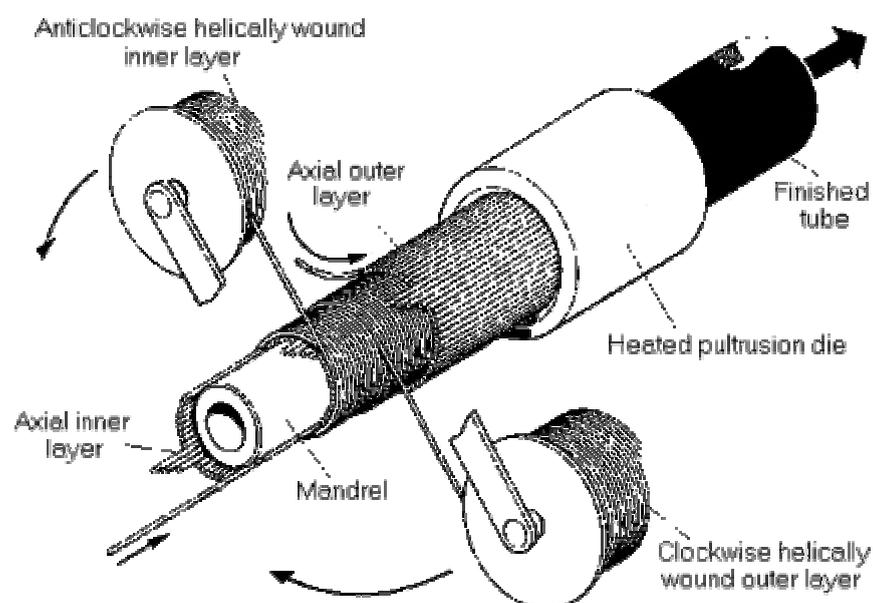
Sono possibili altri sistemi di impregnazione, come per pressione o per attraversamento della fibra in una pellicola di resina, a seconda dei profili richiesti.

### (3) Preformatura



Mentre i rinforzi escono dal bagno della resina, attraversano una serie di boccole o di guide per togliere la resina eccedente, preformare e guidare il composito nella forma finale.

Qui sotto è mostrato un metodo di produzione di tubi in composito ad alte prestazioni che combina le tecniche convenzionali di pultrusione e filament winding. I diversi strati di fibre nelle diverse direzioni assiali e circonferenziali sono combinati così da produrre un materiale con eccellenti proprietà meccaniche.



#### (4) Stampo - Curing die

La parte più critica del processo di pultrusione è lo stampo.

Dopo che la fibra impregnata di resina di rinforzo lascia la sezione di preformatura, entra in uno stampo d'acciaio riscaldato con la stessa forma di quella finale e desiderata per il composito finito.

Gli stampi sono di lunghezza variabile (60-120cm) e riscaldati attraverso la superficie esterna da resistenze elettriche oppure ad olio.

Le superfici interne dello stampo possono essere cromate per aumentarne la durata e per ottenere una migliore finitura superficiale.

#### (5) Trazione



Il termine pultrusione deriva dal fatto che il composito è tirato (dall'inglese *to pull*) per l'intero processo.

Ci sono due diversi sistemi di trazione:

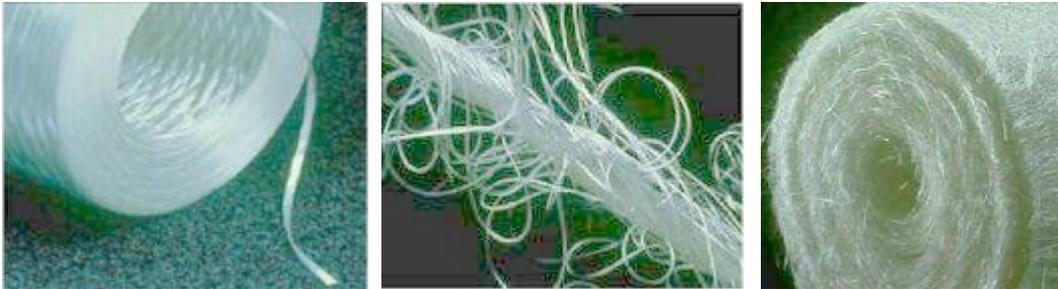
- a trazione con sistema a trattore a cingoli
- a trazione con due tenditori identici che funzionano alternatamente

#### (6) Taglio

L'ultimo passaggio del processo di pultrusione è il taglio costituito, ad esempio da una sega al diamante sincronizzata con la trazione (movimento dei tenditori) ed attivata a una lunghezza prestabilita.

## **MATERIALI**

### Fibra di vetro



(a) Fibre di vetro

(b) Roving

(c) Non tessuto

Le fibre possono essere di diverso tipo, dimensione e grado o composizione a seconda dell'applicazione e della resina; ad es. chimico, elettrico, ...

Le fibre sono generalmente ricoperte o trattate (a) per permettere la compatibilità con il sistema di resina, per evitare l'assorbimento di umidità, per una migliore finitura. Fibre non unite (roving) (b) sono usate ugualmente per migliorare le proprietà trasversali, oppure in zone dove non si può usare un altro tipo di rinforzo. Altri rinforzi sono costituiti da fili continui uniti, ma non tessuti (c). Vi sono infine rinforzi tessuti per migliorare le caratteristiche superficiali. Si può scegliere il tipo di rinforzo per aumentare la rigidità e la resistenza meccanica del profilo nella direzione longitudinale, o nella direzione trasversale, oppure per ridurre il peso del profilo.

### Resine

Le resine si possono suddividere in termoplastiche e termoindurenti, e quelle maggiormente usate nella pultrusione sono le termoindurenti ed in particolare le resine poliestere, oltre alle resine vinilestere ed epossidiche.

La miscela di resina utilizzata è determinante per la riuscita del composito e per le caratteristiche desiderate, tra cui:

- resistenza alla corrosione
- temperatura limite
- proprietà meccaniche
- resistenza all'usura

E' possibile scegliere la formulazione della resina al fine di aumentare la resistenza

alla corrosione, aumentare le prestazioni di ritardo di fiamma, ridurre i fumi e le emissioni e la tossicità dei gas in caso d'incendio, aumentare l'isolamento elettrico, aumentare l'adesione al materiale di rinforzo.

### Filler

Altri materiali, come riempitivi (filler), sono aggiunti per migliorare altre proprietà, tra cui la finitura superficiale, come ritardanti di fiamma, per ridurre i costi ed aumentare la processabilità. Tra i più comuni vi sono il carbonato di calcio, l'idrossido dall'alluminio. I vantaggi dei materiali compositi così ottenuti sono: resistenza alla corrosione, basso peso, elevate capacità meccaniche, isolamento termico e/o elettrico, trasparenza elettromagnetica.

# RESINE POLIESTERE INSATURE

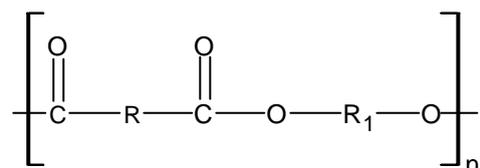
## **SINTESI E CARATTERISTICHE**

Nella pultrusione le resine maggiormente utilizzate sono quelle di tipo termoidurente ed in particolare le resine poliestere insature, le resine vinilestere e le resine epossidiche.

Le resine poliestere vengono sintetizzate a partire da anidride maleica, anidride ftalica, glicole propilenico. La ricerca qui presentata riguarda le resine poliestere insature impiegate come matrici per i compositi che contengono come agenti di rinforzo le fibre di vetro.

Le resine poliestere si trovano impiegate in varie forme, nei prodotti laminati, stampati, in fibre, film, come ricoprimenti.

Le resine poliestere costituiscono una classe di polimeri a catena lineare caratterizzata dalla presenza di un gruppo estere nella catena principale, derivante dalla condensazione di un gruppo acido con un gruppo alcolico:



Qualora R o R<sub>1</sub> contengano doppi legami etilenici, i polimeri ottenuti vengono chiamati poliesteri insaturi.

La presenza del gruppo estere nella catena influisce sulle proprietà del polimero nei seguenti modi:

- rappresenta dal punto di vista chimico, un punto debole, essendo suscettibile di idrolisi e ammoniolisi, che portano alla rottura della catena. In alcuni casi la reattività è influenzata dalla natura dei gruppi adiacenti.
- come gruppo polare può influenzare le proprietà di isolante elettrico per le alte

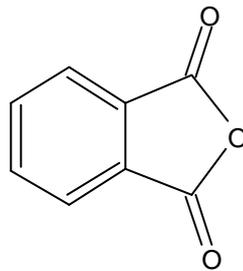
frequenze. La sua influenza è generalmente minore al di sotto della  $T_g$  a meno che la parte del polimero che contiene il gruppo estere posseda una certa mobilità al di sotto della  $T_g$ .

- il gruppo polare può agire come accettore per i protoni, permettendo così interazioni con altri gruppi.
- il legame estere può aumentare la flessibilità della catena polimerica, ma allo stesso tempo aumenta l'attrazione tra le catene e in termini di temperatura di fusione e rigidità i due effetti si cancellano.

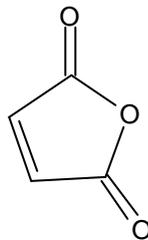
La catena principale poliestere è generalmente ottenuta per condensazione di un glicol con una miscela di acidi saturi ed insaturi. Gli acidi sono spesso costituiti dalle corrispondenti anidridi; la componente satura può essere costituita, ad esempio, dalle anidridi ftaliche, isoftaliche o adipiche. Per la componente insatura trovano molte applicazioni l'anidride maleica e l'acido fumarico. Tra i glicoli il più utilizzato è il glicol propilenico.

Variando la composizione di una poliestere insatura si ottengono delle strutture molto diverse e di conseguenza una vasta gamma di proprietà.

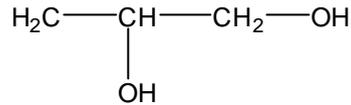
Le resine poliestere insature più comunemente utilizzate vengono prodotte da anidride ftalica, anidride maleica e glicol propilenico 1-2:



anidride ftalica

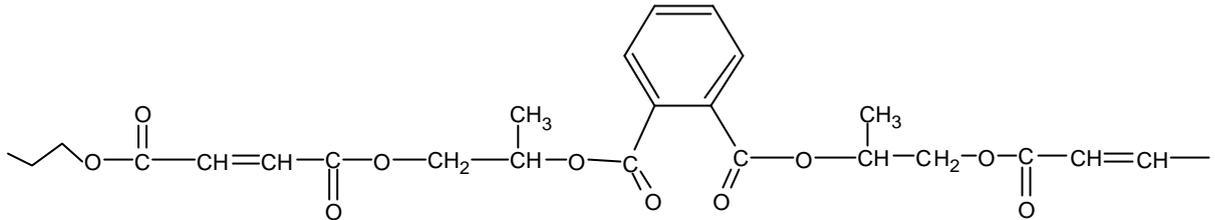


anidride maleica



glicole propilenico

e dalla loro condensazione si ottiene:

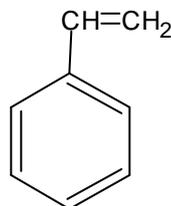


che è un polimero viscoso con peso molecolare compreso tra 1000 e 5000.

La reticolazione successiva, per formare una struttura tridimensionale, avviene sull'insaturazione dell'acido ad opera di un monomero vinilico dello stirene, usato anche come solvente, anche se in linea di principio il prepolimero potrebbe reticolare da solo. Il reticolante permette di ottenere proprietà migliori, oltre che una velocità di reazione ed un grado di reticolazione maggiori. Il sistema risulta liquido con viscosità relativamente bassa ed è facilmente lavorabile con tecnologie semplici.

Una formulazione comune per una resina poliestere è la seguente:

anidride ftalica	1 mole
anidride maleica	3 moli
glicole propilenico	4.5moli
stirene	2.5moli

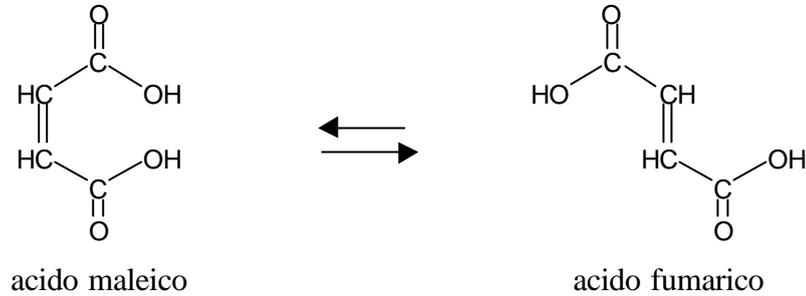


stirene

Al fine della reticolazione è molto importante il grado di conversione dell'acido

maleico nel suo isomero acido fumarico.

Tale reazione avviene ad alte temperature (160°C):



L'acido maleico è infatti incapace di omopolimerizzare. Quindi se il grado di isomerizzazione è elevato, il numero dei doppi legami in catena di tipo fumarico disponibili alla reazione di reticolazione sarà maggiore, mentre se le insaturazioni sono soprattutto maleiche, queste rimangono per la maggior parte non reagite, e viene favorita l'omopolimerizzazione dello stirene.

L'acido fumarico è inoltre usato per aumentare la resistenza alla decomposizione ad opera di sbalzi di temperatura.

Alla miscela si possono aggiungere vari elementi oltre al comonomero, come fibre, agenti di reticolazione, schiumogeni o altri additivi.

## **RETICOLAZIONE**

La reticolazione delle resine poliestere è una copolimerizzazione radicalica tra le insaturazioni del prepolimero e quelle di un monomero vinilico [1].

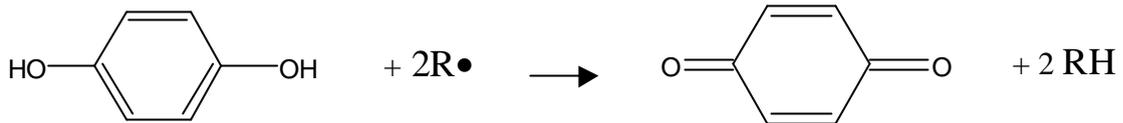
Quest'ultimo ha anche il ruolo di solvente e per la sua scelta influiscono fattori diversi: costo velocità di copolimerizzazione, viscosità, proprietà finali ed applicazioni. Ad esempio lo stirene viene di solito utilizzato nelle applicazioni dell'industria automobilistica e della marina; nel campo medico dentistico è invece molto importante la tossicità, per cui viene favorito il glicol trietilenico.

Le resine comunemente contengono il 30-35% di stirene monomero.

Il sistema stirene prepolimero può polimerizzare spontaneamente se viene mantenuto a temperatura ambiente per lungo tempo, come nel caso dello stoccaggio. Il calore

che si sviluppa nella reazione esotermica di polimerizzazione può provocare un'esplosione. Per questo motivo si usano gli inibitori: comunemente usati sono l'idrochinone, il p-terbutilcatecolo, le resine fenoliche, le ammine aromatiche e i chinoni. Anche l'ossigeno è un potente inibitore, perché reagisce con i radicali formati neutralizzandoli.

La reazione per l'idrochinone è:



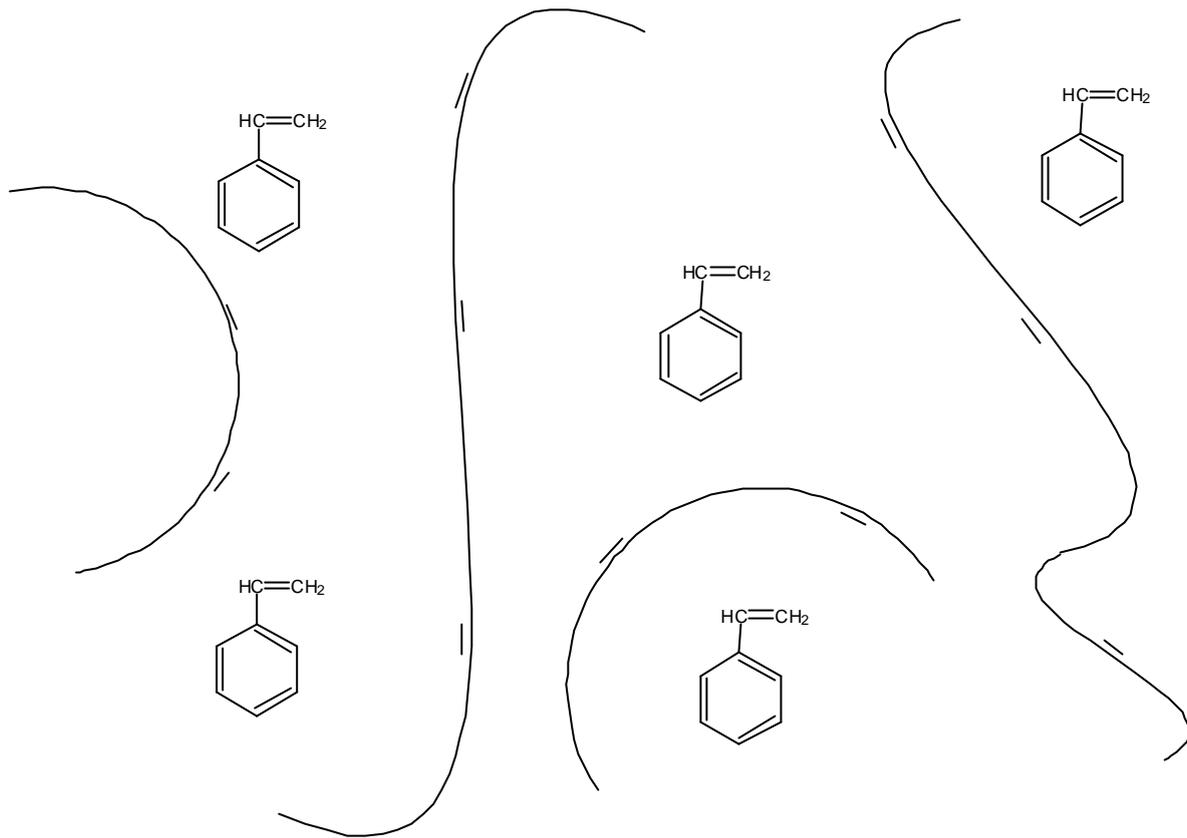
dove  $\text{R}\bullet$  è un radicale qualsiasi.

Per fare avvenire la reticolazione risulta poi necessario aggiungere alla miscela di reazione un iniziatore perossidico, che decomponendosi termicamente, genera dei radicali. Tra questi si possono citare il perossido di benzoile (POB), il perossido metiletilchetone (MEKP), l'idroperossido di cumene, *tert*butil perossibenzoato (TBPB).

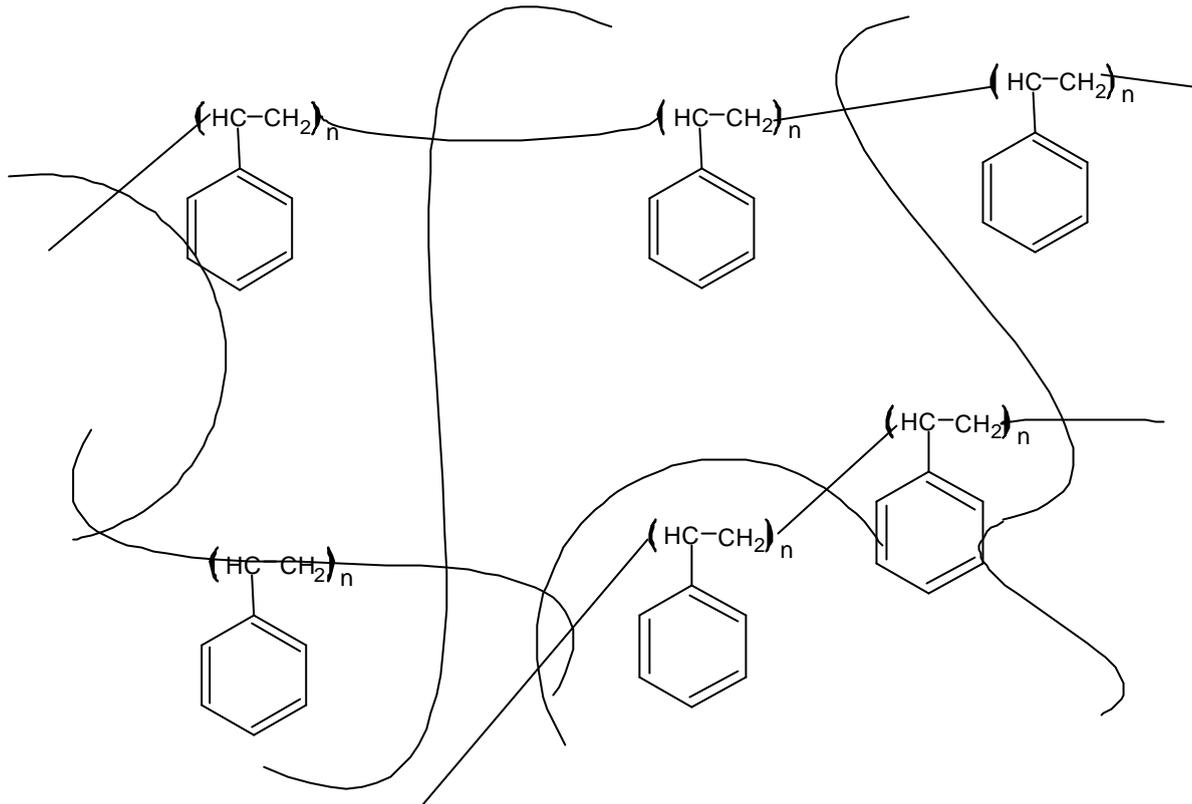
Poiché la reazione avviene attraverso un meccanismo di addizione radicalica a catena tra i doppi legami nella poliestere e lo stirene, non ci sono prodotti volatili durante la reticolazione, ed è così possibile reticolare senza pressione.

La reticolazione è una reazione esotermica riguardante il sistema prepolimero, stirene, inibitore, iniziatore. Essa consuma monomero, stirene, che si trasforma in catene più o meno lunghe di polimero che congiungono le catene poliestere che diventano sature.

Essendo una reazione radicalica a catena, è il risultato di diverse fasi: le reazioni di attivazione, inibizione, propagazione, terminazione.



Strutture presenti prima della reticolazione molecole di stirene e poliestere insatura



Strutture presenti dopo la reticolazione: network di molecole ( $n \sim 2,3$ )

L'attivazione è il processo di formazione di radicali e della loro addizione sul monomero. I radicali si possono produrre per rottura omolitica dei legami covalenti ad opera del calore o di radiazioni.

La rottura del legame può essere direttamente quella del monomero, ma più facilmente avviene in molecole aggiunte appositamente, i perossidi appunto, in cui sono presenti legami più deboli. Gli iniziatori sono così detti perché hanno il compito di iniziare la reazione a catena.

Nella propagazione, al radicale formatosi si aggiunge un nuovo monomero e si ha la formazione di un radicale di dimensioni maggiori, detto macroradiale.

Nella terminazione infine, si ha l'interazione diretta di due macroradicali e si giunge ad una molecola stabile.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] H.V. Boeing, *Enciclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 11, (1969)
- [2] H.V. Boeing, *Unsaturated polyester: structure and properties*, Elsevier Publishing company, NY (1964)

## PEROSSIDI

La reazione di reticolazione può iniziare per la presenza di radicali liberi nella miscela di resina generati per via termica da parte della resina poliestere con stirene oppure da parte di iniziatori.

Come iniziatori vengono usati i perossidi che si decompongono in radicali liberi generati dal legame  $-O-O-$  che è fortemente instabile in trattamenti termici e chimici.

I perossiesteri ( $R-O-O-COOR'$ ) sono perossidi organici instabili molto utilizzati come iniziatori delle reazioni di polimerizzazione: essi sono costituiti da un alcol estere ( $R'COO$ ) dell'acido perossicarbossilico ( $R-O-O-COOH$ )

La decomposizione dei perossidi per omolisi termica porta alla formazione di radicali liberi secondo il seguente schema:



In soluzioni diluite questa reazione segue una cinetica del primo ordine.

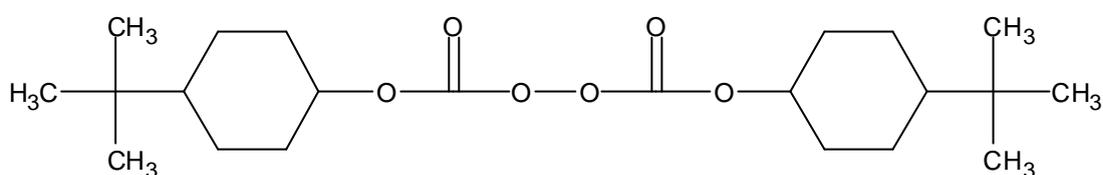
Per effetto del calore, i perossidi si decompongono in radicali liberi che attivano poi la catena della resina insatura o i monomeri nella reazione di reticolazione.

Per valutare la velocità di decomposizione del perossido è utile conoscere il tempo di semivita ad una temperatura fissata. Esso è il tempo necessario affinché metà della quantità iniziale di perossido si decomponga in modo isoterma. Minore è il tempo di semivita, maggiore è la velocità di decomposizione.

**Perossidi utilizzati**

Nel lavoro svolto sono utilizzati due differenti perossidi.

Il primo è il bis(4-*tert*butilcicloesil) perossidicarbonato, con il nome commerciale di Perkadox 16, fornito sotto forma di polvere bianca, insolubile in acqua, leggermente solubile negli alcoli e negli idrocarburi alifatici, solubile nei chetoni e negli esteri e molto solubile in solventi aromatici.



Perkadox 16 [Bis(4-*tert*butylcyclohexyl) peroxydicarbonate]

Formula molecolare =  $C_{22} H_{38} O_6$

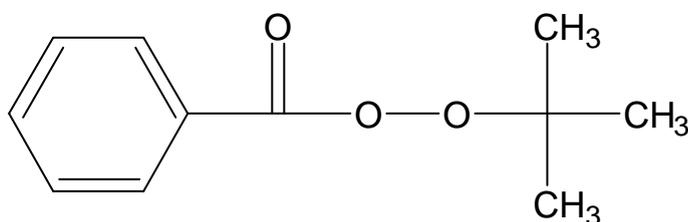
Peso molecolare = 398.5

Densità =  $1060 \pm 1 \text{ kg/m}^3$

Contenuto teorico ossigeno attivo: 4.02 %

Contenuto ossigeno attivo: 3.94 %

Il secondo è il *tert*butil perossibenzoato (Trigonox C), e si mostra come un liquido chiaro, insolubile in acqua, e miscibile in diversi solventi organici e ftalati.



Trigonox C [*tert*Butyl peroxybenzoate]

Formula molecolare =  $C_{11} H_{14} O_3$

Peso molecolare = 194.2

Densità =  $1040 \pm 6 \text{ kg/m}^3$

Contenuto teorico ossigeno attivo: 8.24 %

Contenuto teorico ossigeno attivo: 8 %

### **CINETICA DEI PEROSSIDI**

La cinetica del primo ordine relativa alla reazione 1) è espressa come:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (1)$$

avendo indicato con

I concentrazione di perossido

t tempo

$k_d$  costante cinetica della reazione di decomposizione, che è funzione della temperatura secondo la legge di Arrhenius:

$$k_d = A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (2)$$

$A_d$  costante preesponenziale,

$E_d$  energia di attivazione,

T temperatura assoluta

Se si considera la temperatura costante, è facile integrare l'equazione precedente (1) per separazione delle variabili indipendenti:

$$\frac{dI}{I} = -k_d dt \quad (3)$$

$$d \ln I = -k_d dt \quad (4)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -k_d t \quad (5)$$

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-k_d t) \quad (6)$$

avendo indicato con  $I_0$  la concentrazione iniziale di perossido all'istante  $t=0$ .

Quindi la sua concentrazione nel tempo, a temperatura costante, è espressa da una forma esponenziale decrescente:

$$I = I_0 \exp(-k_d t) \quad (7)$$

Il tempo di semivita, essendo per definizione il tempo necessario affinché metà della quantità iniziale di perossido si decomponga, risulta:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_d} \ln 2 \quad (8)$$

La costante cinetica  $k_d$  è funzione della temperatura con

$$k_d = A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (9)$$

ne risulta perciò che il tempo di semivita:

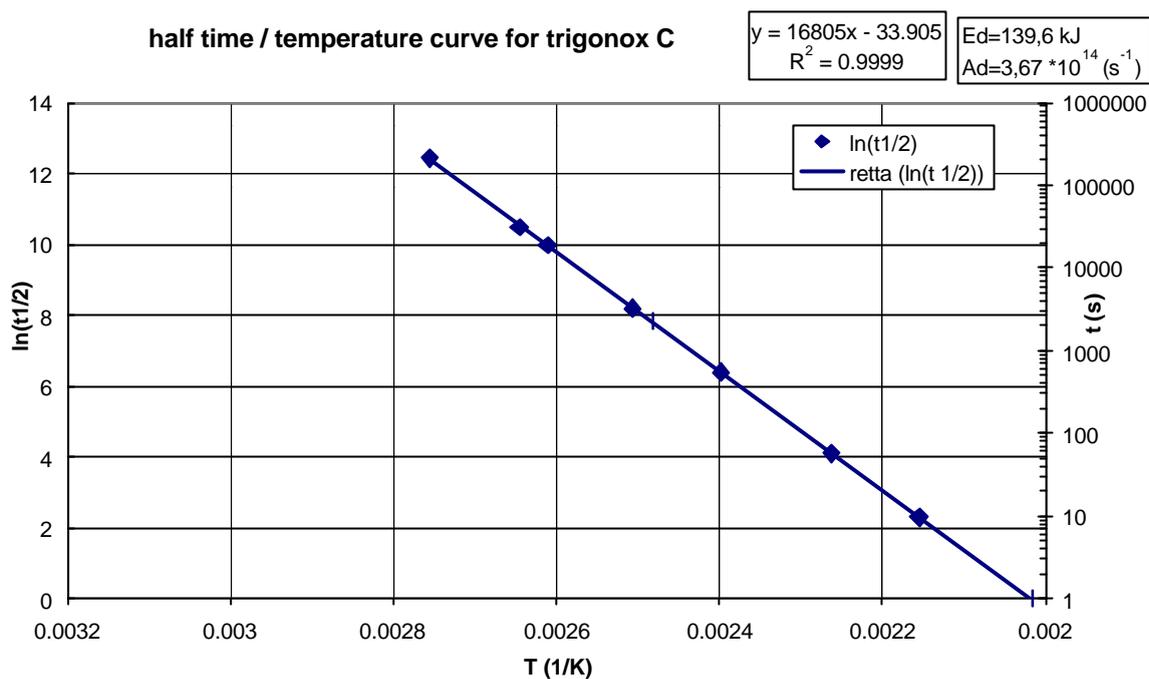
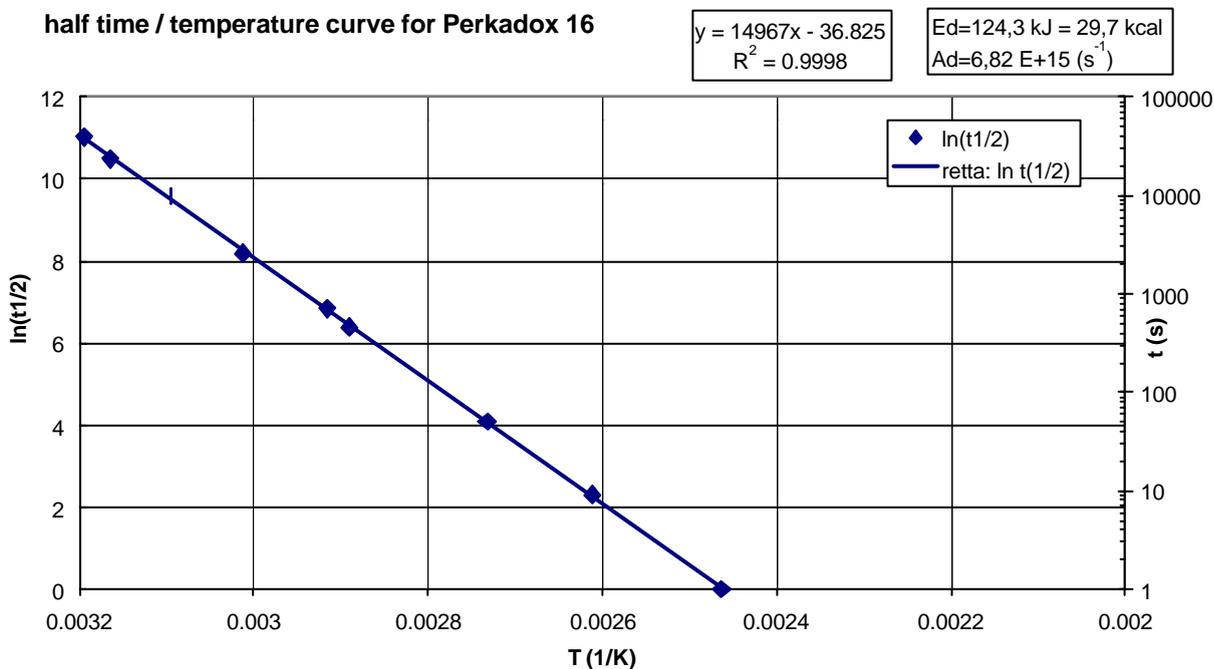
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)} \ln 2 \quad (10)$$

e passando al logaritmo:

$$\ln t_{\frac{1}{2}} = \frac{E_d}{RT} + \ln \frac{\ln 2}{A_d} \quad (11)$$

che risulta essere una retta dipendente da  $1/T$ .

Riportando in grafico (Fig.1, 2) i valori ottenuti del tempo di semivita ( $t_{1/2}$ ) in benzene a varie temperature per i due perossidi utilizzati (Perkadox 16 e TrigonoxC), si ottengono per regressione lineare i valori di  $A_d$  e di  $E_d$ .

Fig.1. Tempo di semivita ( $t_{1/2}$ ) vs. temperatura ( $1/T$ ) per Trigonox C.Fig.2. Tempo di semivita ( $t_{1/2}$ ) vs. temperatura ( $1/T$ ) per Perkadox 16.

Si ottengono così i seguenti valori:

	Energia di attivazione $E_d$ [kJ]	Costante preesponenziale $A_d$ [ $s^{-1}$ ]
Percadox 16	124,3	$6,82 \cdot 10^{15}$
Trigonox C	139,6	$3,67 \cdot 10^{14}$

I due perossidi hanno differenti velocità di decomposizione a pari temperatura. In particolare dai dati dei tempi di semivita risulta che il primo perossido (Percadox16) si attiva a temperature più basse rispetto al secondo, rendendo così disponibili i radicali che attivano la catena della resina insatura o i monomeri nella reazione di reticolazione a temperature confrontabili con quella ambiente. Il secondo è attivo a temperatura più alte. L'uso combinato dei due perossidi permette di controllare meglio la reticolazione in un più ampio intervallo di temperature di lavorazione.

Se la temperatura è costante, si ottiene esplicitando (7 e 9):

$$I = I_0 \exp\left(-A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right)t\right) \quad (12)$$

Se la temperatura non è costante  $T=T(t)$ , è possibile ottenere la concentrazione di iniziatore come funzione del tempo e della temperatura, integrando l'equazione (4)

$$\frac{dI}{I} = \int \left(-A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT(t)}\right)t\right) dt \quad (13)$$

ottenuta esplicitando la costante cinetica  $k_d$ .

$$\ln \frac{I}{I_0} = \int_0^t \left(-A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT(t)}\right)t\right) dt \quad (15)$$

Si noti che tale funzione non ammette integrale generale.

Nel caso la variazione di temperatura sia funzione lineare nel tempo, ad esempio

$T = \beta t$ , ne risulta:

$$\ln \frac{I}{I_0} = \int_0^t \left(-A_d \exp\left(\frac{-E_d}{R\beta t}\right)t\right) dt \quad (15)$$

da integrare con metodi numerici.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] Catalogo delle schede tecniche Azko Chemie Noury Initiators

# **ANALISI CINETICA**

## ***INTRODUZIONE***

Nelle resine termoindurenti utilizzate nella produzione di manufatti per pultrusione vi sono additivi, come iniziatori, catalizzatori, riempitivi, inerti, e per questo ne risulta una complessa cinetica di reazione, la cui conoscenza è di fondamentale importanza per ottimizzare il processo di produzione.

I metodi che permettono di studiare l'andamento della reazione si possono dividere in due categorie: quelli che misurano cambiamenti nelle concentrazioni dei gruppi reagenti, consumati o prodotti durante la reazione (analisi chimiche, spettroscopia IR e UV), oppure quelli che misurano cambiamenti delle proprietà macroscopiche, fisiche e meccaniche, dovuti all'effetto della formazione dei legami della catena.

Uno dei metodi più usati in letteratura per lo studio della cinetica di reazione è l'analisi termica con il calorimetro differenziale a scansione (DSC), nei modi isoterma e non isoterma [1,2,3], nella quale si assume che il tasso di produzione di energia sotto forma di calore è proporzionale alla velocità di reazione [4].

L'analisi termica permette di studiare la cinetica e da questa si possono fare modelli per prevedere l'andamento nel tempo e con la temperatura, e perciò studiare l'ottimizzazione delle variabili di processo.

Un'altra tecnica termica, correlata all'andamento della reazione attraverso la generazione di calore, è la misura di temperatura in funzione del tempo in un reattore adiabatico. Questo metodo è indicato per miscele polimeriche altamente reagenti alla temperatura in cui vengono iniettate nel reattore [5].

Vi sono altre tecniche ampiamente usate, come l'analisi spettroscopica, le misure reologiche, le tecniche dielettriche ed elettromagnetiche, e le misure di cambiamento di volume.

**MODELLI CINETICI**

In letteratura sono presenti diversi modelli che descrivono la cinetica di reazione e correlano la velocità di reazione alle variabili tempo, temperatura e grado di reazione. Tra i modelli si possono distinguere quelli fenomenologici e quelli di meccanismo di reazione. Un modello fenomenologico ha un'equazione espressa in forma semplice, e generalmente non descrive come le specie reagenti prendono parte alla reazione. Al contrario, i modelli che descrivono il meccanismo di reazione sono ottenuti dal bilancio delle specie reagenti. Benché questi ultimi possano offrire una migliore previsione e interpretazione dei risultati, non è sempre agevole o possibile ottenere questi modelli a causa della complessità della reazione.

Tra i modelli fenomenologici, il più semplice è quello che assume che una sola reazione rappresenta l'intero processo di reticolazione.

Il grado di avanzamento della reazione che porta alla reticolazione  $\alpha$  della resina può essere definito come

$$\alpha(t) = \frac{\text{n}^\circ \text{ mon omeri reagiti}}{\text{n}^\circ \text{ mon omeri totali disponibili}} = \frac{Q}{Q_u} \quad (1)$$

dove

$Q$  = produzione del calore (per unità di massa) dovuto alla reazione chimica, delle unità reagite sino all'istante  $t$ .

$Q_u$  = produzione del calore (per unità di massa) dovuto alla reazione chimica di polimerizzazione di tutti i monomeri disponibili.

La variazione del grado di avanzamento  $\frac{d\alpha}{dt}$ , secondo un modello molto semplificato, è espressa da un'equazione cinetica di ordine  $n$ :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (2)$$

dove  $k$  è una costante cinetica, parametro dipendente dalla temperatura, usualmente espresso in forma di un'espressione di tipo Arrhenius:

$$k = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad (3)$$

Questo modello descrive bene alcuni sistemi di resine, tuttavia un'equazione di ordine  $n$  non può descrivere l'andamento dell'intera reazione, perché durante il processo di reticolazione avvengono diverse reazioni simultanee. Inoltre dall'equazione (2) si ricava che il massimo di velocità per una reazione isoterma è all'istante iniziale,  $t=0$ ,  $\alpha=0$ , certamente non vero per i processi autocatalitici. Inoltre vi sono altri fenomeni che avvengono durante la reazione, come gelazione e vetrificazione, che rendono la cinetica più complessa.

Un altro modello considera che la reazione sia autocatalitica [1,6]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (4)$$

dove  $k_1$  e  $k_2$  sono costanti cinetiche con dipendenza dalla temperatura di tipo Arrhenius,  $m$  e  $n$  sono costanti indipendenti dalla temperatura.

Questo modello rappresenta la cinetica di reazione di resine epossidiche e poliestere insature, e questa equazione (4) è ampiamente usata in letteratura.

Dalla (4) è possibile calcolare che il massimo di velocità di reazione si raggiunge per un valore di  $\alpha$  caratteristico, che per sistemi di resine autocatalitiche è circa 0,3-0,4, cioè al 30-40% di conversione.

Quando le resine termoindurenti giungono a vetrificazione, il processo mostra un meccanismo controllato dalla diffusione, e dunque l'equazione (4) non descrive più il grado di conversione misurato. Inoltre la reazione termina prima che raggiunga la conversione completa, per questo si può introdurre un parametro  $\alpha_{\max}$  che rappresenta il valore limite di conversione [7]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(\alpha_{\max} - \alpha)^n \quad (5)$$

$$\alpha_{\max} = \frac{1}{a} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{\text{cure}}} \right)$$

dove:

$a$  = parametro di fitting

$T_{\text{cure}}$  = temperatura di *cure* (reticolazione)

$T_0$  = temperatura teorica a cui la reticolazione non può avvenire ( $\alpha_{\max}=0$ )

Un altro modello cinetico per la reazione di resine autocatalitiche a base di stirene è il seguente [8]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m (\alpha_u - \alpha)^n \quad (6)$$

ottenuto a partire da (4), con  $k_1=0$  e con parametro  $\alpha_u$  grado di conversione finale.

Per considerare i fenomeni di diffusione, si può considerare che questi divengano importanti quando il grado di reticolazione raggiunge un valore critico  $\alpha_c$ . Si può dunque definire una costante di diffusione  $k_d$ :

$$k_d = k_c \exp(-C(\alpha - \alpha_c)) \quad (7)$$

dove  $k_c$  è la costante cinetica della reazione e  $C$  è una costante [9].

Vi può essere un intervallo in cui siano attivi sia il fattore di diffusione  $k_d$  sia quello chimico  $k_c$  [10], e definire una costante cinetica totale effettiva  $k_e$  [10]:

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_c} \quad (8)$$

Le equazioni sin qui esposte non rappresentano però adeguatamente la cinetica di reticolazione per le resine poliestere insature.

D'altro canto, i modelli meccanicistici possano offrire una migliore previsione e interpretazione dei risultati, e consentono di trattare separatamente l'influenza dei diversi tipi e concentrazioni di iniziatori sulla reazione. I principi della

polimerizzazione a radicali liberi sono stati presentati da Flory [11], mentre i meccanismi della copolimerizzazione a radicali liberi con inibitori sono stati discussi da Stevenson [12]. Tale modello considera la possibile presenza di più iniziatori, inibitori e di copolimerizzazione, sotto le ipotesi che le concentrazioni e i rapporti della velocità di reazione siano uguali e che la reazione di terminazione delle catene sia trascurabile. Con queste ipotesi, dopo il consumo degli inibitori, la reazione di polimerizzazione è iniziata dalla concentrazione di radicale liberi.

A partire dal modello di Stevenson, sono stati ricavati in letteratura diversi altri modelli [13-16]. Un modello descrive la reazione autocatalizzata di sistemi ammin-epossidici-aromatici:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha)(1 - \alpha)(B - \alpha) \quad (9)$$

dove B è il rapporto iniziale tra i gruppi funzionali amminici ed epossidici: per B=1 l'equazione è equivalente alla (4).

Un altro modello, valido in condizione isoterme:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2 f k_d I_0 k_p (1 - \alpha)(t - t_z) \quad (10)$$

dove f è efficienza dell'iniziatore,  $I_0$  la concentrazione iniziale di iniziatore,  $k_d$  e  $k_p$  le costanti cinetiche dell'iniziatore e della propagazione,  $t_z$  il tempo di inibizione.

Han e Lee [13-15] hanno sviluppato un modello cinetico per le resine poliestere insature senza fare alcuna ipotesi o assunzione circa le costanti cinetiche delle reazioni di terminazione e di inibizione. Solamente quando l'inibitore è completamente consumato nel sistema inizia la reazione di reticolazione. È stato osservato un buon accordo tra il grado di conversione previsto dal modello e quello osservato sperimentalmente. Sulla base di questo modello, Han e Lee hanno studiato la reticolazione di resine poliestere insature con diversi iniziatori, e confrontato la reattività di tre diverse resine, valutando la costante cinetica e di attivazione della reazione di propagazione. Il modello teorico è stato usato per prevedere gli effetti

della concentrazione di iniziatori sulla reticolazione, ed è stato osservato un accordo soddisfacente, eccetto che per la formulazione con il 2% in peso di iniziatore.

Un altro modello cinetico per la reticolazione di resine poliestere insature che tiene conto dei fenomeni di diffusione [16]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2 f A_p \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) (I_0 - I)(1 - \alpha) \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_f}\right)^n \quad (11)$$

dove  $f$  è l'efficienza dell'iniziatore,  $I_0$  e  $I$  la concentrazione di iniziatore iniziale e all'istante  $t$ ,  $A_p$  e  $E_p$  sono il fattore preesponenziale e l'energia di attivazione della reazione di propagazione, e  $\alpha_f$  il grado finale di reticolazione,  $n+1$  è l'ordine di reazione.

Un modello cinetico per la reticolazione di resine divinil benzene e vinilestere [7] considera gli effetti della temperatura e delle concentrazioni di iniziatori ed inibitori e i limiti dovuti alla diffusione ad alto grado di conversione.

### **METODI DI MISURA**

Le misure isoterme ad alta temperatura al DSC richiedono molto tempo, inoltre presentano il problema che i dati iniziali registrati non sono sufficientemente accurati, in quanto il campione deve essere riscaldato molto rapidamente alla temperatura di prova, e l'apertura dello strumento stesso per l'immissione del campione provoca una variazione della temperatura impostata. Invece a bassa temperatura la reazione è talmente lenta da non poter essere rilevata accuratamente dal DSC. Risulta pertanto a volte difficile stimare la dipendenza dalla temperatura della costante cinetica di una reazione da termogrammi DSC isotermi [17]. Queste sono alcune ragioni del motivo per cui le misure dinamiche sono interessanti per il controllo di qualità in applicazioni e ricerche industriali [18].

Molti tentativi sono stati effettuati per determinare i parametri cinetici utilizzando dati DSC dinamici, e sono state introdotte una serie di tecniche. In genere queste tecniche di valutazione sono appropriate per modelli cinetici di ordine  $n$ . Kissinger [19,20] è stato uno dei primi a determinare i parametri cinetici di reazioni chimiche

dalle esoterme DTA utilizzando i dati dei picchi di temperatura-velocità di riscaldamento, senza considerare l'ordine di reazione, con la seguente equazione:

$$\frac{d[\ln(\phi/T_m^2)]}{d[T_m]} = -\frac{E}{R} \quad (12)$$

dove  $\mathbf{j} = dT/dt$  indica la velocità di riscaldamento, e  $T_m$  è il picco di temperatura. Ozawa [21] ha introdotto due metodi per determinare i parametri cinetici da misure dinamiche. Nel primo metodo egli utilizza una relazione lineare tra i picchi di temperatura e la velocità di riscaldamento. Questo metodo fornisce la valutazione dell'energia di attivazione, e non richiede alcuna informazione riguardo al meccanismo di reticolazione. Poiché nelle misure DSC dinamiche, a causa della presenza di una reazione addizionale minore specialmente a temperature elevate, l'integrazione del profilo delle velocità di reazione non è sempre uguale al grado di conversione, il secondo metodo proposto da Ozawa potrebbe essere applicato quando gli effetti della reazione collaterale minore possono essere trascurati. Questo secondo metodo necessita sia della conversione sia della velocità di conversione contro la temperatura, e il meccanismo è stabilito a priori.

### **CONFRONTO TRA DATI CINETICI OTTENUTI DA MISURE ISOTERME E DA MISURE DINAMICHE**

Secondo Prime [22], i parametri cinetici determinati da misure DSC non-isoterme sono di frequente diversi da quelli determinati usando misure DSC isoterme. Molti addetti ai lavori hanno paragonato i dati di reticolazione ottenuti da esperimenti DSC isotermi e dinamici. Gonzalez-Romero e Casillas [23] hanno riportato che i parametri cinetici ottenuti usando dati isotermi e dinamici erano relativamente vicini. La differenza esistente tra questi valori fu attribuita alla debolezza del modello cinetico più che alle tecniche sperimentali. Manas-Zloczower [16] ha determinato i parametri cinetici per le reazioni di reticolazione di resine poliestere utilizzando misure DSC non isoterme. Secondo i loro risultati, i parametri cinetici ottenuti con metodi DSC isotermi e non isotermi non combaciavano molto bene; comunque, riportarono una discrepanza della stessa entità nei parametri ottenuti con lo stesso metodo. Patel *et al.* [24] hanno analizzato i dati DSC applicando vari metodi per determinare i parametri cinetici di un sistema di reticolazione di una resina bisfenolica. Riportarono che i diversi metodi impiegati per analizzare i dati DSC diedero valori consistenti con le energie di attivazione e l'ordine complessivo di reazione.

Molti [22,25,26] hanno evidenziato che diverse espressioni della velocità di reazione dovrebbero essere utilizzate in condizioni isoterme e non isoterme. Dal momento che il grado di reticolazione dipende dalla temperatura e dal tempo, si suggerisce [22] di esprimere la velocità di reticolazione tramite un differenziale parziale della conversione,  $\mathbf{a}$ , rispetto al tempo,  $t$ , e alla temperatura,  $T$ . Tuttavia molti autori rifiutano fortemente questo metodo poiché se si considera  $\mathbf{a} = f(t, T)$  come una funzione di percorso, essa non potrebbe essere parzialmente differenziata [27,28,29].

## **INFLUENZA DI VARI FATTORI SULLA RETICOLAZIONE**

### **ADDITIVI E RIEMPITIVI**

La maggior parte delle resine commercialmente disponibili sono pre-trattate con una serie di promotori o iniziatori per un processamento di reticolazione a temperatura ambiente. Slupkowski *et al.* [30], effettuando esperimenti mediante spettroscopia ESR su resine poliestere insature trattate con diverse quantità di promotori cobalto naftenati, hanno trovato che la concentrazione di radicali liberi, prodotti durante la reazione di reticolazione, raggiunge il suo valore massimo in minor tempo quando la concentrazione del promotore viene incrementata. Utilizzando misure DSC, Salla e Ramis [31] hanno studiato gli effetti delle ammine terziarie usate come promotori sulla cinetica di reticolazione di resine poliestere insature. Essi hanno applicato un modello cinetico per predire il tempo, la temperatura e il grado di reticolazione senza assegnare alcuna forma alla equazione della velocità sperimentale,  $f(\mathbf{a})$ . Si affermò che l'energia di attivazione poteva variare a seconda dell'estensione della reticolazione e dell'efficacia dei promotori. Inoltre, sia l'influenza del tipo di promotore che del rapporto tra iniziatore/promotore furono trovate più pronunciate all'inizio della reticolazione. Non fu osservato alcun cambiamento, dovuto alla presenza del promotore, nel grado di conversione finale. Lem e Han [18] hanno riportato che in presenza di un promotore, la miscela resina/iniziatore esibiva due principali picchi esotermi nella reticolazione dinamica, ma un solo picco isoterma nella reticolazione isoterma. Applicando la tecnica di innalzamento adiabatico della temperatura, Rojas *et al.* [32] hanno presentato un modello cinetico di ordine  $n$  per predire il comportamento di reticolazione di resine poliestere insature promossa da octoato di cobalto. Gli autori riportarono un largo intervallo di valori di  $n$ ,  $2 < n < 4$ . Assumendo un modello cinetico del 3° ordine,  $n = 3$ , calcolarono i valori migliori del fattore di frequenza di Arrhenius e l'energia di attivazione per il sistema attivato. Tuttavia, riportarono una notevole discrepanza tra valori teorici e valori sperimentali ottenuti in uno stampo riscaldato. Questa discrepanza venne parzialmente attribuita ai valori assegnati ai parametri cinetici. Huang e Leu [33] hanno studiato gli effetti della temperatura, degli iniziatori e dei promotori sulla reticolazione di resine poliestere insature. Essi hanno riportato che l'aumento della concentrazione del

promotore determina una maggior conversione del poliestere vinilico rispetto allo stirene dall'inizio della reazione di reticolazione fino a un punto dopo l'inizio del passaggio controllato dalla diffusione. Riportarono anche che un incremento nella concentrazione del promotore forniva un profilo esotermo di reticolazione più netto. Secondo Yousefi *et al.* [34] le caratteristiche della reticolazione di sistemi poliesteri insaturi sono altamente influenzate dalla presenza di promotori contenenti cobalto. Sulla base di parametri cinetici stimati, trovarono che l'effetto del promotore poteva essere espresso nella dipendenza della temperatura nell'esponente della reazione, così come in un incremento significativo del fattore di frequenza di Arrhenius. L'effetto di accelerazione del promotore fu trovato più pronunciato a basse temperature di reticolazione fino a 60°C. L'efficacia di alcuni composti come promotori di resine poliestere insature è stata studiata da Tanzi *et al.* [35].

In genere, per alcuni sistemi di reticolazione trattati con promotori, un consueto modello autocatalitico (vedi eq. 4) non è adeguato per rappresentare l'intero processo di reticolazione. L'esoterma di reticolazione di alcuni sistemi attivati può mostrare delle deviazioni dal profilo a campana. Per tenere in considerazione la complessità del processo di reticolazione in presenza di promotori, l'equazione 4 è stata modificata, come riportato di seguito [36,37]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m (\alpha_{\max} - \alpha)^n (1 - \alpha)^p \quad (13)$$

dove  $p$  è il terzo esponente di reazione. L'espressione modificata della velocità nell'equazione 13 prende in considerazione sia la conversione parziale, tramite  $\alpha_{\max}$ , sia della deviazione dell'esoterma di reticolazione dalla profilo a campana includendo un terzo termine,  $(1 - \alpha)^p$ , nell'espressione della velocità. Mohan e Grentzer [37] hanno applicato l'equazione 13 al sistema di reticolazione di resine vinilestere trattate con un promotore. L'esponente della reazione,  $m$ , e la conversione di vetrificazione,  $\alpha_{\max}$ , vennero rese dipendenti dalla temperatura per tenere conto della complessità della reazione di reticolazione. Esponenti di reazione dipendenti dalla temperatura per resine vinil estere contenenti promotori, sono stati riportati anche da Yousefi *et al.* [38].

Additivi a basso profilo sono spesso usati nei sistemi di reticolazione di resine poliestere e vinilestere insature, per controllare il ritiro della parte lavorata. Secondo Lem e Han [18] il polivinil acetato (PVAc) come additivo a basso profilo diminuisce sia la velocità che il grado finale di reticolazione. Tollens e Lee [39] hanno riportato anche una diminuzione del calore di reticolazione nella reticolazione di resine poliestere insature in presenza di PVAc come additivo a basso profilo.

Diversi riempitivi vengono generalmente adottati nella composizione della reticolazione per migliorare il ritiro, la durezza e il modulo del reticolato, e per diminuire il picco isoterma, agendo da pozzo termico. Vi sono lavori in letteratura sugli effetti dei riempitivi sulla reticolazione di resine termoindurenti [34,38,40,41-45]. Dutta e Ryan [40] hanno tentato di trovare un'espressione per dimostrare il ruolo dei riempitivi nella reticolazione di resine epossidiche. Quindi, la velocità di reticolazione venne definita come:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1^* + k_2^* \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (14)$$

dove le costanti di velocità,  $k_1^*$  e  $k_2^*$  sono funzioni del contenuto del riempitivo. Secondo le loro osservazioni, la somma degli esponenti cinetici è approssimativamente 2, indipendentemente dalla temperatura. E' stato anche riportato che il tipo e la concentrazione del riempitivo incorporato nel sistema di reticolazione non influivano sull'esponente di reazione complessivo, ma sulle costanti di velocità di reazione  $k_1^*$  e  $k_2^*$ . Kubota [41] ha riportato che la presenza di un'elevata quantità di riempitivo nel sistema reticolante incrementava sia la conduttività termica sia la viscosità della resina; tuttavia, riduceva la concentrazione di doppi legami reattivi per unità di volume. Si notò che mentre i primi due fattori incrementavano le reazioni di reticolazione, l'ultimo aveva un effetto sfavorevole sulla reticolazione. Secondo le sue osservazioni, aumentando i riempitivi la reticolazione aveva inizio a più basse temperature; tuttavia, il calore di reticolazione totale decresceva con l'aumentare del riempitivo. Lucas *et al.* [44] hanno riportato una diminuzione nel periodo di induzione di sistemi stirene/poliestere reticolati in presenza di  $\text{CaCO}_3$  come riempitivo. Questo effetto venne attribuito all'adsorbimento

preferenziale di inibitori, compreso l'ossigeno disciolto, nella fase ricca di riempitivo. Assumendo che la presenza del riempitivo non alteri la cinetica di reazione, McGee [43] ha applicato un semplice modello di ordine  $n$  per dimostrare l'effetto di riempitivi particolati sul trasferimento di calore e sul processo di reticolazione. Egli ha riportato che il periodo di gel di un sistema poliestere aumentava con l'aumentare del contenuto di vetro. Altri autori [45] hanno studiato l'influenza della caolinite argillosa e delle fibre di vetro sulla reticolazione di una resina poliestere. Questi riportarono che il calore di reazione totale per unità di massa di resina rimaneva costante indipendentemente dal riempitivo aggiunto, e che la presenza del riempitivo non influiva sul picco di temperatura. Inoltre, trovarono che l'influenza della caolinite incorporata a diverse concentrazioni, così come la presenza di fibre di vetro, avevano un effetto molto basso sulla progressione della reticolazione. Questi risultati furono trovati utilizzando iniziatori perossidici ad alta temperatura. Tuttavia, un importante effetto di inibizione ad opera di fibre di vetro e altri riempitivi è riportato per la reticolazione a temperatura ambiente di sistemi poliesteri [46]. I cambiamenti nelle caratteristiche di reticolazione di sistemi poliesteri con promotori, causati dall'incorporazione di fibre di vetro troncate, è stato oggetto di studio di Yousefi *et al.* [34]. Sulla base dei risultati sperimentali, egli indicò che la presenza di fibre di vetro non influiva in maniera apprezzabile sull'esponente di reazione: tuttavia, provocava dei cambiamenti sulla velocità di reazione complessiva del sistema reticolato. Nessun cambiamento significativo nel calore di reticolazione finale per unità di massa di resina e del grado finale di reticolazione venne osservato in presenza di fibre di vetro. Venne riportato che la presenza di fibre di vetro riduceva in maniera significativa il calore di reticolazione finale per unità di massa nelle resine vinilestere, e di conseguenza riduceva anche il grado di reticolazione finale [38]. Questa inibizione fu parzialmente attribuita alla struttura chimica della resina vinilestere così come all'agente rinforzante che è stato formulato per una resina poliestere.

## COMPOSIZIONE CHIMICA

La velocità della reazione di reticolazione è anche influenzata dalla composizione chimica dei reagenti. Per un sistema di reticolazione poliestere insaturo/stirene, si

osserva che la reazione di reticolazione così come la composizione della struttura polimerica sono altamente influenzati dal rapporto molare iniziale di legami C=C [47,48] Lee e Han [15] hanno studiato gli effetti di resine poliestere insature sulle loro reticolazioni termiche. In base ai dati sperimentali riportarono che allo stesso rapporto molare stirene/fumarato la resina contenente isoftalati mostrava una reticolazione più lenta. Inoltre, una maggior velocità di reticolazione fu osservata per la resina avente un elevato rapporto stirene/fumarato, e per sistemi di reticolazione con un alto contenuto di iniziatori. Ramis e Salla [49] hanno proposto due diversi metodi per determinare la conversione teorica dei sistemi di reticolazione, usando la composizione chimica delle specie reagenti e la tecnica cromatografica di "gel permeation". La natura dei radicali che si propagano nella reticolazione a radicali liberi di sistemi stirene/poliestere insature, e' stata studiata utilizzando la spettroscopia ESR [50].

La gelificazione corrisponde all'incipiente formazione di una rete molecolare infinita che porta ad un comportamento visco-elastico in fluidi macroscopici [51]. La vitrificazione avviene quando la temperatura di transizione del vetro del sistema reticolante si avvicina alla temperatura del reticolato. Di conseguenza, la mobilità dei gruppi reagenti è ostacolata e il meccanismo di reticolazione passa a una fase controllata dalla diffusione [10].

**CINETICA**

Per una descrizione accurata della cinetica di reazione si ricorre a un modello che consideri il bilancio delle specie reagenti attraverso diverse reazioni.

Si considerano le componenti e le concentrazioni [ ]:

la resina poliestere insatura [E]

lo stirene [S]

l'inibitore [Z]

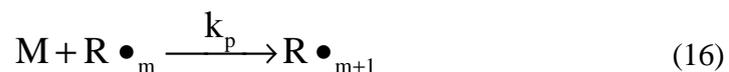
i diversi iniziatori [I<sub>j</sub>] j=1,2, ... N

La reticolazione è una reazione di copolimerizzazione radicalica a catena che porta alla costituzione di un network tridimensionale. Le diverse fasi sono: attivazione, inibizione, propagazione, terminazione. Le equazioni per la polimerizzazione radicalica sono complesse, ma possono essere semplificate utilizzando le concentrazioni dei gruppi insaturi  $[M] = [E] + [S]$ , e dei radicali  $[R\bullet] = [E\bullet] + [S\bullet] + [I\bullet]$ . Con queste semplificazioni si può scrivere:

Iniziazione: un iniziatore genera due radicali



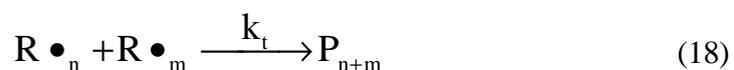
Propagazione: il monomero si addiziona al radicale o al macroradicale



Inibizione: il radicale si inattiva



Terminazione: il polimero si forma per accoppiamento



dove P è il polimero stabile, non reagente, e Q una molecola stabile.

Applicando il bilancio delle masse, le equazioni cinetiche per le diverse specie presenti nel sistema si possono scrivere come:

$$\text{Iniziatori} \quad \frac{d[I_j]}{dt} = -k_{dj} [I_j] \quad j=1,2,\dots,N \quad (19)$$

$$\text{Inibitore} \quad \frac{d[Z]}{dt} = -k_z [Z][R \bullet] \quad (20)$$

$$\text{Radicali} \quad \frac{d[R \bullet]}{dt} = 2 \sum_{j=1}^N f_j k_{dj} [I_j] - k_z [Z][R \bullet] - k_t [R \bullet]^2 \quad (21)$$

$$\text{Monomero} \quad \frac{d[M]}{dt} = -k_p [M][R \bullet] \quad (22)$$

dove  $[I_j]$  è la concentrazione dell'iniziatore  $j$ -esimo,  $[Z]$  la concentrazione dell'inibitore,  $[R \bullet]$  è un iniziatore radicalico o un radicale primario,  $[R \bullet_m]$  è un radicale libero con successiva  $m$  addizioni di molecole di monomero,  $k_{dj}$  è la costante cinetica della decomposizione termica dell'iniziatore  $j$ -esimo,  $k_z$  è la costante cinetica della reazione di inibizione,  $k_p$  è la costante cinetica della reazione di propagazione,  $k_t$  è la costante cinetica della reazione di terminazione, e  $f_j$  è l'efficienza dell'iniziatore  $j$ -esimo, definita come la frazione di radicali liberi, formata sia per decomposizione, realmente utilizzati nell'attivazione.

Il modello cinetico dato dalle equazioni (19-22) non offre una soluzione analitica ed è piuttosto complicato da utilizzare per ottenere una stima dei parametri cinetici. Sulla base di precedenti lavori [12, 16, 52-53] su sistemi simili, vengono fatte le seguenti ipotesi:

1. Nel sistema sono usati un singolo iniziatore ed un singolo inibitore.
2. Le reazioni di inibizione e di propagazione sono disaccoppiate. La polimerizzazione non inizia fino a che la reazione di inibizione non è terminata. Gli inibitori comunemente usati con stirene come monomero hanno normalmente elevata efficienza. La costante di inibizione  $Z = k_z / k_p$  ha valori elevati, per esempio per il benzochinone nello stirene  $Z \sim 500$  [54]. Questo è verificato anche

dalla curve DSC, nelle quali la partenza della reazione esotermica è segnata da un netto avvio. La quantità di iniziatore consumato dall'inibitore presente nel sistema può essere calcolato :

$$[Z_0] = 2([I_0] - [I]) = 2[I_0] \left\{ 1 - \exp \left\{ - \int_{T_0}^{T_Z} \frac{k_d}{\beta} dT \right\} \right\} \quad (22)$$

dove  $[I_0]$  e  $[Z_0]$  sono le concentrazioni iniziali dell'iniziatore e dell'inibitore,  $[I]$  è la concentrazioni dell'iniziatore dopo l'esaurimento dell'inibitore,  $T_0$  è la temperatura iniziale della resina,  $T_Z$  è la temperatura dell'inizio della reazione misurata al DSC,  $\beta = dT / dt$  è la velocità di riscaldamento al DSC.

3. La terminazione di radicali liberi (eq.18) è trascurabile, e ciò corrisponde al termine  $(k_t [R \bullet]^2)$  nell'equazione 21.
4. La propagazione può essere caratterizzata da una sola costante cinetica media  $k_p$ . Con queste ipotesi, combinando le eq. (19-22) si può ottenere la cinetica per il grado di avanzamento  $\alpha$  della reazione di reticolazione

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2f k_p (I_0 - I)(1 - \alpha) \quad (23)$$

La concentrazione istantanea dell'iniziatore  $[I]$  può essere ottenuta dall'integrazione dell'eq. (19),

$$\ln \frac{I}{I_0} = - \frac{A_d}{\beta} \int_{T_0}^T \left( \exp \left( \frac{-E_d}{RT(t)} \right) \right) dT \quad (24)$$

precedentemente espressa in funzione del tempo, con  $T = \beta t$ ,  $A_d$  e di  $E_d$  parametri cinetici per la decomposizione dei perossidi (v. paragrafo sui perossidi). Allo stesso modo si può calcolare  $[I_0]$ , concentrazioni dell'iniziatore dopo l'esaurimento dell'inibitore, sostituendo nell'eq. 24  $[I]$  con  $[I_0]$  e con  $T_Z$  come estremo superiore d'integrazione.

La gelificazione inizia già in una fase iniziale della formazione dei legami tra la resina poliesteri insatura e lo stirene (3-5% di conversione) [53]. Da questo si può supporre che la reazione sia quasi completamente controllata dalla diffusione.

L'effetto della diffusione sulla velocità di reazione è introdotto empiricamente come il prodotto tra un fattore dipendente dalla conversione e la costante cinetica [12]:

$$k_p = k'_p \left( 1 - \frac{\alpha}{\alpha_{\max}} \right)^n \quad (25)$$

dove  $\alpha_{\max}$  rappresenta il grado di avanzamento massimo della reazione di reticolazione (o limite di conversione) e  $n$  una costante empirica.

Sostituendo l'eq. (25) nella (23) e assumendo che  $k'_p$  sia una costante cinetica, dipendente dalla temperatura, esprimibile in forma di un'espressione di tipo Arrhenius,

$$k_p = A_p \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (26)$$

risulta:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = 2fA_p \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \left( I_0 - I(t) \right) (1 - \alpha(t)) \left( 1 - \frac{\alpha(t)}{\alpha_{\max}} \right)^n \quad (27)$$

Tale equazione verrà utilizzata per studiare la cinetica di reticolazione del sistema di resina impiegato, al fine da ottenere i parametri cinetici, dalle curve DSC, e poi impiegata nella simulazione del processo di pultrusione.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] M.R. Kamal, S.Sourour , *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 59 (1973)
- [2] T.J.Hsu, L. J.Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 951 (1985)
- [3] P.A.Oyanguren, R.J.J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1361 (1993)
- [4] M.R. Kamal, M.E.Ryan , *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 859 (1980)
- [5] D.Carotenuto “Poliesteri insature: misure dielettriche e termiche di reticolazione” Tesi di Laurea, Politecnico di Milano, 1995
- [6] M.R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 231 (1974)
- [7] G.L.Batch, C.W.Macosko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1711 (1992)
- [8] P.W.K.Lam, H.P.Plaumann, T.Tran *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 3043 (1990)
- [9] C.S.Chern, G.W.Poehlein, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 788 (1987)
- [10] U.Khanna, M.Chanda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 319 (1993)
- [11] P.J.Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press., Ithaca, N.Y., (1953)
- [12] J.F.Stevenson, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 746 (1986)
- [13] C.D.Han, D.S.Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2859 (1987)
- [14] C.D.Han, D.S.Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 793 (1987)
- [15] C.D.Han, D.S.Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1235 (1987)
- [16] H.Ng, I.Manas-Zloczower, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1097 (1989)
- [17] V.M.Gonzalez-Romero, *PhD dissertation* (1983)
- [18] K.W.Lem, C.D.Han, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 175 (1984)
- [19] H.E.Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957)
- [20] H.E.Kissinger, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **57**, 257 (1956)
- [21] T.Ozawa, *J. Therm. Anal.*, **2**, 301 (1970)
- [22] R.B.Prime, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 365 (1973)
- [23] V.M.Gonzalez-Romero, N.Casillas, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 295 (1989)
- [24] P.S.Patel, P.P.Shah, S.R.Patel, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1186 (1986)
- [25] A.Dutta, M.E.Ryan, *Thermochimica Acta*, **33**, 87 (1979)
- [26] T.Ozawa, *Thermochimica Acta*, **100**, 109 (1986)
- [27] S.Sourour, *PhD dissertation* (1978)
- [28] E.L.Simmon, W.W.Wendlandt, *Thermochimica Acta*, **3**, 498 (1972)
- [29] G.Gyulai, E.J.Greenhow, *Thermochimica Acta*, **5**, 481 (1973)

- [30] T. Slupkowski, K. Kozłowski, B.Jachym, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **14**, 79 (1976)
- [31] J.M.Salla, X.Ramis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 453 (1994)
- [32] A.J.Rojas, J.Borrajo, R.J.J.Williams, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 1122 (1981)
- [33] R.Fountain, T.W.Haas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1767 (1975); Y.J.Huang, L.J.Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1315 (1987); Y.J.Huang, J.S.Leu, *Polym.*, **32**, 295 (1993); Y.J.Huang, Y.S.Wen, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1 (1993); W.F.Lee, I.Chen, C.H.Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 259 (1993)
- [34] A.Yousefi, P.G.Lafleur, R.Gauvin, *J. Vinyl Additive Technol.*, (1996)
- [35] M.C.Tanzi, M.Lavi, F.Danusso, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1371 (1991)
- [36] S.V.Muzumdar, L.J.Lee, *SPE ANTEC Tech. Paper*, **38**, 1582 (1992)
- [37] R.Mohan, T.H.Grentzer, *J. Reinf. Plast. Comp.*, **14**, 72 (1995)
- [38] A.Yousefi, P.G.Lafleur, R.Gauvin, *Polym. Compos* (1996)
- [39] F.R.Tollens, L.J.Lee, *Polymer*, **34**, 29 (1993)
- [40] M.E.Ryan, A.Dutta, *Polymer*, **20**, 203 (1979)
- [41] H.Kubota, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2279 (1975)
- [42] M.E.Ryan, A.Dutta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 635 (1979)
- [43] S.H.McGee, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 484 (1982)
- [44] J.C.Lucas, J.Borrajo, R.J.J.Williams, *Polymer*, **34**, 1886 (1993)
- [45] H.Ng, I.Manas-Zloczower, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 302 (1989)
- [46] E.P.Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York (1982)
- [47] J.C.Lucas, J.Borrajo, R.J.J.Williams, *Polymer*, **34**, 3216 (1993)
- [48] Y.J.Huang, C.J.Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 151 (1993)
- [49] X.Ramis, J.M.Salla, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 227 (1992)
- [50] C.P.Hsu, L.J.Lee, *Polymer*, **34**, 4506 (1993)
- [51] J.K.Gillham, in *Encyclopedia of Polymer Engineering and Science*, Vol. **4**, 519 (1985)
- [52] L.J.Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 483 (1981)
- [53] K.Horie, I.Mita, H.Kambe *J. Polym. Sci.*, A-1, **8**, 2839 (1970)
- [54] G.Odian, *Principles of Polimerization*, Wiley Interscience, New York (1981)

## PARTE SPERIMENTALE

Il sistema di resina considerato è dato da una resina poliestere insatura di tipo ortoftalico Synolite L612 HV, contenente circa 33% di stirene (da DSM).

Gli iniziatori utilizzati sono due diversi perossidi: Perkadox 16 e Trigonox C, (da Akzo Nobel).

La miscela di reazione viene preparata aggiungendo ad una quantità nota di resina una quantità calcolata di perossido, in modo da ottenere la percentuale in peso di iniziatore desiderata, tipicamente tra 0.5% a 2%.

La miscelazione è ottenuta attraverso l'agitatore magnetico, e si ottiene rapidamente perché entrambi i perossidi sono facilmente solubili nella resina utilizzata.

Sono stati registrati gli spettri IR della resina poliestere insatura con stirene, senza iniziatori, prima e dopo essere stata sottoposta alla reazione di reticolazione.

Sono state fatte misure dinamiche al calorimetro differenziale a scansione (DSC).

Il DSC misura il flusso di calore emesso o assorbito da un campione quando viene sottoposto a un trattamento termico, e consente di ottenere informazioni sulla velocità di polimerizzazione, il grado di reticolazione, la temperatura di transizione vetrosa e il calore specifico.

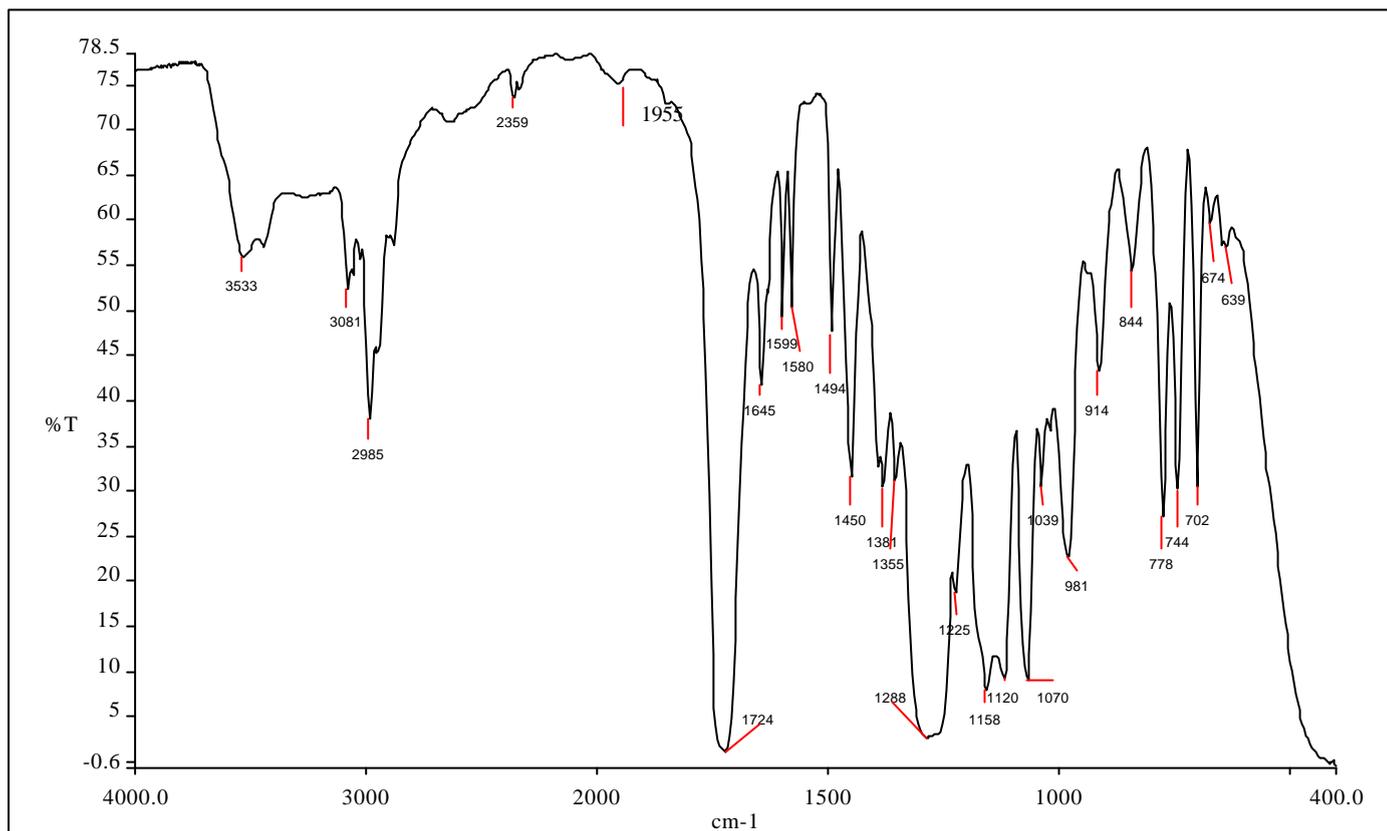
Il DSC è costituito da una cella a temperatura programmabile, al cui interno sono posti due alloggiamenti per due contenitori: uno riempito con il materiale da analizzare, l'altro vuoto come riferimento. Il calcolatore registra le differenze tra i valori dei flussi termici che passano dalla camera ai due contenitori, cioè il flusso necessario a mantenerne uguale la temperatura. Nelle misure dinamiche il campione è sottoposto a una variazione di temperatura imposta.

## **SPETTROSCOPIA IR**

Sono stati registrati gli spettri IR della resina poliestere insatura con stirene prima e dopo essere stata sottoposta alla reazione di reticolazione.

Le principali bande di assorbimento delle resine poliestere comprendono la banda dello stretching C–H nella regione compresa tra 3000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$ , la banda dello stretching C=O intorno a 1740  $\text{cm}^{-1}$ , lo stretching C–O–C tra 1275 e 1050  $\text{cm}^{-1}$ , e quella del CH<sub>2</sub> della catena intorno a 730  $\text{cm}^{-1}$ . Sono anche presenti dei picchi vicino a 1450 e 1380  $\text{cm}^{-1}$  che rappresentano le vibrazioni di deformazione CH<sub>2</sub> e C–H.

Vengono mostrati 3 spettri IR: quello della resina poliestere insatura di tipo ortoftalico, con stirene, prima della reazione, (ottenuto su pastiglia di NaCl), quello della resina dopo la reticolazione indotta per via termica e quello della resina dopo la reticolazione indotta con iniziatori perossidici.



Spettro IR della resina poliestere insatura di tipo ortoftalico, con stirene, prima della reazione (registrato su pastiglia di NaCl).

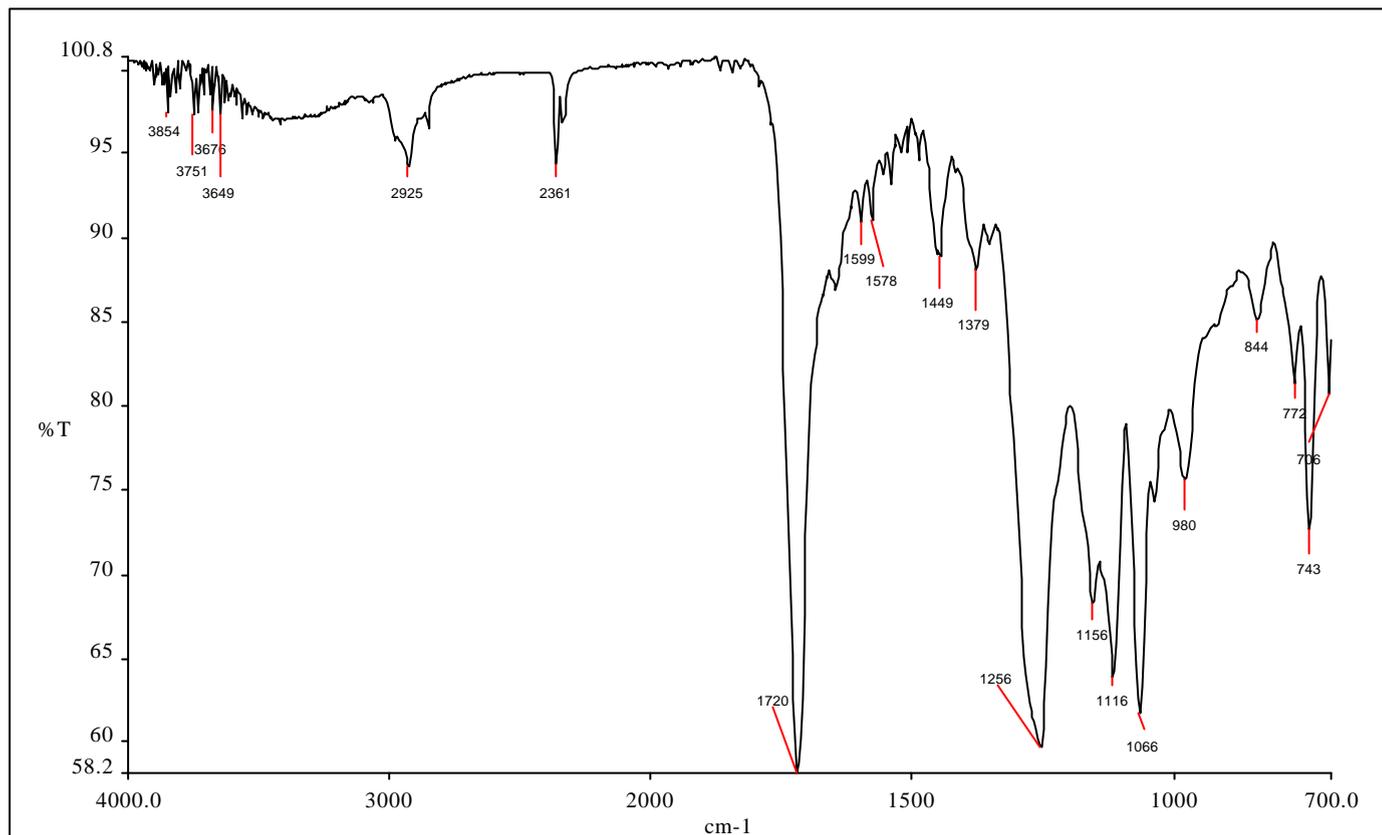
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensità	Modo		Commenti
3533	m	s	O-H	
3081	m	s	=C-H	stirene
2985	m	s	-C-H	
1955	w	o	ArC-H	
1724	s	s	C=O	estere
1645	m	s	ArCH=CH <sub>2</sub>	
1599	v	s	C=C	
1580	v	s	C=C	
1494	v	s	C=C	
1450	v	s	C=C	
1288	vs	s asym	C-O	
1150	s	s sym	C-O	
1120	s	s	C-O	ortoftalico
1070	s	s	C-O	ortoftalico
981	m	s	C=C	
744	m	oop	C-H	bending fuori dal piano dell'anello ortoftalico

Abbreviazioni:

Modo: s=stretching, o=overtone, oop=out of plane (fuori dal piano), asym=asimmetrico, sym=simmetrico

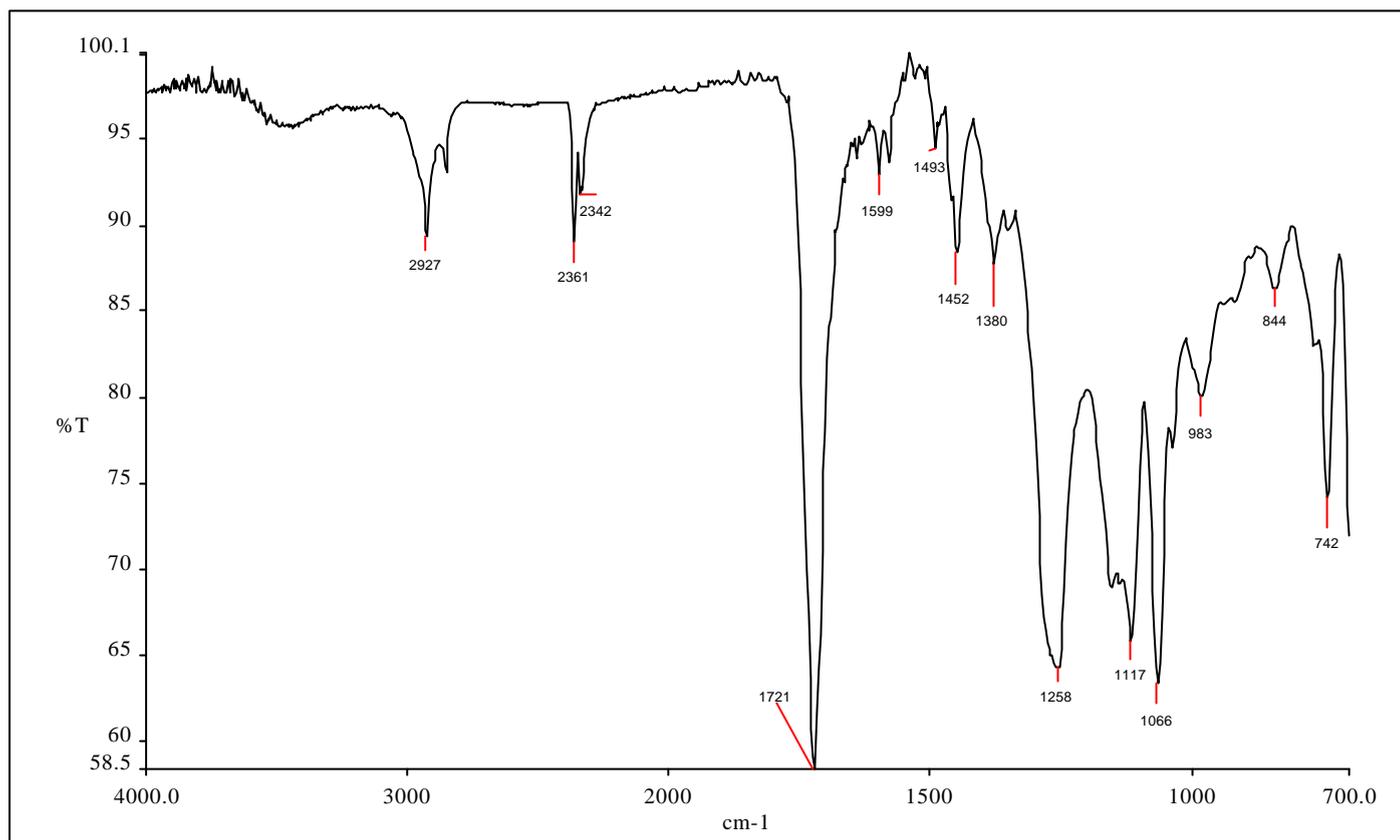
Intensità: w=weak (debole), m=media, s=strong (forte), vs=very strong, v=variabile,

Ar=aromatico



Spettro IR della resina dopo la reazione di reticolazione indotta termicamente.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensità	Modo		Commenti
2927	m	s	-C-H	
2361	m	s	CO <sub>2</sub>	aria
1720	s	s	C=O	estere
1599	v	s	C=C	
1578	v	s	C=C	
1449	v	s	C=C	
1256	vs	s asym	C-O-C	
1117	s	s	C-O	ortoftalico
1066	s	s	C-O	ortoftalico
980	m	s	C=C	
742	m	oop	C-H	bending fuori dal piano dell'anello ortoftalico



Spettro IR della resina resina dopo la reticolazione indotta con iniziatori perossidici.

$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensità	Modo		Commenti
2927	m	s	-C-H	
2361	m	s	CO <sub>2</sub>	aria
1721	s	s	C=O	estere
1599	v	s	C=C	
1580	v	s	C=C	
1493	v	s	C=C	
1450	v	s	C=C	
1258	vs	s asym	C-O-C	
1117	s	s	C-O	ortoftalico
1066	s	s	C-O	ortoftalico
981	m	s	C=C	
742	m	oop	C-H	bending fuori dal piano dell'anello ortoftalico

**COMMENTI**

Gli spettri IR ottenuti mostrano una netta semplificazione delle bande di assorbimento dopo la reazione di reticolazione.

In particolare al termine della reazione non vi sono più le bande di assorbimento a  $3081\text{ cm}^{-1}$  e a  $1645\text{ cm}^{-1}$ , assegnate nello spettro della resina prima della reticolazione ai modo di vibrazione dei legami  $=\text{C}-\text{H}$  e  $\text{ArCH}=\text{CH}_2$  rispettivamente, attribuibili allo stirene. Questo può indicare la rottura di quel doppio legame dello stirene nel meccanismo di attivazione radicalica e nella successiva formazione dell'insieme del reticolo finale.

Un'altra osservazione riguarda la somiglianza tra i due spettri della resina reticolata per via termica e per mezzo di iniziatori perossidici: in effetti non vi sono sostanziali differenze. Sono stati fatti, ma non vengono qui riportati, altri spettri della resina reticolata per mezzo di iniziatori perossidici con differenti percentuali in peso di iniziatori, in quanto gli spettri IR sono praticamente identici.

## **ANALISI TERMICA**

### **CALORIMETRO DIFFERENZIALE A SCANSIONE (DSC)**

Dalla miscela preparata vengono prelevati dei campioni e messi in piccoli crogioli o capsule d'alluminio per l'analisi al DSC. Le capsule per il DSC vengono riempite mediamente con 10 mg di materiale.

Sono state realizzate diverse misure calorimetriche al DSC, sia della resina da sola, sia coi perossidi da soli o insieme, con diverse concentrazioni di perossido, e a diverse velocità di scansione.

Il metodo a scansione di temperatura prevede l'applicazione di un riscaldamento dei campioni a velocità costante:

$$\frac{dT}{dt} = \beta$$

Poiché la variazione di temperatura è lineare nel tempo, lo strumento misura il flusso di calore come funzione del tempo o analogamente come funzione della temperatura. I grafici DSC mostrano perciò in ordinata un flusso di calore e in ascissa la temperatura di reazione.

Dall'integrazione delle aree sottese ai picchi esotermici si ottiene il calore di polimerizzazione e si può perciò ottenere il grado di avanzamento della reazione di reticolazione dal rapporto

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_u}$$

con

$Q(t)$  = calore di reazione misurato (per unità di massa), sino all'istante  $t$ .

$Q_u$  = calore di reazione totale (per unità di massa) dovuto alla reazione chimica di polimerizzazione di tutti i monomeri disponibili.

La temperatura iniziale è fissata a temperatura ambiente (25-30°C) e la temperatura finale a 250°C, e il riscaldamento avviene per velocità di 5 / 10 / 30 / 50 °C /min.

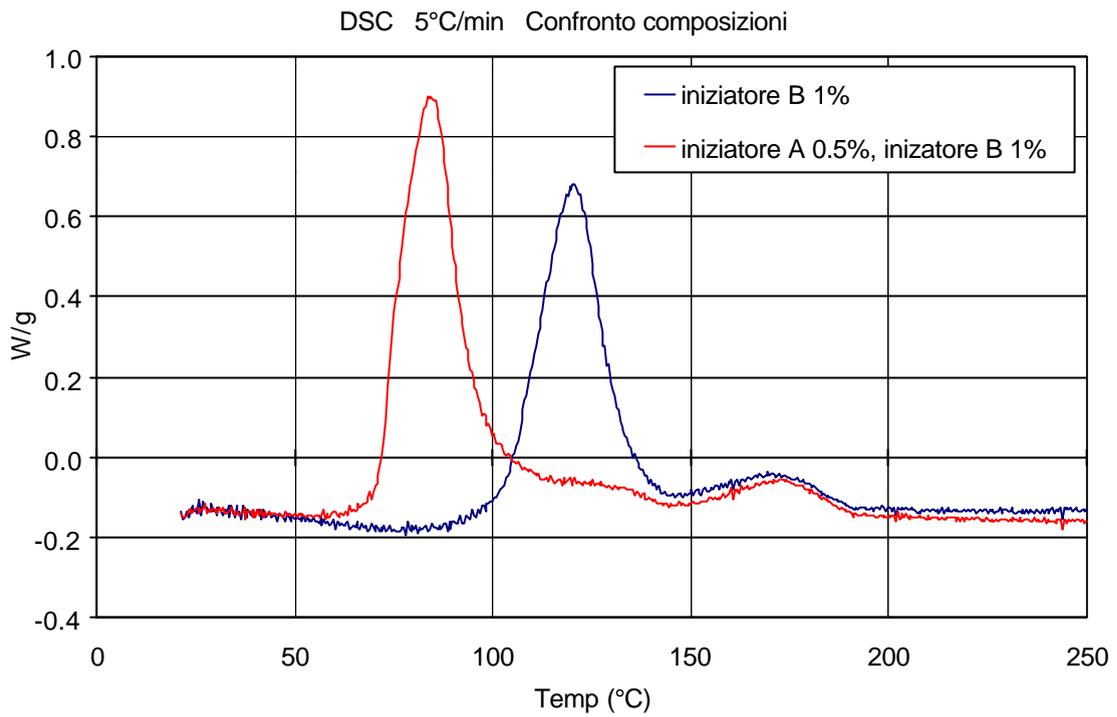


Fig.1. Confronto composizione con perossido B (=TrigonoX C) al 1%, e perossido A: (=Perkadox 16) 0,5% + B 1% , velocità di scansione 5°C/min

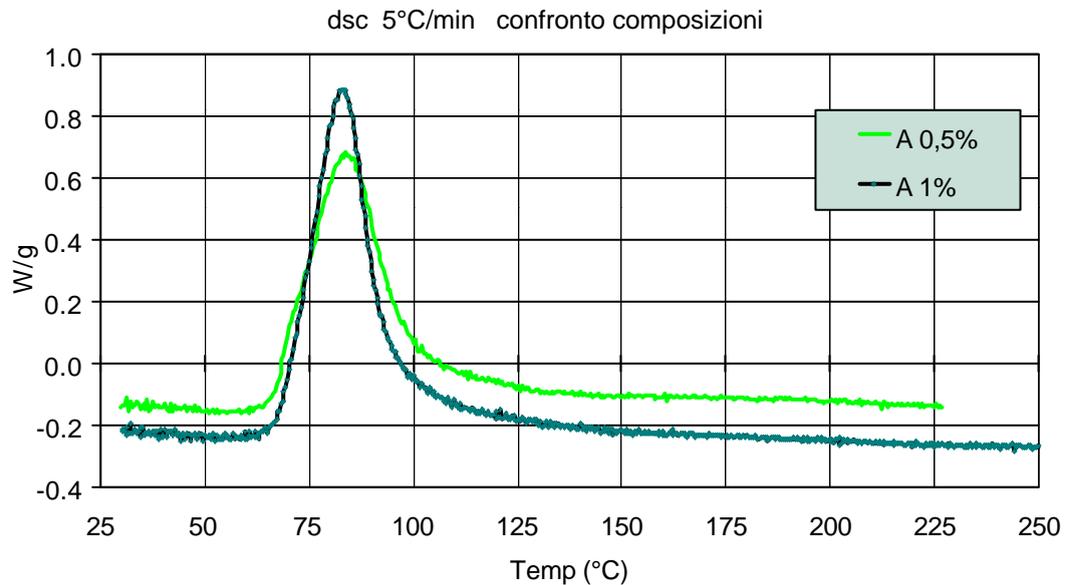


Fig.2. Composizione: perossido A 1% e 0.5% , velocità di scansione 5°C/min

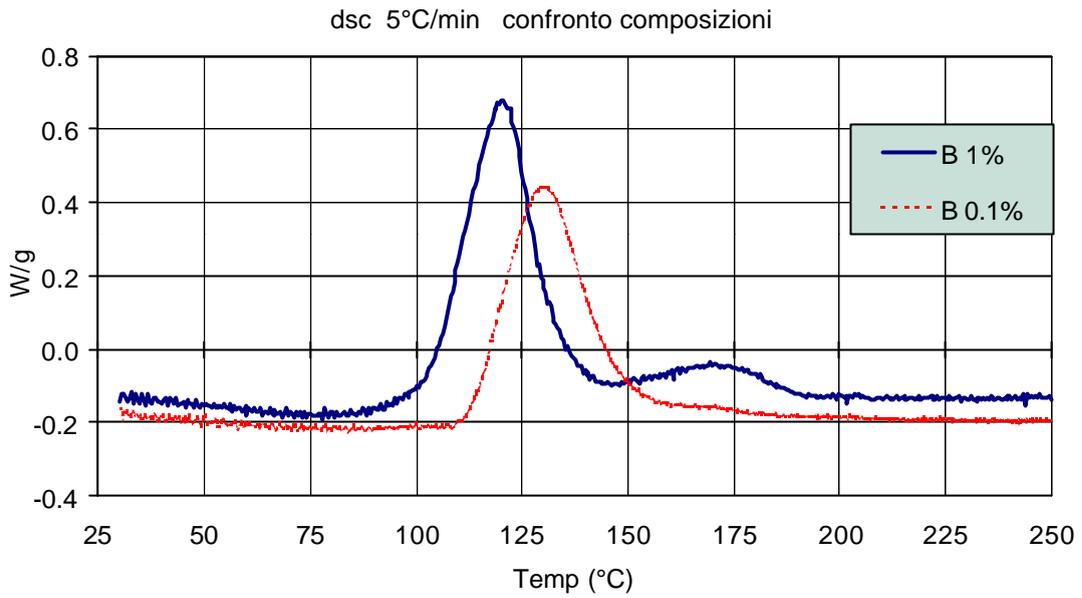


Fig.3. Composizione perossido B 1% e 0.1% , velocità di scansione 5°C/min

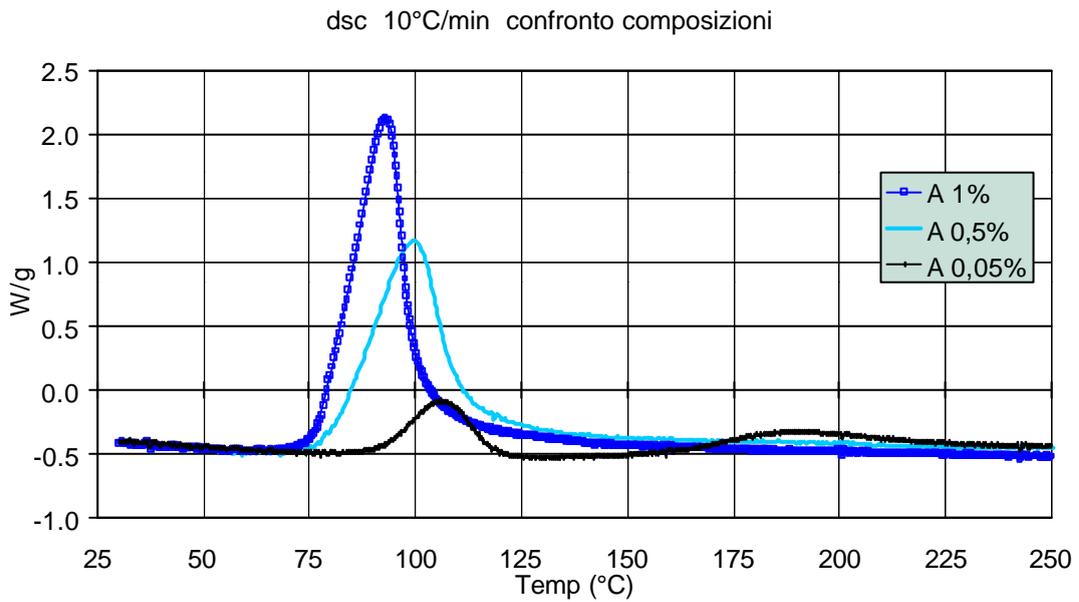


Fig.4. Composizione perossido A 1%, 0,5%, 0,05%, velocità di scansione 10°C/min

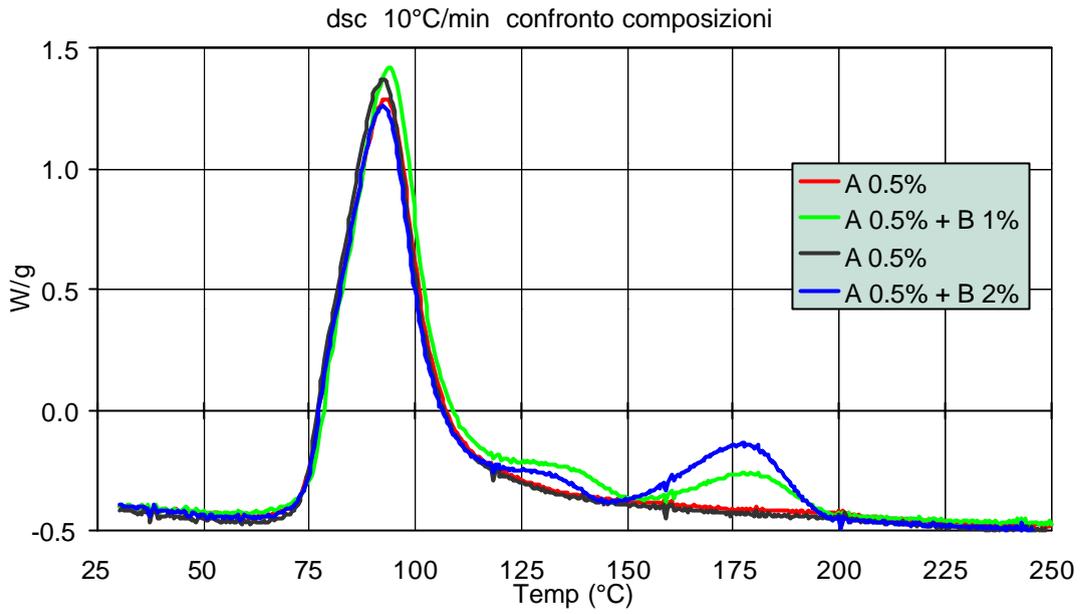


Fig.5. Confronto composizione con solo perossido A 0,5%, A 0,5% + B 1% , A 0,5% + B 2%, velocità di scansione 10 °C/min

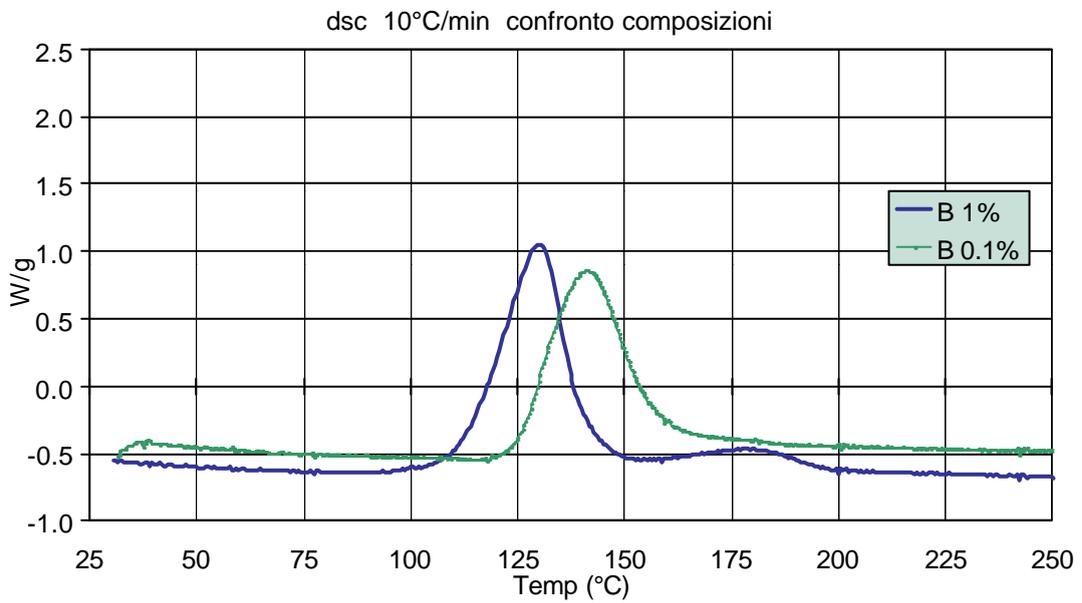
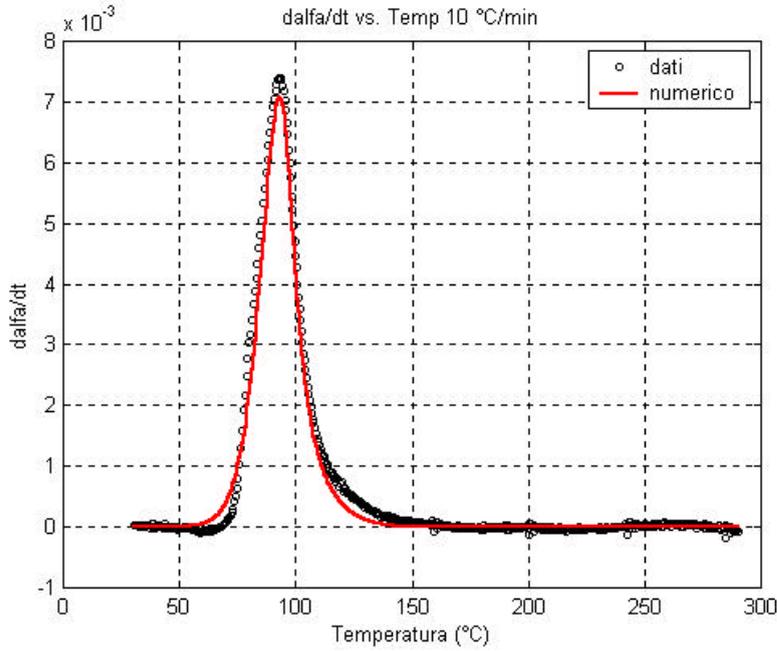


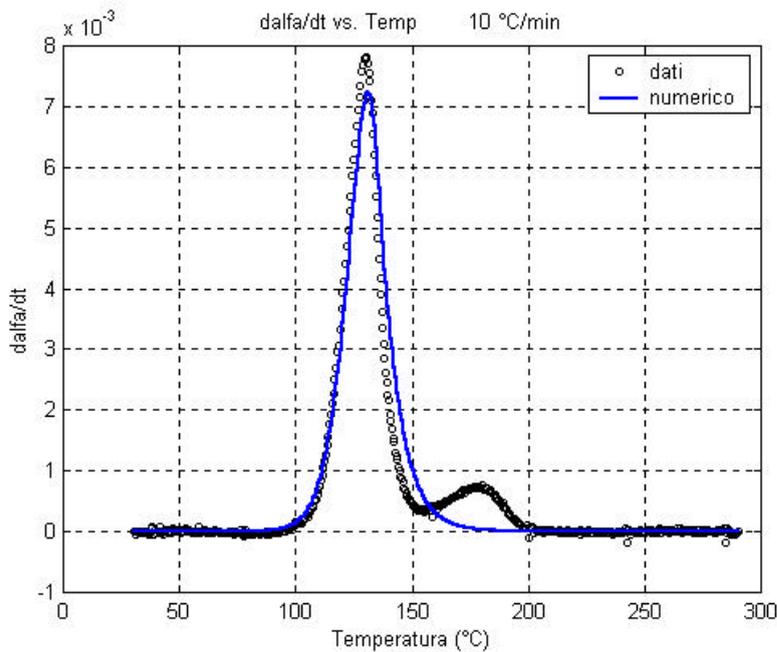
Fig.6. Composizione perossido B 1% e 0.1% , velocità di scansione 10 °C/min

**Confronto tra i dati sperimentali DSC e l'equazione cinetica**



legenda:  
 o dati DSC  
 - eqz. cinetica

Fig.7 Grado di reticolazione vs. temperatura. Velocità di scansione 10°C/min.  
 Resina + Perkadox16 (100:0.5)



o dati DSC  
 - eqz. cinetica

Fig.8 Grado di reticolazione vs. temperatura. Velocità di scansione 10°C/min.  
 Resina + TrigonoxC (100:1)

## **RISULTATI E COMMENTI**

La reazione di reticolazione della resina poliestere insatura si manifesta con un picco esotermico a partire da 70°C per la presenza di perossidi come iniziatori della reazione.

Dal confronto tra i dati sperimentali DSC e l'equazione cinetica è possibile ricavarne i parametri

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = 2fA_p \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \left(I_0 - I(t)\right) \left(1 - \alpha(t)\right) \left(1 - \frac{\alpha(t)}{\alpha_{\max}}\right)^n$$

$$E_p = 65000 \text{ J/mol}$$

$$fA_p = \exp(23) \text{ s}^{-1}$$

$$n = 1,1$$

$$\alpha_{\max} = 0,95$$

$$Q_u \cong 300 \text{ kJ/kg} \text{ calore di reazione totale per unità di massa}$$

### **Influenza della concentrazione dell'iniziatore**

Come previsto dai modelli cinetici, una maggior concentrazione di iniziatore implica una velocità di reticolazione maggiore. Fissata la velocità di riscaldamento, si osserva uno spostamento a sinistra, cioè verso temperature più basse, e una maggiore intensità del picco esotermico di reazione. A seconda della quantità di perossido infatti viene neutralizzata più o meno velocemente la quantità di inibitore e si rendono disponibili un maggior numero di radicali che aumentano la velocità della reazione. Inoltre aumenta il calore totale di reazione misurato dall'area sottesa al picco esotermico.

### **Influenza del tipo dell'iniziatore**

La resina poliestere miscelata con l'iniziatore B manifesta un secondo picco esotermico, che non è dovuto alla reticolazione della resina, ma allo stesso calore di reazione del perossido. Si verifica infatti che esso è in corrispondenza del punto di

massima velocità di decomposizione del perossido ed inoltre è direttamente proporzionale alla sua concentrazione.

Il sistema di resina in composizione con il perossido A reagisce a temperatura inferiore a quella del perossido B, per la presenza dei radicali, come previsto dal comportamento cinetico dei perossidi considerati.

Nella composizione A 0,5% + B 1% , la resina reticola per buona parte per la presenza del primo iniziatore, con un picco esotermico che corrisponde esattamente a quello dovuto al solo iniziatore A, e quasi al termine del picco, inizia un secondo stadio di reazione, dovuto ai radicali liberi rilasciati dall'iniziatore B, che è attivo solo a più alta temperatura.

In effetti risulta che la decomposizione dei due perossidi è indipendente dalla presenza l'uno dall'altro. Inoltre si verifica dalle curve DSC che la cinetica della reazione di reticolazione con la presenza di entrambi i perossidi è la semplice combinazione lineare di due reazioni indipendenti: dalle figure 1 e 5 tale effetto è evidente. Bisogna considerare che quando usati in combinazione i due perossidi, i radicali del primo polimerizzano la maggior dei legami di insaturazione della resina, e difatti in corrispondenza del secondo iniziatore la reazione va rapidamente a termine e l'energia rilasciata è inferiore.

#### Influenza della velocità di riscaldamento

Fissata la concentrazione di iniziatore, all'aumentare della velocità di riscaldamento aumentano la temperatura di inizio reazione e la temperatura e l'intensità del picco esotermico.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] J.Haslam, H.A.Willis, D.C.M. Squirrell *Identification And Analysis Of Plastics*, London, Iliffe Books (1965)
- [2] G.Socrates *Infrared Characteristic Group Frequencies*, J.Wiley (1980)
- [3] ASTM standard ASTM D2621
- [4] *Infrared Spectra Atlas of Monomers and Polymers*
- [5] *An Infrared Spectroscopy Atlas (for the coatings industry)*
- [6] A.Turi, *Thermal Characterization of polymers*, Academic Press

## MODELLAZIONE

### **BILANCIO ENERGETICO**

Per determinare il grado di reticolazione nello stampo bisogna risolvere le equazioni cinetiche insieme al bilancio energetico. Partendo dall'equazione di Fourier sotto le ipotesi che

- (a) il processo è stazionario con  $U$  velocità di trazione costante,
- (b) i fenomeni di diffusione della resina durante la reazione sono trascurabili
- (c) la matrice e la fibra hanno la stessa temperatura in ogni punto della sezione normale (materiale omogeneo localmente),
- (d) l'influenza della pressione sul calore di reazione può essere trascurato,
- (e) la lunghezza  $L$  dello stampo è molto maggiore della sezione per cui si può trascurare la conduzione in direzione longitudinale  $x$ , si ottiene:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + q \quad (1)$$

dove il termine di generazione di energia  $q$  è dato da  $q = \rho_r (1 - v_f) Q_u \frac{d\alpha}{dt}$  (2)

avendo indicato le proprietà medie del composito:  $\rho$  densità,  $k$  conducibilità termica,  $c$  capacità termica, e con  $T$  temperatura,  $x$  direzione di pultrusione,  $v_f$  volume della fibra,  $\rho_r$  densità della resina,  $Q_u$  produzione di energia per unità di massa data dalla reazione di reticolazione.

Per l'ipotesi (a) cioè il processo è supposto stazionario, la velocità del flusso del materiale, per tutta la lunghezza dello stampo, risulta essere uguale alla velocità di trazione di tutta la linea, per cui la variazione del grado di avanzamento risulta essere funzione della posizione:

$$\frac{1}{U} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\partial \alpha}{\partial x} \quad (3)$$

Questo consente di sostituire alla derivata temporale di  $\alpha$  e di  $T$  la derivata nella direzione di pultrusione, moltiplicata per la velocità stessa  $U$ , ed eliminare così la variabile tempo.

## **SOLUZIONE NUMERICA**

Poiché non è possibile risolvere analiticamente il problema differenziale, si è scelto allora di risolvere il problema alle differenze finite, discretizzando il campo della distribuzione di temperatura e del grado di avanzamento.

È stato sviluppato un programma di soluzione esplicito alle differenze finite in Matlab e si è studiato un profilo semplice di stampaggio.

Per determinare la distribuzione di temperatura  $T=T(x,y,z)$  e il grado di reticolazione  $\alpha=\alpha(x,y,z)$ , si possono risolvere numericamente le equazioni, assegnate le condizioni al contorno (B.C.), all'ingresso (i) e alle pareti (w):

$$\alpha = \alpha_i \quad T = T_i \quad T = T_w$$

Dalla (1) e (3), sostituendo alle derivate le differenze finite, si ottiene :

$$\text{a 1° membro dell'eqz.:} \quad \rho c U \frac{T(x + \Delta x) - T(x)}{\Delta x}$$

a 2° membro dell'eqz.:

$$k \frac{T(y + \Delta y) - 2T(y) + T(y - \Delta y)}{\Delta y^2} + (\text{analogo per } z) + (\text{termine di generazione } q)$$

Analogamente viene discretizzato  $\frac{d\alpha}{dt}$  che, in base alla (3), è funzione di x.

In appendice è riportato il programma per la soluzione.

## **SIMULAZIONI**

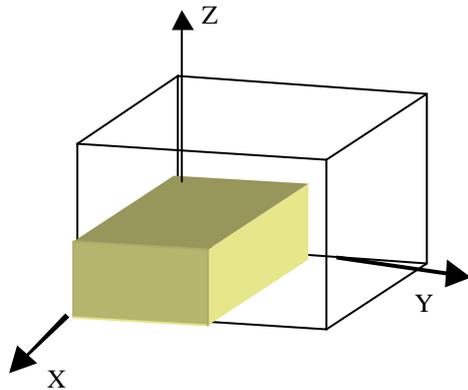
Inizialmente è stato affrontato il problema bidimensionale o di lastra piana, trascurando perciò la direzione y. Successivamente è stato affrontato il problema di lastra a sezione rettangolare.

Sono state fatte diverse simulazioni alle differenze finite, facendo variare alcuni parametri come la velocità di pultrusione  $U$ , la distribuzione di temperatura all'ingresso e al contorno dello stampo, la composizione chimica.

Per un profilo di sezione rettangolare, se si considerano condizioni di temperatura simmetriche alle pareti, è possibile simulare solo 1/4 della sezione.

Sono state realizzate così diverse simulazioni allo scopo di valutare l'influenza di parametri di processo, come la velocità di pultrusione, la temperatura all'ingresso e al

contorno dello stampo, la composizione, sulle caratteristiche del manufatto. La simulazione consente di ottimizzare la conduzione del processo al fine di ottenere un adeguato avanzamento della reticolazione all'uscita dello stampo e di determinare i corrispondenti profili di temperatura.



X è la direzione di pultrusione.

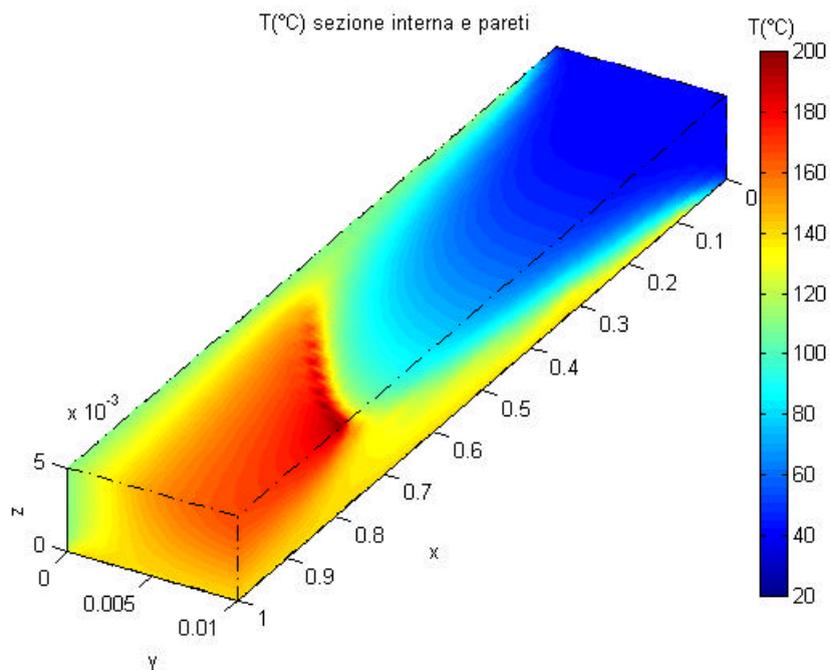


Fig.1. Distribuzione di temperatura nel centro del profilo di pultrusione

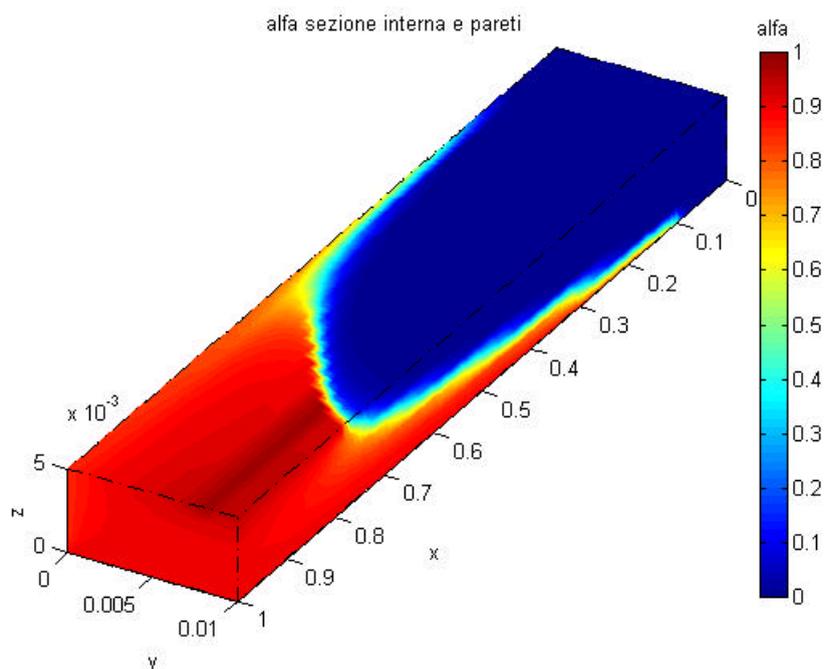


Fig.2. Grado di reticolazione nel centro del profilo di pultrusione

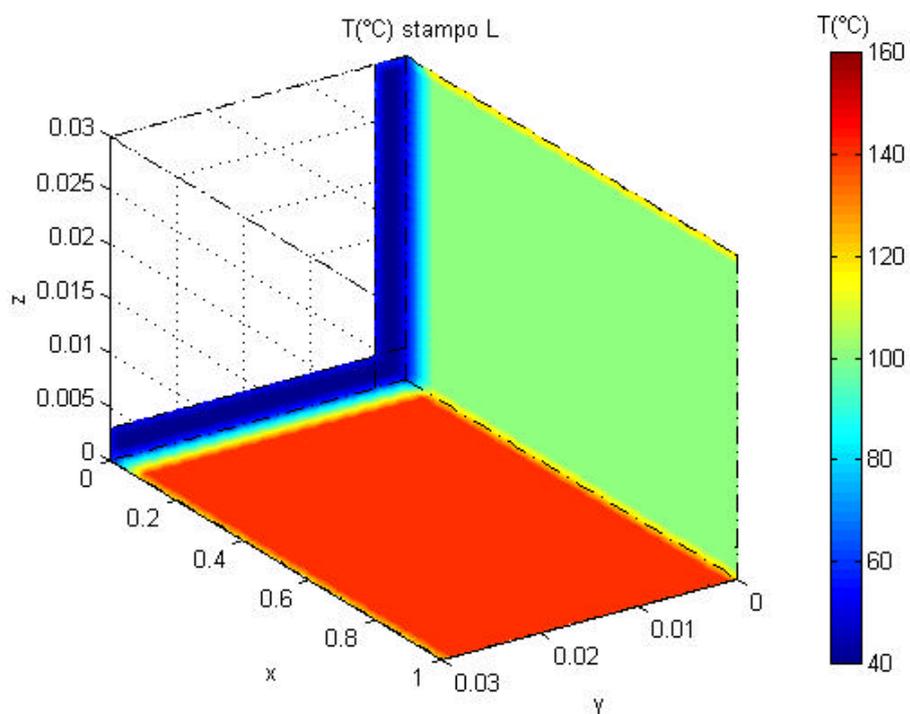


Fig3. Stampo con sezione a L: lunghezza  $L_x = 1$  m, larghezza  $L_y = 0.03$  m, altezza  $L_z = 0.03$  m, spessore 0,003m Velocita' di pultrusione: 1,2 (metri/min)

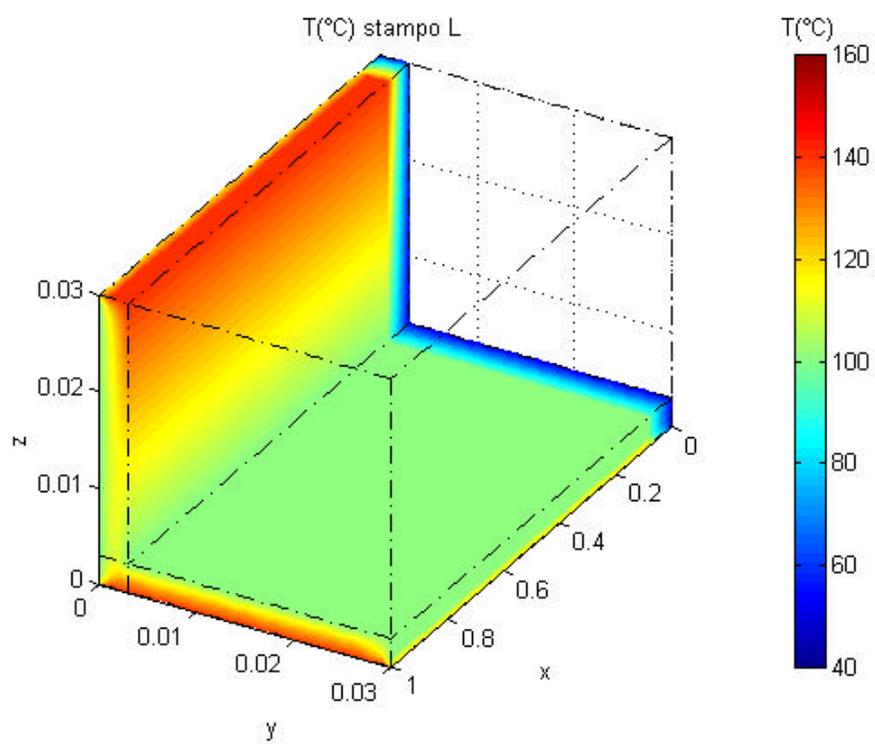


Fig.4 Temperatura all'uscita

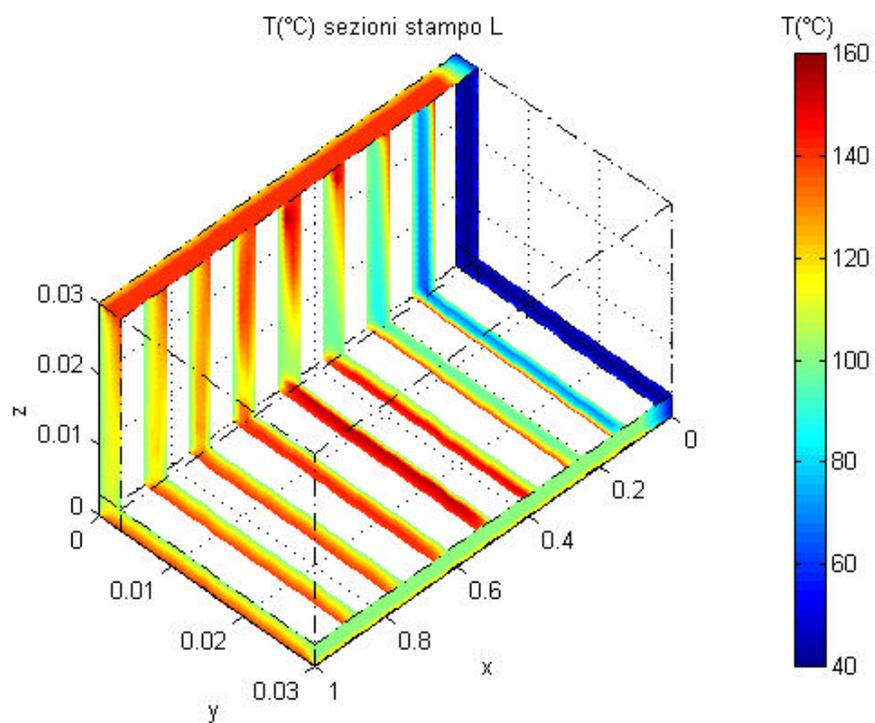


Fig.5 Temperatura in diverse sezioni trasversali (interno dello stampo)

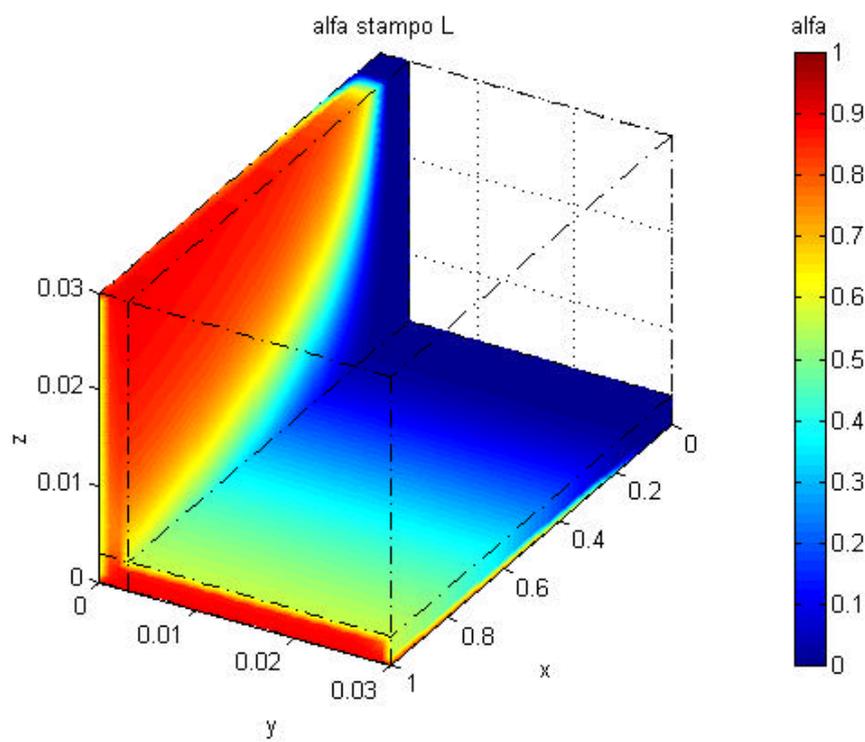


Fig.6 Grado di reticolazione all'uscita

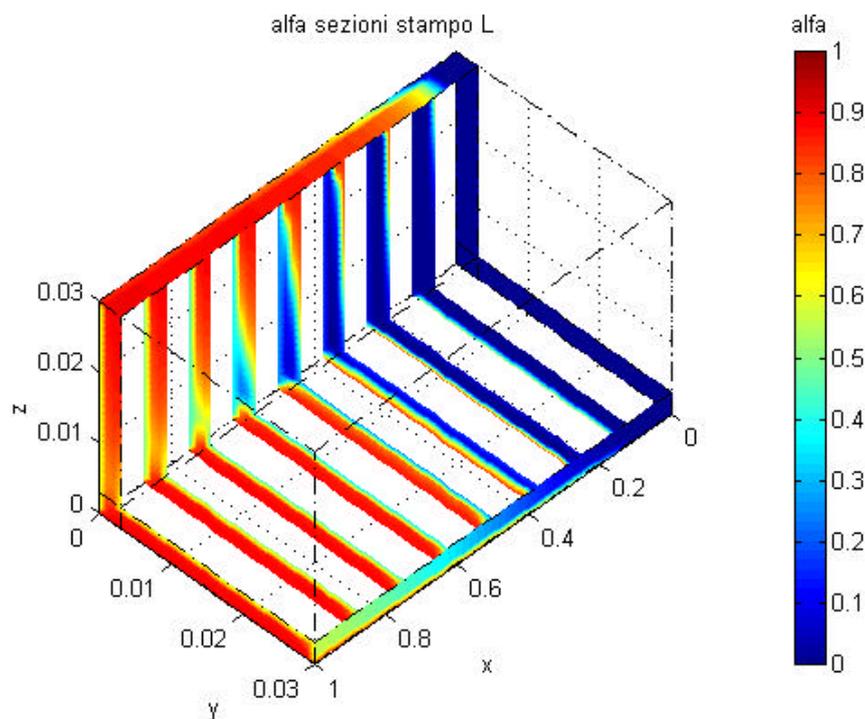


Fig.7 Grado di reticolazione in diverse sezioni trasversali (interno dello stampo).

## VERIFICA MISURE DI TEMPERATURA

Sono riportate per verifica le temperatura misurate all'interno di uno stampo di pultrusione.

La temperatura è stata misurata per mezzo di una termocoppia a filo inserita nel profilo di pultrusione e guidata insieme alla fibra di vetro. La posizione della termocoppia è resa stabile da uno strato di materiale rinforzante, sotto forma di un tessuto, in fibra di vetro inserito in tre posizioni: sotto la superficie esterna, a metà della sezione, e sotto la superficie interna. mantenendo la propria posizione in altezza.

La termocoppia si muove quindi in avanti nella direzione X di pultrusione, poiché il filo su cui è montata è legato insieme alla fibra di vetro. La termocoppia si muove con la stessa velocità costante di tutto il profilo, e il tracciato che ne risulta mostra l'andamento della temperatura all'interno del materiale nello stampo.

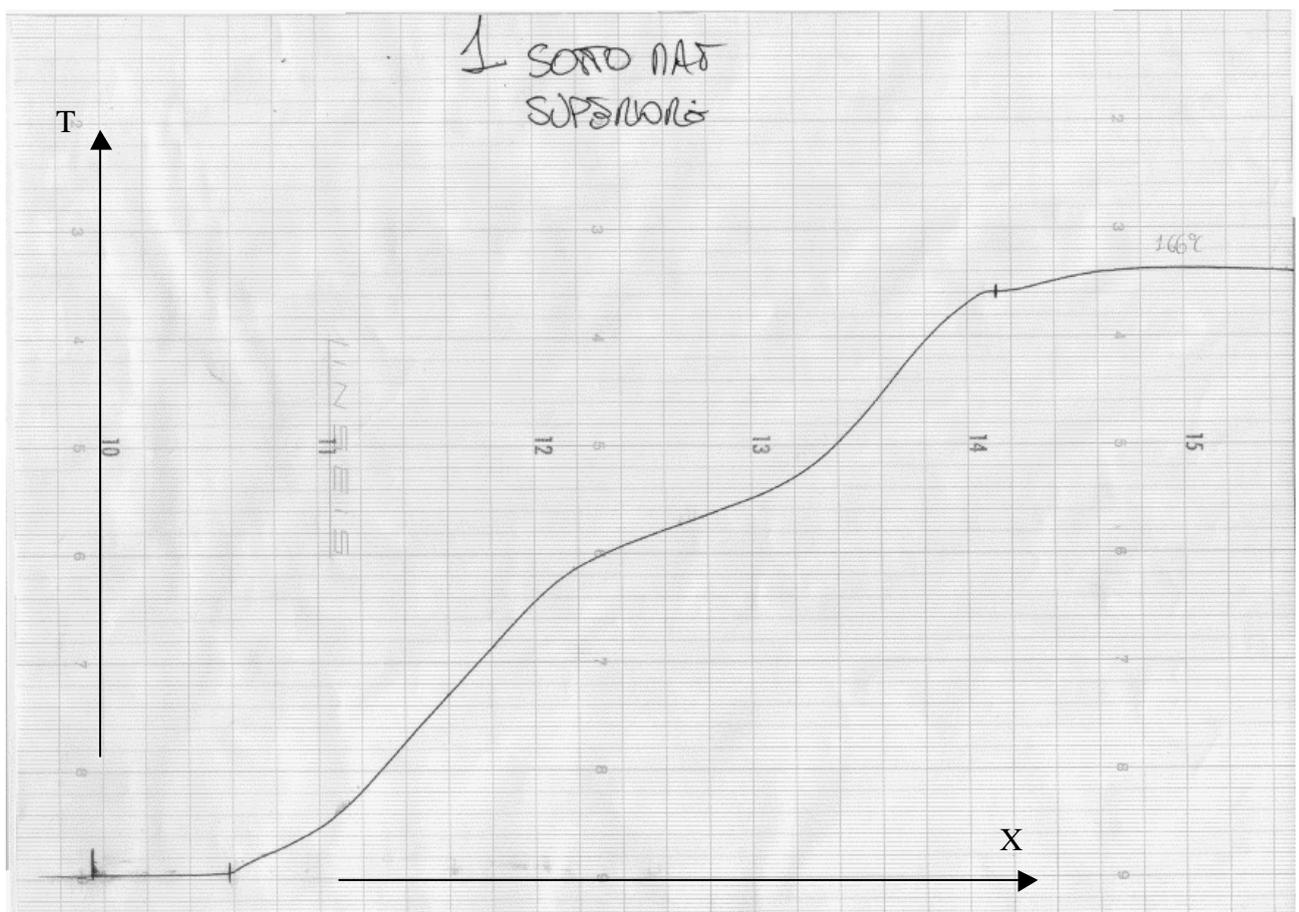


Fig.8 Andamento della temperatura nel profilo di pultrusione a 1 mm dalla superficie superiore

Sono state inserite tre termocoppie in tre diverse posizioni, per misurare la temperatura a tre altezze diverse della sezione.

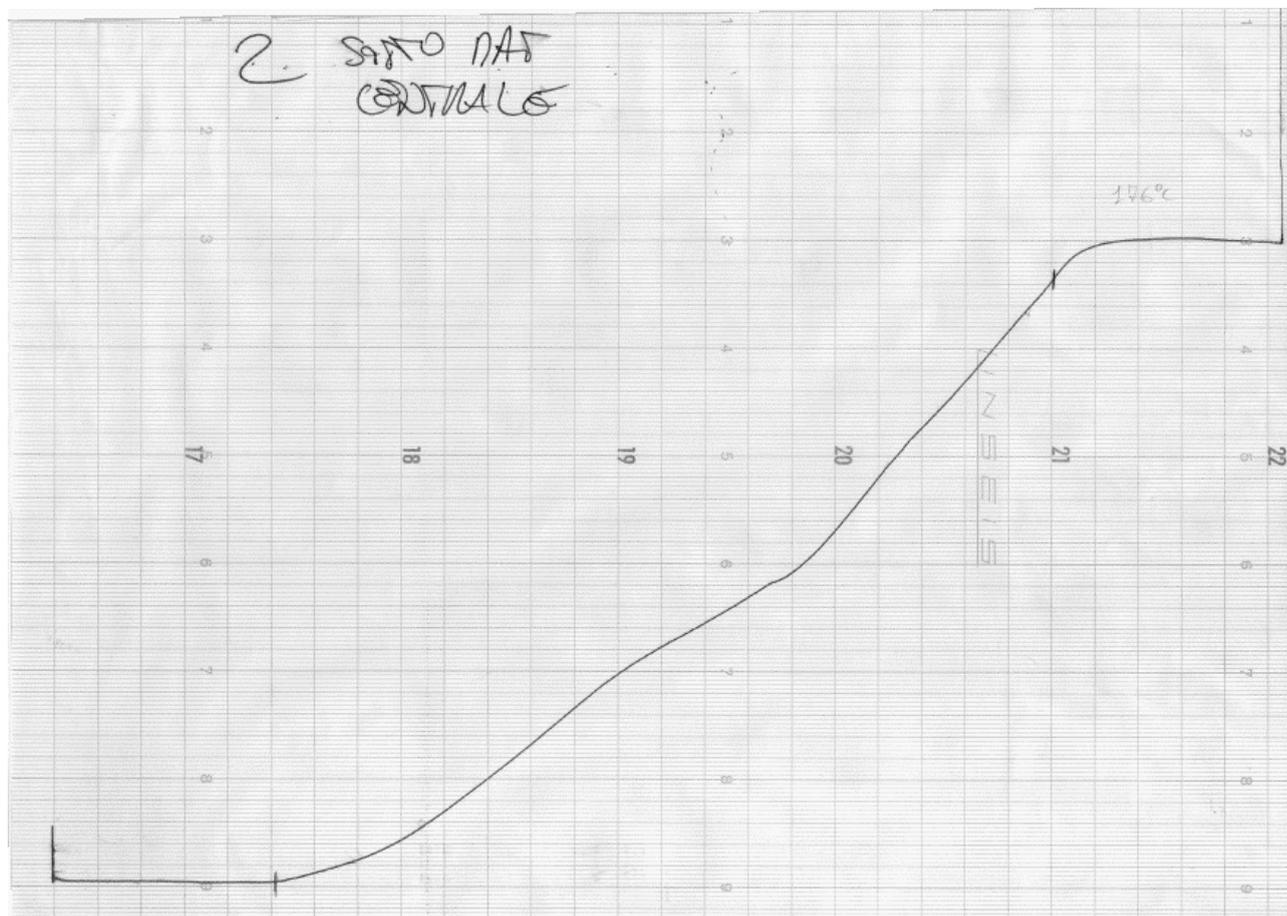


Fig.9 Andamento della temperatura nel profilo di pultrusione nel centro della sezione

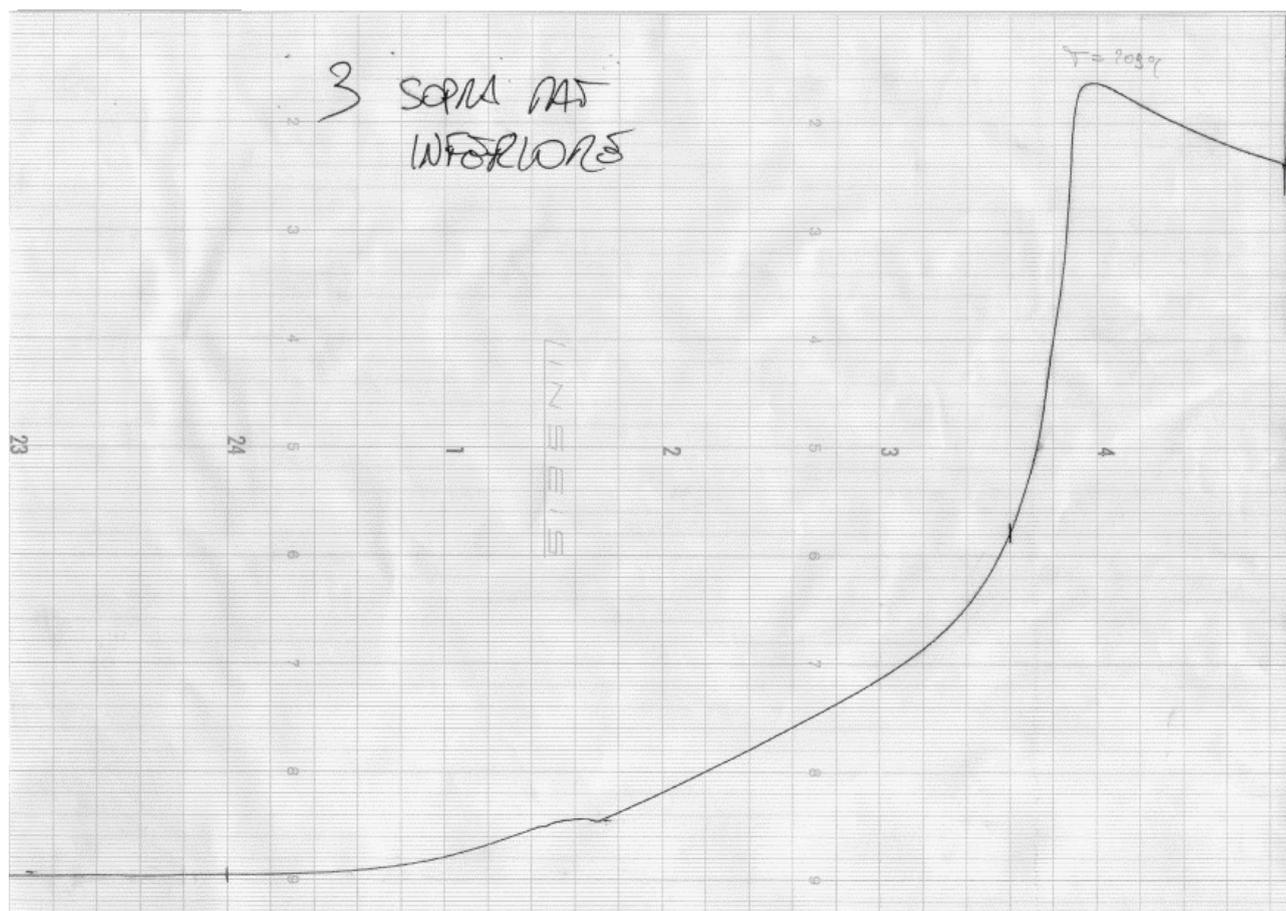


Fig.10 Andamento della temperatura nel profilo di pultrusione a 1 mm dalla superficie interna.

Per confronto sono riportate le distribuzioni di temperatura e del grado di avanzamento della reazione nella sezione (fig.11-12), e l'andamento di temperatura lungo l'asse X (fig.13-14)

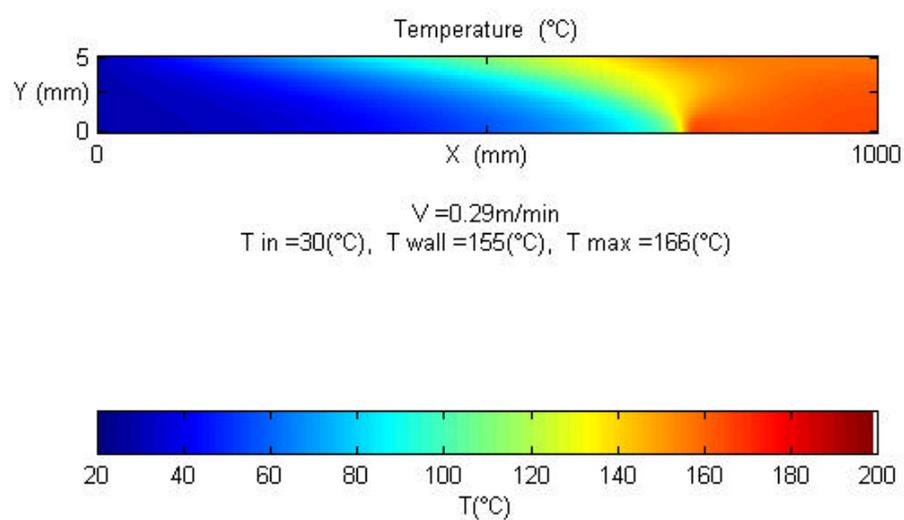


Fig.11. Distribuzioni di temperatura in sezione longitudinale

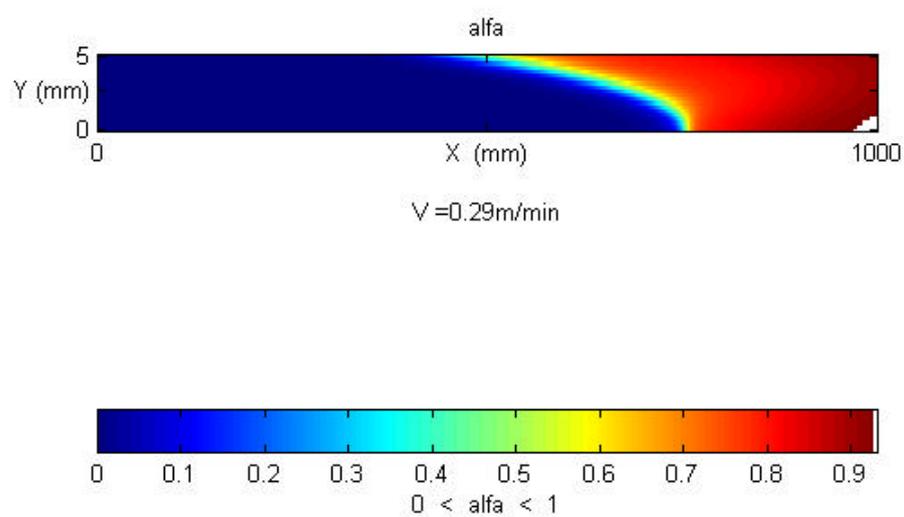


Fig.12. Distribuzione del grado di avanzamento della reazione di reticolazione

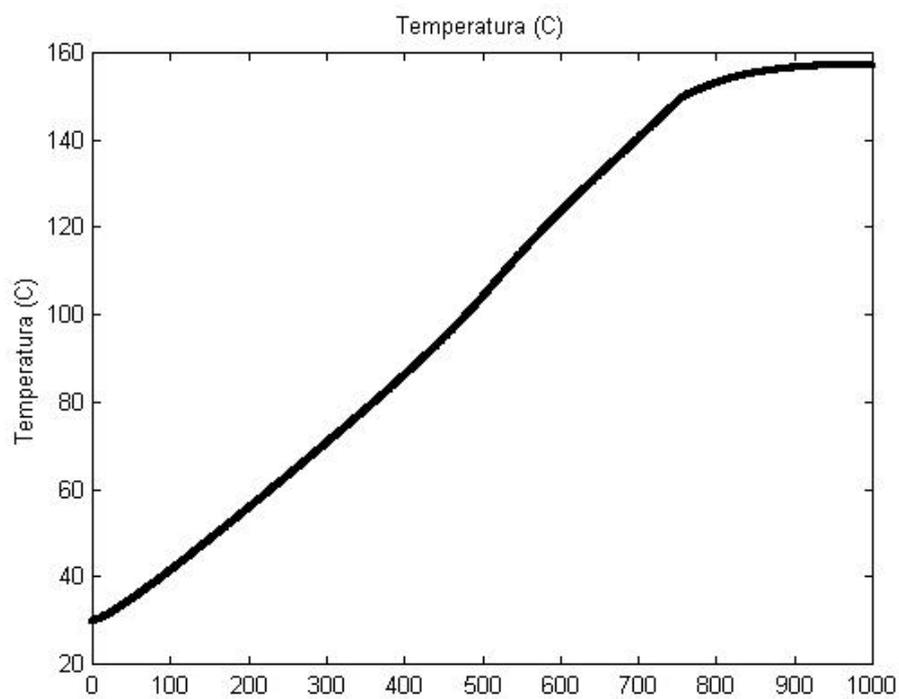


Fig.13 Andamento della temperatura nel profilo di pultrusione (simulazione) (cfr. fig. 8)

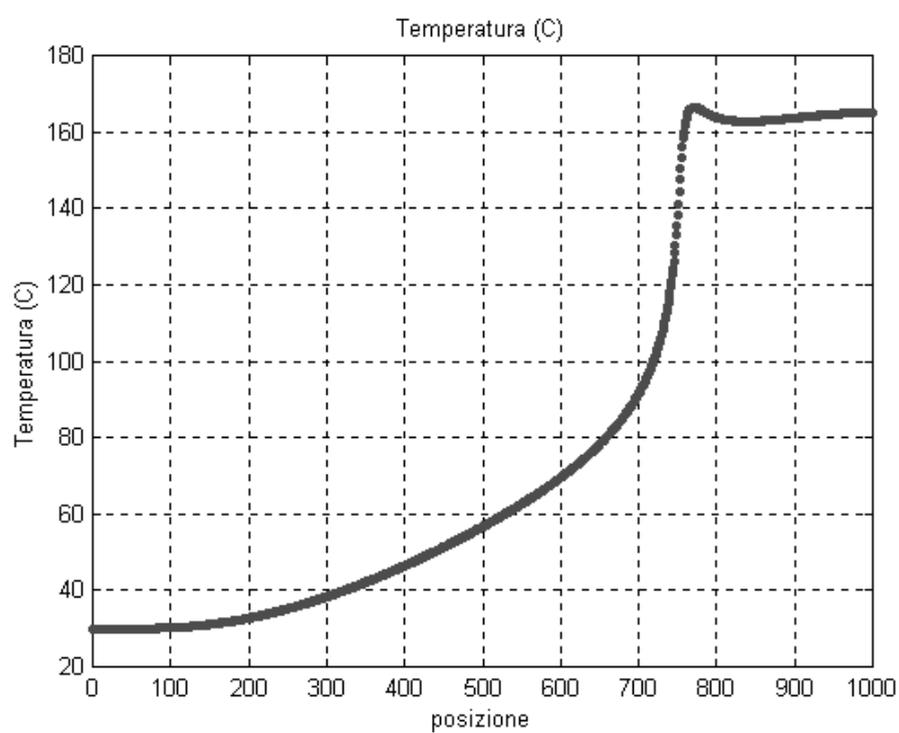


Fig.14 Andamento della temperatura nel profilo di pultrusione (simulazione) (cfr fig.10)

## **RISULTATI E COMMENTI**

### **Temperatura e grado di reticolazione**

La distribuzione di temperatura all'interno dello stampo segue per lungo tratto quella imposta dalle pareti, fino al raggiungimento delle condizioni che danno il via alla reazione di reticolazione.

Una temperatura all'ingresso alta e uniforme determina un grado di reticolazione anch'esso uniforme e meno dipendente dalle condizioni al contorno alle pareti, e permette una velocità di pultrusione più elevata.

### **Picco esotermico**

Come si può notare nelle figure 1-2 nel centro del profilo, all'interno dello stampo, si ottiene una distribuzione di temperatura con un massimo (fig.1) nella linea centrale del profilo in corrispondenza di un rapido incremento e del massimo nella velocità di avanzamento della reazione di reticolazione (fig.2). Questo è giustificato dalla generazione di energia della reticolazione, che è funzione crescente con la temperatura: l'energia prodotta dalla reazione va ad incrementare la temperatura localmente, aumentando a sua volta la velocità di reazione. Infatti il materiale considerato è a bassa conducibilità termica, e nel centro del profilo per simmetria si ottengono condizioni adiabatiche.

### **Velocità di pultrusione**

A basse velocità di pultrusione il picco esotermico si trova interamente all'interno dello stampo. All'aumentare della velocità il picco esotermico si sposta verso l'uscita e si può trovare anche all'esterno dello stampo. Per talune condizioni di temperatura e velocità non è però garantita la reticolazione dell'intera sezione, e, soprattutto per sezioni spesse, può determinarsi il caso della formazione di uno strato esterno reticolato e di uno interno non perfettamente reticolato, che potrebbe terminare la reazione successivamente in condizioni non controllate.

### **Composizione**

L'effetto della concentrazione dei perossidi è descritto riportato nell'analisi cinetica e sperimentale. Giova ricordare che determinano l'avvio della reazione e il suo evolversi in modo più o meno rapido.

**Geometria**

La maggior parte delle sezioni dei profili pultrusi può essere scomposta in forme rettangolari di diverse dimensioni. In questo caso è stato abbastanza semplice costruire la soluzione del problema a partire da quella già trovata per la sezione rettangolare, cambiando le condizioni al contorno.

Ad esempio è mostrato il caso di un profilo con sezione a L, con i bracci di pari dimensioni. Si sono però utilizzate condizioni di temperatura al contorno diverse, ed in particolare per i due lati maggiori (base e altezza) (v.fig.3). Dalla simulazione risulta una disuniformità del grado di avanzamento e della temperatura nei due lati ed in prossimità dello spigolo (v.fig.4-7). Questo porta a prodotti di pultrusione con possibili effetti di deformazione sia per effetti di temperatura sia per il diverso grado di reticolazione.

**Confronto con i dati di temperatura misurati tramite termocoppia**

Dai dati di temperatura misurati con le termocoppie, si ottiene un discreto accordo con quelli ottenuti dalla simulazione. Questo indica che il modello energetico e cinetico utilizzato per la simulazione è uno strumento valido per una prima valutazione del processo di pultrusione. Sono possibili miglioramenti alla simulazione solo introducendo altri aspetti e fenomeni che intervengono nel processo considerato, a discapito però della semplicità interpretativa e che richiedono l'utilizzo di programmi di elaborazione e potenze di calcolo maggiori.

## **VERIFICA PROPRIETÀ MATERIALI**

Si riportano qui i risultati di un nuovo metodo ad infrarossi per il controllo di difetti in materiali compositi, in particolare utilizzato su barre cilindriche di resina rinforzata in fibra di vetro, ottenute per pultrusione ed usate per isolatori compositi. Il metodo di controllo sviluppato per le barre in vetroresina si basa sull'analisi termografica durante un transitorio dovuto all'applicazione di tensione.

La porosità ed i vuoti nel materiale in fibra di vetro influiscono fortemente sulla qualità di questi componenti anche quando presenti in piccola quantità, e l'effetto della porosità sulle proprietà dielettriche è stato valutato sui prodotti finiti.

Sono state messe a punto procedure sperimentali e risultati quantitativi sono stati ottenuti attraverso l'elaborazione via software dei dati termografici.

Sono state eseguite prove di convalida, e si è verificato che il metodo risulta essere affidabile e semplice da applicare anche per un controllo rapido sulla produzione.

È stato sviluppato un programma per applicare questo metodo di controllo in campo, programma che permette la soppressione del rumore per una valutazione affidabile e il calcolo di parametri quantitativi.

### ***INTRODUZIONE***

Gli isolatori compositi con ricoprimenti in gomma trovano applicazione nelle moderne linee aeree di trasmissione (v.Fig.1). Essi permettono anche la progettazione di torri di dimensioni ridotte o compatte, e, come conseguenza, con minor impatto visivo ed ambientale [8]. Gli isolatori compatti sono una componente critica continuamente sotto tensione elettrica e sottoposti a carichi meccanici.

La resistenza meccanica di un isolatore composito deriva dalla parte centrale in fibra di vetro, siano essi tubi o barre piene. Solitamente vengono utilizzate barre piene cilindriche ottenute per pultrusione. (v. Fig. 2).

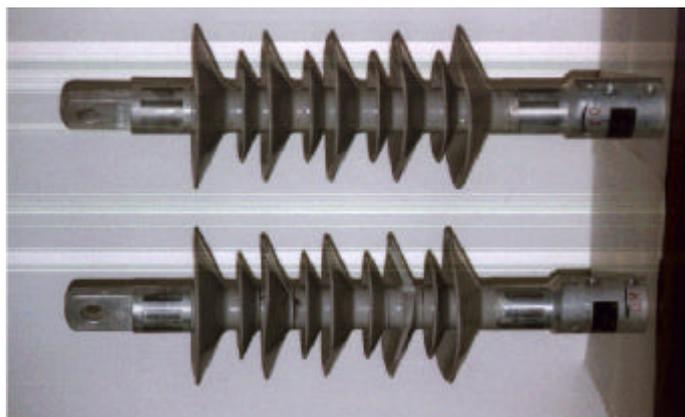


Fig.1 Coppia di isolatori composti per linee aeree ad alta tensione.

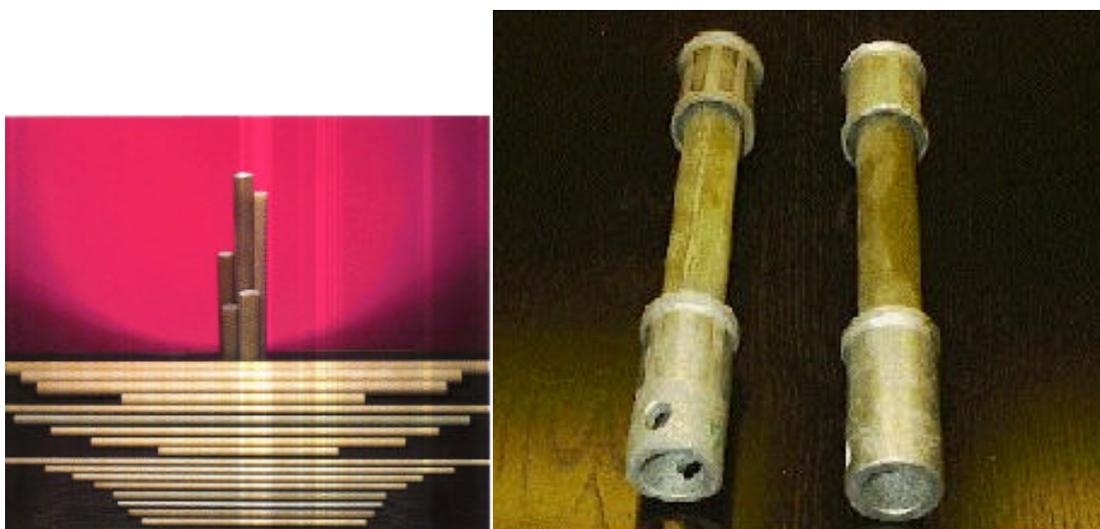


Fig. 2 Barre cilindriche piene, in vetroresina. A destra, con i morsetti per gli isolatori.

È noto che la presenza di vuoti riduce sia le prestazioni elettriche sia meccaniche. In questo caso la presenza di difetti, in special modo di porosità nel centro, è estremamente critica per la vita di componenti che sono esposti a fatica meccanica, corrosione sotto stress, invecchiamento elettrico [9].

Come conseguenza, i materiali in resina rinforzata in fibra di vetro sono stati studiati profondamente sotto questi punti di vista per valutare la qualità dei prodotti riguardo alla vita media attesa dei componenti [7].

La necessità di scoprire difetti anche piccoli su isolatori nuovi viene sia da queste ragioni sia dall'alto costo di ispezione ed eventuale rimozione degli isolatori in servizio.

Parametri quantitativi utilizzabili per classificare la qualità dei materiali non sono

stati ancora accettati universalmente né definiti degli standard per quanto riguarda la funzionalità degli isolatori completi, perciò ogni utente finale solitamente assegna le proprie specifiche.

Non è facile stimare su prodotti finiti la presenza di una piccola quantità di porosità, ed in generale di piccole inclusioni d'aria, senza effettuare prove distruttive che possono essere anche piuttosto lunghe e complicate.

Il controllo di qualità elettrica degli isolanti allo stato dell'arte è realizzato in laboratorio attraverso prove distruttive di rigidità dielettrica sia su provini sia su componenti completi.

Le prove elettriche non distruttive, basate sul rilevamento delle scariche parziali, sono complesse e sensibili a disturbi esterni, ed essendo questi test lunghi e piuttosto difficili e costosi, non sono pienamente applicabili sui controlli di serie.

Le prove elettriche di tenuta sotto tensione sono più semplici e rapide, ma richiedono un laboratorio di alta tensione, con particolari problemi per gli isolatori di grosse dimensioni, che comunque ricedono tensioni di prova più elevate di quelle in esercizio.

Fra i metodi di valutazione non distruttivi gli ultrasuoni sono i più comuni, ma hanno diverse limitazioni di applicabilità e richiedono lunghi di tempi di ispezione, perché richiedono il contatto di sonde e getti d'acqua, non sono applicabili per geometrie complesse, ed inoltre sono piuttosto costosi per gli alti volumi dei prodotti industriali.

La termografia infrarossa sembra essere più promettente da questo punto di vista, difatti è una tecnica non distruttiva e non richiede il contatto con il materiale in esame, si può applicare a isolatori e componenti anche di grandi dimensioni, non risente dei disturbi elettrici dei macchinari di produzione, ed è possibile utilizzarla direttamente ed automaticamente per il controllo di produzione.

È però necessario sviluppare una tecnica adeguata ed identificare dei parametri quantitativi affidabili, ed in questa direzione che si è svolto questo lavoro.

### **DESCRIZIONE DEI CAMPIONI**

Sono stati esaminati campioni di materiali che sono correntemente usati nei prodotti commerciali. Barre cilindriche piene sono state ottenute per pultrusione a partire da materiali grezzi tipici come fibra di vetro e resina epossidica bisfenolica. Dalla pultrusione si ottengono materiali compositi rinforzati con disposizione unidirezionale di fibre di vetro lunghe, con eccellenti proprietà meccaniche ed elettriche.

I campioni sono stati presi da barre di differente diametro, da 20 a 52 millimetri.

Dalle immagini ottenute dal microscopio elettronico a scansione (v. Fig. 3a-b-c) si possono vedere i difetti ed in particolare la porosità rappresentate da buchi neri contornati da macchie bianche.

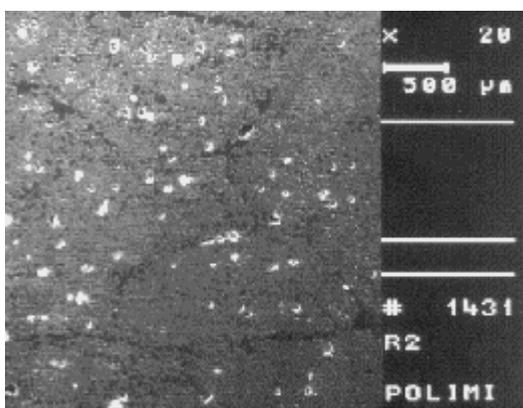


Fig. 3a

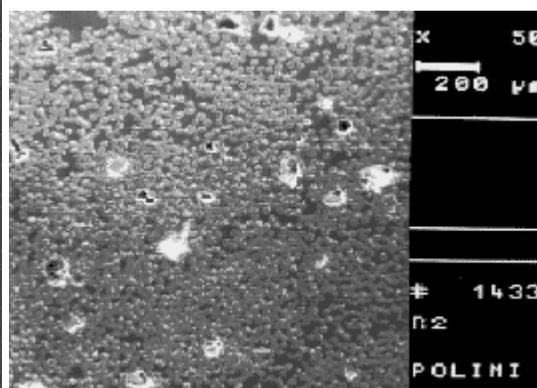


Fig. 3b

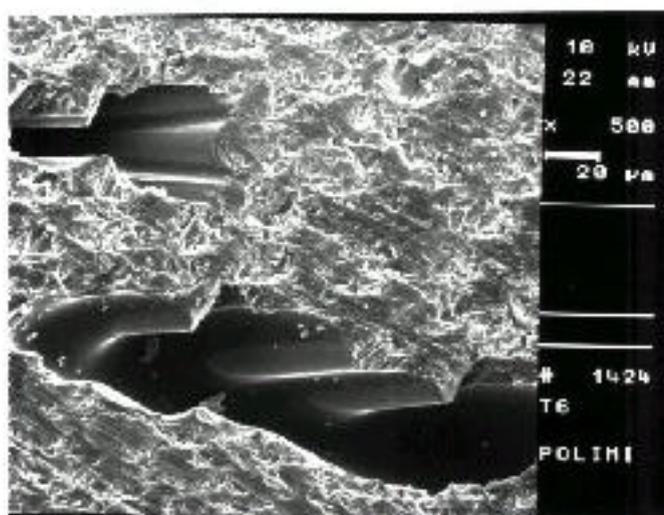


Fig. 3c

Fig. 3 Immagini al microscopio elettronico a scansione (SEM) del materiale con difetti di porosità. 3a-b-c: Ingrandimenti successivi.

La produzione di sezioni spesse è particolarmente critica, a causa della grossa quantità di materiale nella sezione, poiché nel caso di un processo difettoso può condurre alla formazione di fessure durante la reticolazione oppure a porosità diffuse dovute ad un flusso incorretto di resina.

Per le barre esaminate il contenuto di vuoti va da circa 2% a 5% della frazione di volume, misurato secondo test su provini, misura che dà un'informazione locale sulla qualità del materiale.

Sui provini, tagliati dagli stessi campioni, la quantità di vuoti può essere misurato attraverso accurate misure di densità rapportate alla densità teorica del composito calcolato secondo la regola di miscelazione di densità di matrice e fibre. Il contenuto corretto in resina è ottenuto misurando poi il peso della cenere delle fibre dopo pirolisi dei campioni.

## **METODO TERMOGRAFICO**

### **CONSIDERAZIONI GENERALI**

I metodi sopra menzionati (scansione al microscopio e misure di densità) possono essere usati per controllare il contenuto di porosità, ma sono entrambe prove distruttive fatte su provini ottenuti dal taglio dei componenti. Inoltre forniscono solo informazioni locali sulla qualità del materiale, informazioni che potrebbero non essere rappresentative della condizione di tutto il prodotto, e non danno garanzie sulla qualità dell'intero componente in caso di difetti localizzati.

Al contrario, i metodi di controllo non distruttivi che si basano sulla termografia possono fornire informazioni sulle strutture complete. Il punto chiave è allora trovare una procedura sperimentale e di elaborazione dei dati tali da rendere i risultati utilizzabili per il controllo di componenti industriali.

Diversi metodi termici sono già stati utilizzati per il controllo di materiali compositi [1,2,11].

I metodi termici noti sfruttano il fatto che la porosità media della resina è correlato ai parametri termici come la conducibilità apparente [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] e la capacità termica [ $\text{J K}^{-1}\text{m}^{-3}$ ] del materiale. In effetti le proprietà termiche di un strato d'aria molto sottile o di una bolla sono nettamente differenti da quelle della resina [1].

Diverse tecniche termografiche sono state sperimentate, ma con risultati variabili: alcune si basano sulla risposta termica della superficie quando è imposto un flusso di calore, ma una difficoltà è data dallo spessore delle barre, che arrivano a dimensioni di oltre 50 millimetri di diametro.

Un altro metodo, più efficace, si basa sul riscaldamento differenziale di campioni difettosi dovuto all'applicazione di un campo di alta tensione, poiché in corrispondenza dei vuoti si genera un'attività di scariche elettriche locali. Questo fenomeno è normalmente misurato attraverso procedure elettriche, tipicamente misure di scariche parziali, secondo la norma IEC 270.

Una tecnica di controllo ad infrarossi è stata già usata per determinare isolatori difettosi sulle linee elettriche aeree e nelle sottostazioni di trasformazione [7], che mostrano punti caldi sulla superficie. In effetti la presenza di difetti in un componente isolante sotto tensione provoca riscaldamento dell'oggetto in funzione

della gravità dei difetti e della distribuzione del campo elettrico.

### LA TECNICA PROPOSTA

Il metodo proposto qui sfrutta un lieve aumento di temperatura correlato all'attività elettrica, aumento che può essere misurato attraverso una termocamera ad alta sensibilità.

Applicando tensione al componente con elettrodi ad opportuna distanza, dopo un certo tempo (qualche minuto) è possibile misurare il riscaldamento della superficie.

Tale metodo richiede l'applicazione di alta tensione sulle barre, inferiore a quelle di funzionamento e dei test già menzionati, ed è efficace su campioni isolanti di bassa qualità, cioè con più alto contenuto di porosità, ma può essere parimenti usato per le barre più spesse che sono più difficili da riscaldare rapidamente con gli altri metodi.

Registrandone la distribuzione di temperatura con una termocamera e calcolandone i profili, è possibile individuare dei parametri caratteristici, ad esempio l'incremento di temperatura (da 0,5 a °5C) dopo un certo intervallo di tempo, incremento che è funzione della qualità del materiale.

### **PARTE SPERIMENTALE**

Normalmente si può misurare il riscaldamento degli isolatori dovuto a scariche superficiali, specialmente all'aperto in condizioni di bagnato.

In questo lavoro sono state eseguite misurazioni IR in laboratorio, sotto tensione e in condizioni di asciutto, senza attività di scariche superficiali.

Il sistema di acquisizione di immagini termografiche è dato da una termocamera AVIO TVS 2000 MK2:

- lunghezza d'onda 8-12  $\mu\text{m}$
- sensibilità fino a 0.05 °C
- campo di vista (fov: field of view) verticale 10° , orizzontale 15°
- campo di vista istantaneo 2,2 mrad (0,12°)
- pixel 256 orizzontali X 200 verticali

La procedura di base è illustrata nelle Fig. 4 e 5, dove il materiale controllato è sotto tensione tra due elettrodi stretti con un morsetto e l'aumento di temperatura è

registrato dalla termocamera. La termocamera registra la radiazione proveniente dalla superficie di un oggetto e la converte automaticamente in temperatura tramite una curva di taratura interna. La radiazione proveniente da un oggetto è in parte emessa e in parte riflessa dalla superficie [12]:

$$T_{mis} = e \cdot T + r \cdot T_a$$

cioè

$$T_{mis} = e \cdot T + (1 - e) \cdot T_a$$

dove

$T_{mis}$  è la temperatura letta o misurata

$T$  è la temperatura propria dell'oggetto

$T_a$  è la temperatura ambiente

$e$  è l'emissività della superficie

$r$  è la riflettività della superficie

L'analisi termografica è perciò sensibile alla radiazione dovuta alla temperatura ambiente ed in particolare alla presenza di oggetti più caldi in prossimità del campione in esame, che si manifestano come punti a temperatura più alta. Inoltre, se l'ambiente presenta significative variazioni di temperatura, queste influenzano anche la temperatura della barra.

Questi effetti indesiderati devono essere opportunamente considerati per non inficiare la validità delle misure. La temperatura ambiente deve essere controllata e devono essere messi degli schermi per ridurre i disturbi.

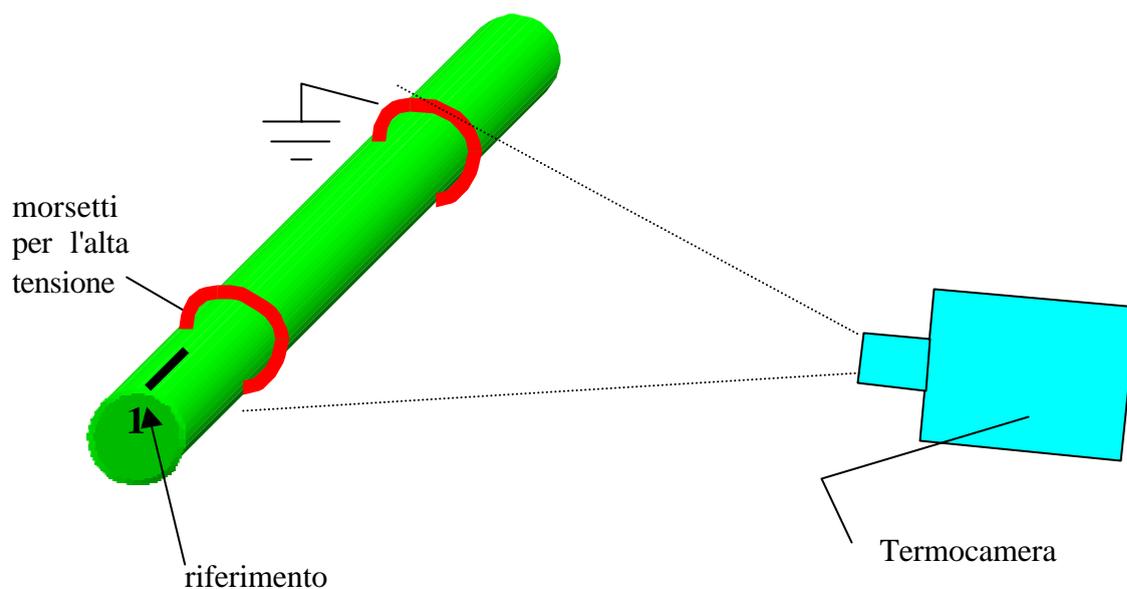


Fig. 4 Disposizione sperimentale

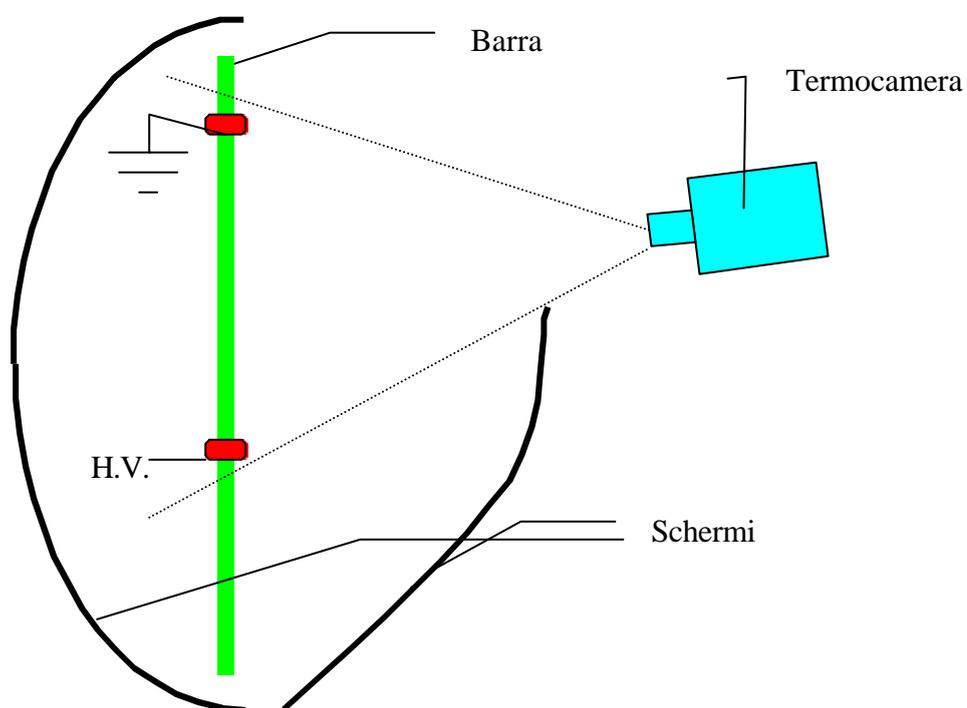


Fig. 5 Disposizione sperimentale, vista dall'alto, e posizione degli schermi di protezione.

Il metodo consiste nell'applicazione di alta tensione (60kV su 300mm cioè 0,2 kV/mm) sulla barra e nella registrazione delle immagini ai fini di un'analisi successiva attraverso un software dedicato.

Si può comunque determinare immediatamente dalla lettura dei dati dello strumento la temperatura della barra e dell'ambiente circostante, attraverso alcuni punti direttamente dall'immagine sia in gradi sia in toni di grigio o a colori. (v. Fig.6).

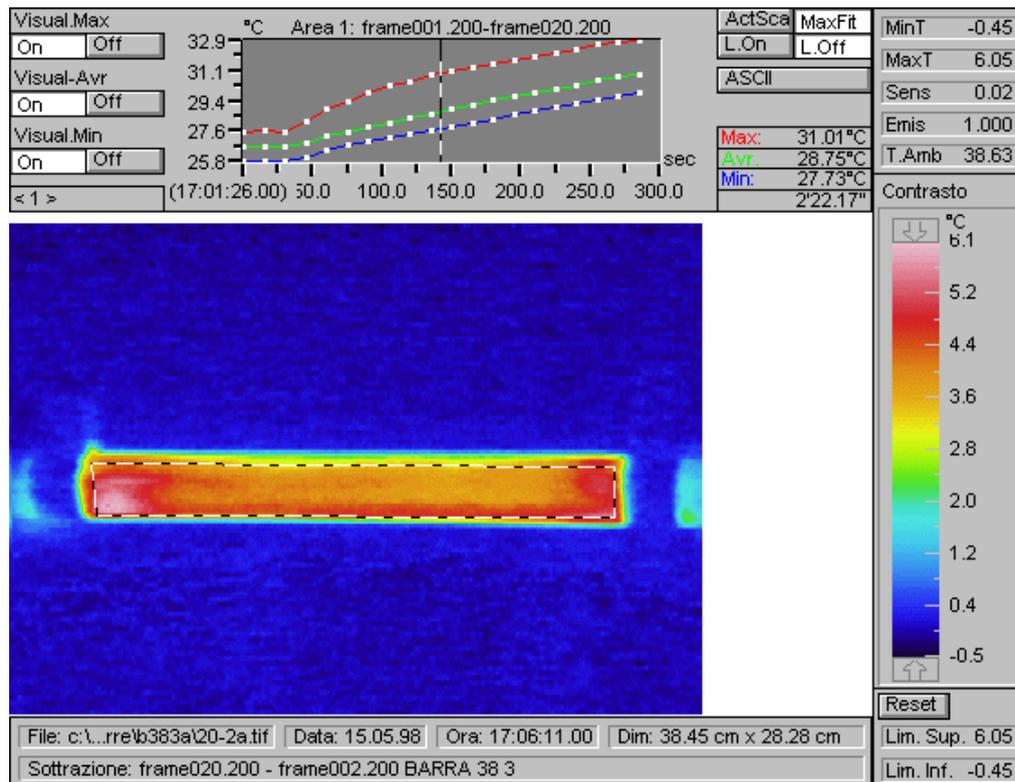


Fig.6 Immagine termografica del riscaldamento di una barra sotto tensione, e dati acquisiti nel tempo. Incremento in gradi rispetto all'istante iniziale.

Come si vede l'incremento massimo di temperatura dopo 5 minuti è di circa 5°C. É possibile poi acquisire i dati registrati, elaborarli, e mostrare l'andamento di temperatura nel tempo (Fig.7).

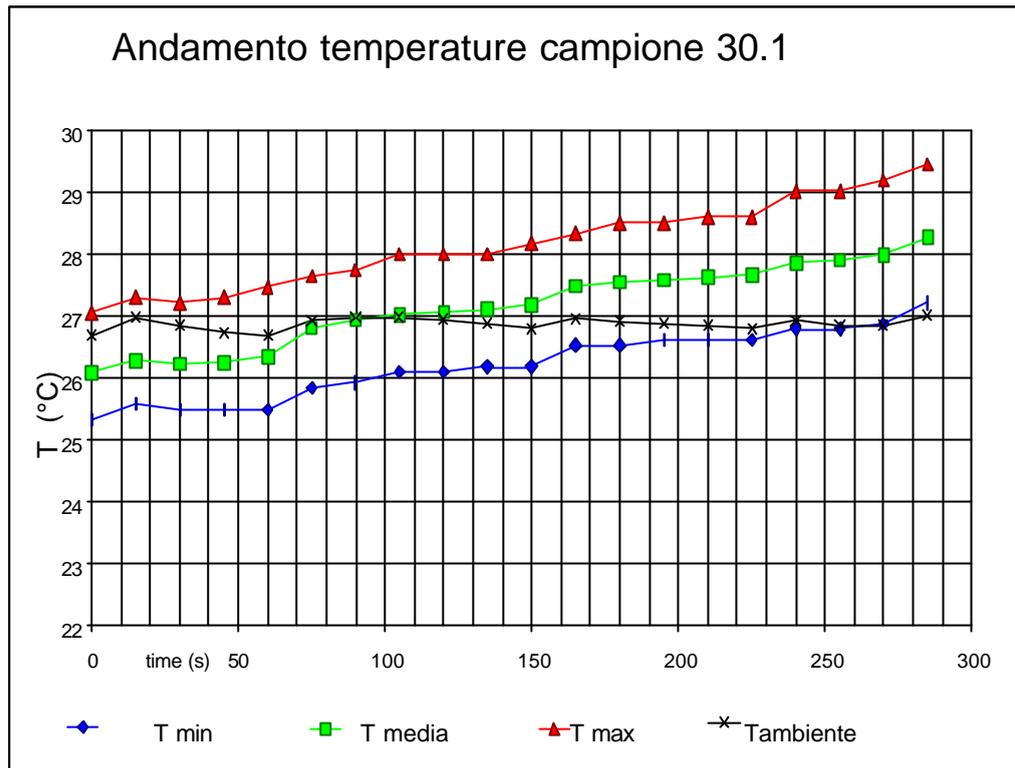


Fig.7 Incremento della temperature sulla barra, andamento quasi lineare.

In Fig. 8, sono esaminate insieme 4 barre nelle stesse condizioni, e cioè con lunghezza 30 cm e una tensione di 60 kV applicata in parallelo; questo sistema riduce il tempo necessario per esaminare grossi quantitativi di produzione.

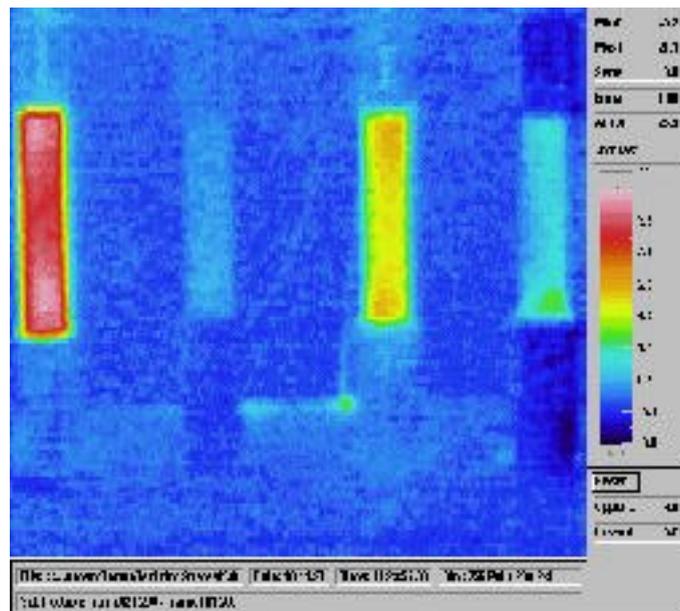


Fig. 8 Immagine termografica di 4 barre sotto alta tensione.

Gli isolatori difettosi con problemi di porosità o microfessura nel centro sono visibilmente più caldi nelle immagini. La presentazione in falsi colori rende questo controllo molto immediato.

Questa analisi può essere applicata alle barre in vetroresina così come agli isolatori completi (Fig.9), ricoperti con gomma siliconica, (v. Fig.10-11) con gli elettrodi applicati alle due estremità.

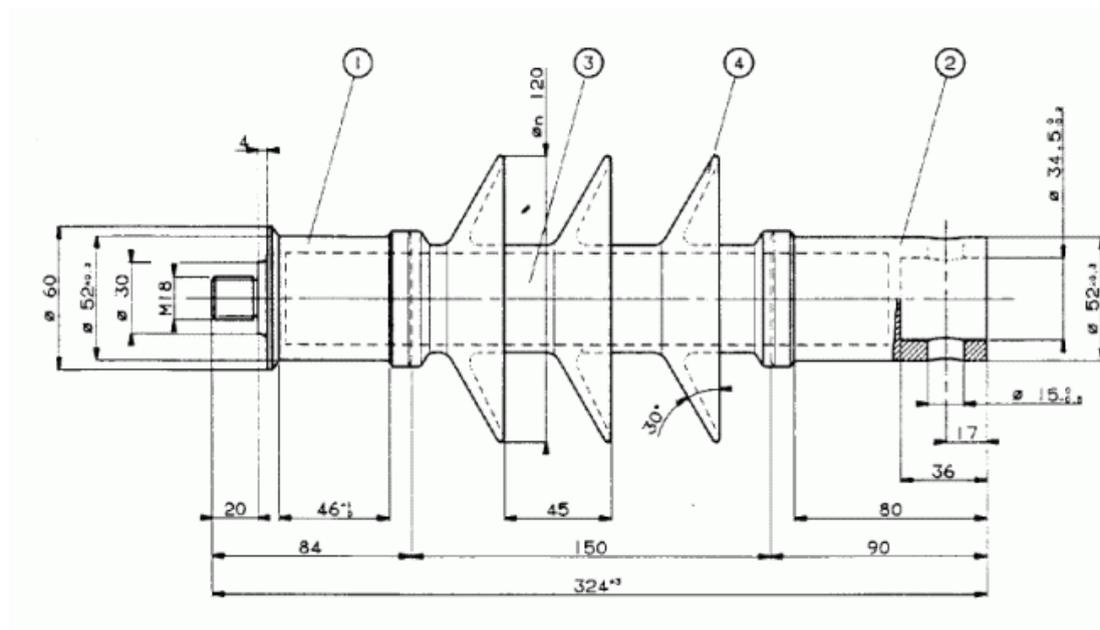


Fig.9 Disegno di progetto dell'isolatore esaminato.

L'effetto di riscaldamento è ancora visibile (Fig.10), sebbene l'osservazione è disturbata o meglio schermata dalle alette di gomma, che comunque non intervengono nel fenomeno studiato.

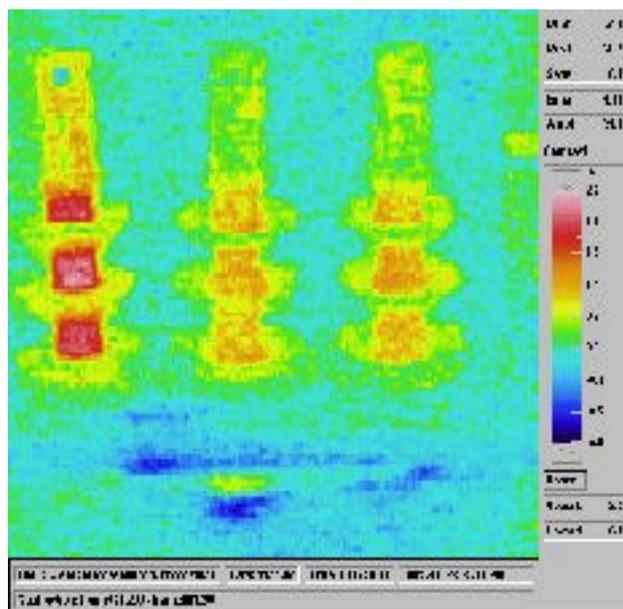


Fig. 10. Immagine termografica di 3 isolatori completi sotto tensione.

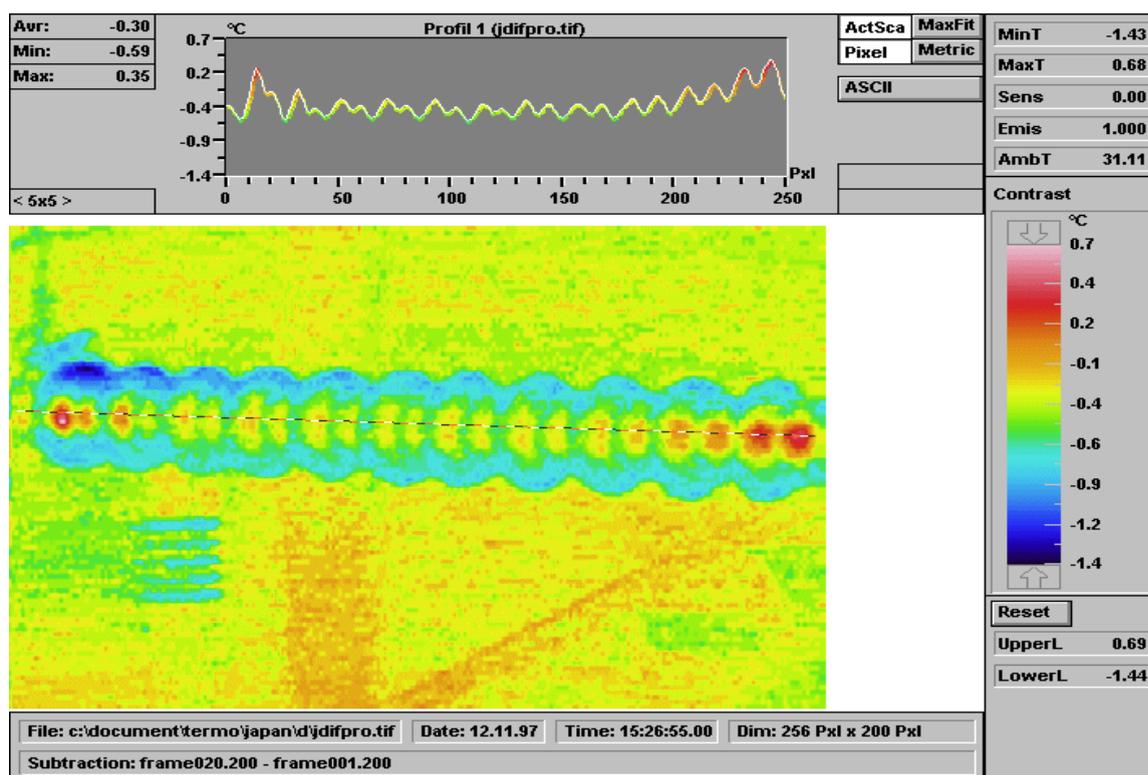


Fig.11. Immagine termografica di un isolatore lungo sotto tensione. In alto è mostrato il profilo di temperatura lungo l'asse.

In caso di isolatori di maggior lunghezza l'analisi termografica è ancora possibile, ma l'aumento di temperatura è più intenso in prossimità degli elettrodi, così come

mostrato in Fig.11. In tal caso la prova può essere eseguita controllando passo passo solo una porzione della barra per volta, facendo muovere gli elettrodi sulla superficie.

L'aumento di temperatura è causato dall'attività elettrica intorno ai vuoti. Il fenomeno presenta un effetto di soglia d'innesco, funzione delle proprietà del materiale, come è stato osservato e mostrato in Fig.12: vi sono disposte equidistanziate 6 barre, di diversa qualità, sotto tensione elettrica, ma dall'immagine si vedono 4 barre sulla destra, mentre sulla sinistra si scorgono a malapena due barre. Queste, a parità di tensione applicata delle altre, possono difficilmente essere viste nell'immagine, mentre un aumento di tensione comporta l'inizio di scariche parziali. Perciò deve essere applicato un gradiente elettrico adeguato, in accordo col campione sotto esame o secondo i requisiti della qualità; inoltre il gradiente elettrico deve essere il più possibile uniforme.

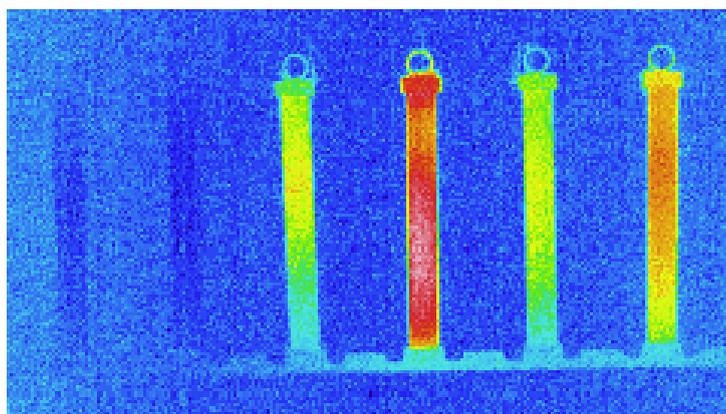


Fig. 12 Immagine termografica di 6 barre sotto tensione.

Infine attraverso dall'elaborazione delle stesse immagini IR si ottengono parametri quantitativi. Nel nostro caso come parametro significativo si considera l'aumento medio di temperatura sulla superficie della barra, misurato dopo circa 3 minuti. Questi parametri sono stati poi correlati ai risultati delle prove dielettriche eseguite sui campioni.

## **RISULTATI**

Si è verificato che la termografia risulta essere un metodo molto efficace per discriminare isolatori e barre in fibra di vetro di diversa qualità. Dall'immagine IR si può vedere chiaramente una differenza tra componenti difettosi e integri.

Per rendere questo metodo applicabile per il controllo della produzione bisogna ottenere un parametro quantitativo. Per questo scopo si è reso necessario l'elaborazione dei dati termografici attraverso le immagini registrate per ottenere un parametro correlato all'aumento di temperatura, e per questo è stato scritto un programma in Matlab.

Dalle immagini termografiche, si può misurare la temperatura massima raggiunta sulla superficie dopo un certo intervallo di tempo. Come parametro significativo per l'aumento di temperatura viene calcolata la pendenza della retta che rappresenta l'aumento di temperatura massima misurata sulla barra nel tempo, mentre viene applicata una tensione elettrica. La procedura per calcolare tale parametro è la seguente:

- selezionare nell'immagine ad infrarossi la superficie del campione
- calcolare sulla superficie selezionata la temperatura massima ad ogni intervallo di tempo
- disegnare la curva della temperatura massima nel tempo
- calcolare la regressione lineare
- calcolare la pendenza di tale retta

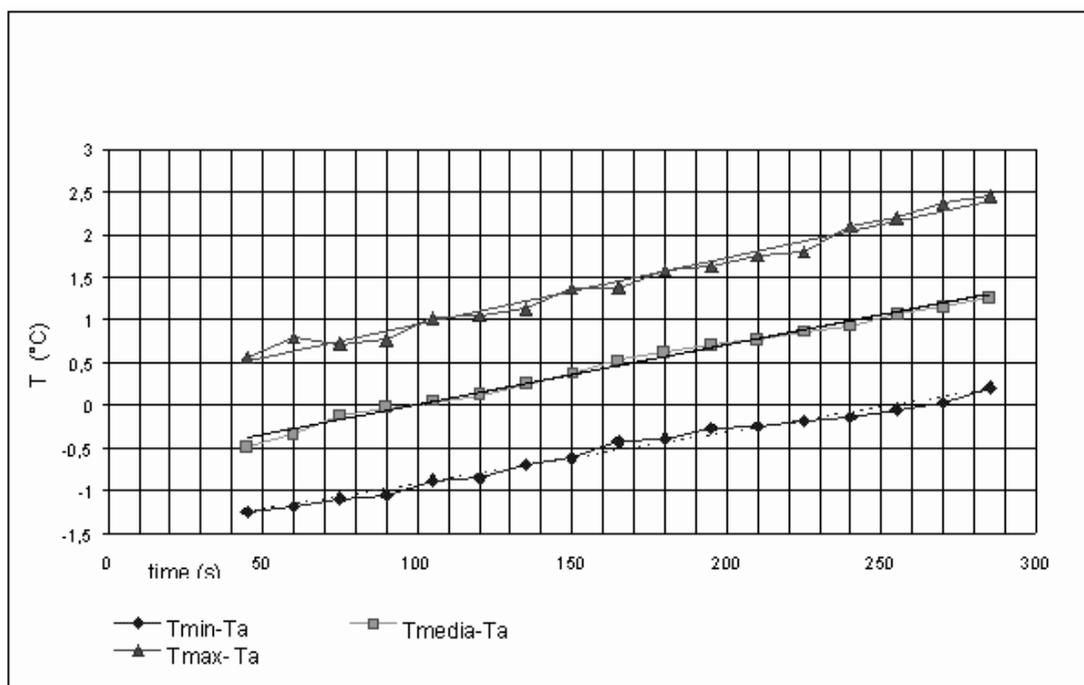


Fig.13 Incremento di temperatura nel tempo e regressione lineare.

Uno dei principali vantaggi di questa procedura e dell'elaborazione delle immagini è quello di ridurre i possibili disturbi ed errori della singole misure.

Analogamente si può considerare l'andamento della temperatura media sulla superficie invece della temperatura massima.

Si è provveduto quindi a realizzare un programma in Matlab che svolgesse automaticamente tutte le operazioni di elaborazione dei dati termografici (v.Fig.14)

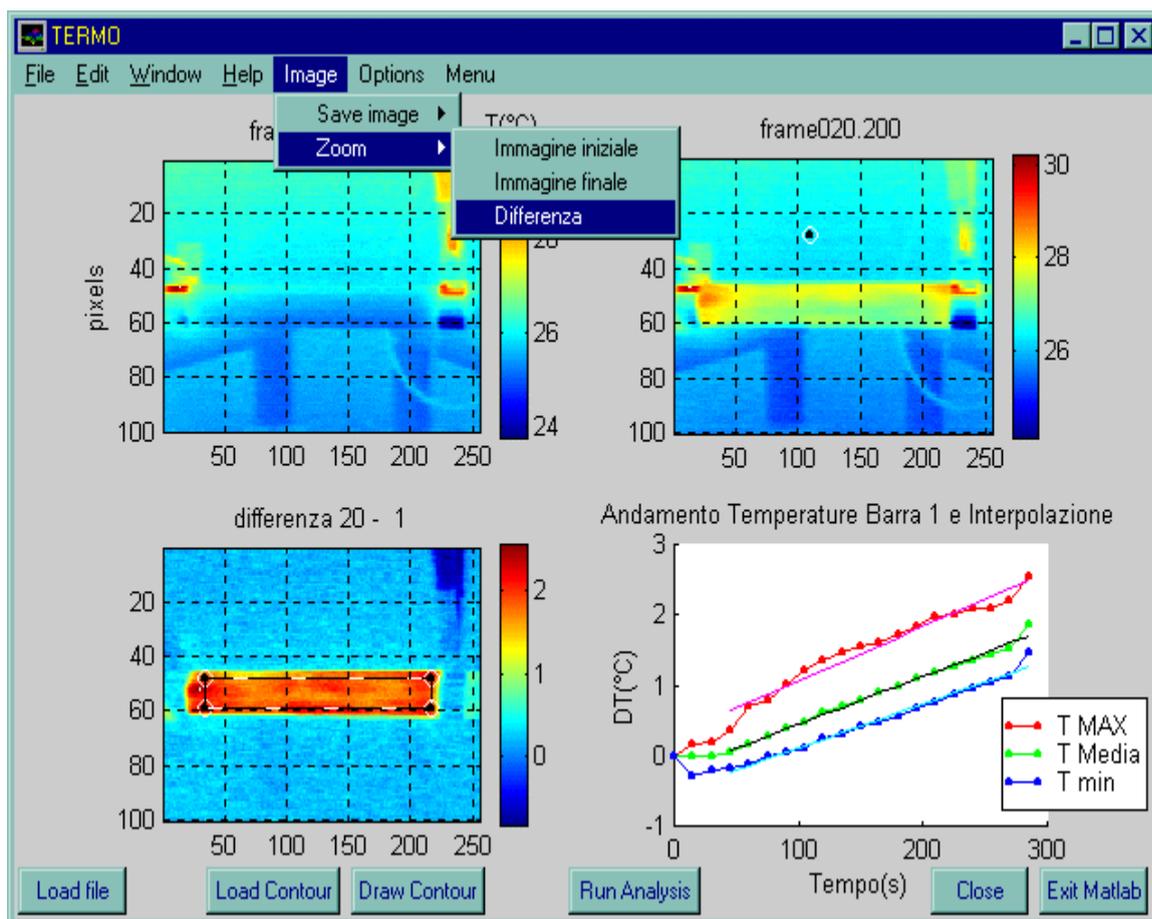


Fig. 14 Finestra del programma di elaborazione automatica. Dall'alto a sinistra in senso orario: (1) immagine termografica all'istante iniziale, (2) alla fine, (3) incremento temperatura, (4) immagine differenza tra (2) e (1).

I parametri ottenuti sono stati correlati ai risultati delle prove dielettriche eseguite successivamente sugli stessi campioni.

Dalle prove dielettriche viene considerato come parametro significativo la tensione di perforazione, utilizzata come riferimento per le barre in vetroresina, in quanto tale proprietà è spesso inclusa nelle specifiche del materiale, ed inoltre in questo caso le barre possono essere tagliate in fette sottili dopo il controllo termografico.

Dal taglio sono stati ottenuti più provini di circa 2 cm di spessore da ciascuna barra, e le misure dielettriche secondo sono state eseguite secondo lo standard IEC 243 [6].

Nel grafico successivo (Fig.15) è mostrata la dispersione dei dati attraverso le barre d'errore assegnate ad ogni punto, rappresentativo dei diversi campioni di vetroresina.

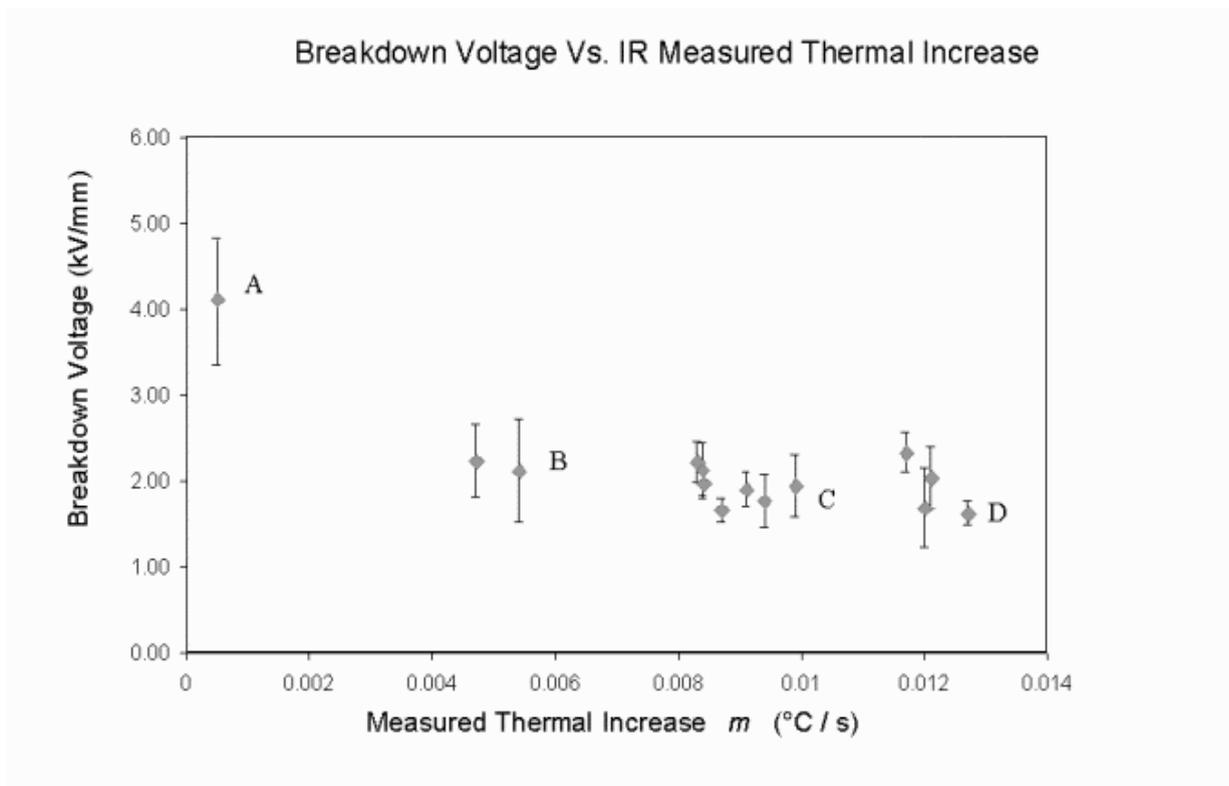


Fig. 15 Correlazione tra le misure termiche e dielettriche: incremento di temperatura vs. tensione elettrica di perforazione.

Si riportano in grafico il valore medio e la varianza della rigidità dielettrica (kV/mm) rispetto all'incremento di temperatura nel tempo  $m$  ( $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ) per le barre.

Si nota che, per la maggior parte delle barre, all'aumento di temperatura generalmente corrisponde una diminuzione del valore medio di rigidità dielettrica. Tale relazione non è lineare.

Per quanto riguarda le misure dielettriche, valgono le stesse considerazioni relative alle misure di porosità, cioè danno solo informazioni puntuali o locali. Dalla Fig.15 si noti inoltre che le misure termografiche riescono a discriminare materiali da alta (A) a bassa (D) qualità: i migliori (A), tensione superiore a 4kV/mm, non manifestano un riscaldamento sensibile.

In ogni modo bisogna notare che il metodo è efficace per materiali di questo tipo con tensioni di perforazione inferiore a 4 kV/mm, sopra la quale la correlazione ottenuta diviene fortemente non lineare e l'aumento della temperatura è molto basso e inferiore a  $0,2$   $^{\circ}\text{C}$ : questo rende la misura molto difficile a causa del rumore termico dell'ambiente.

Per confronto sono riportati anche i risultati di alcune misure alle scariche parziali: in figura 16 è mostrata la correlazione tra l'aumento di temperatura ed il numero misurato di scariche parziali, per campioni di diversa qualità e con tensione applicata fissata.

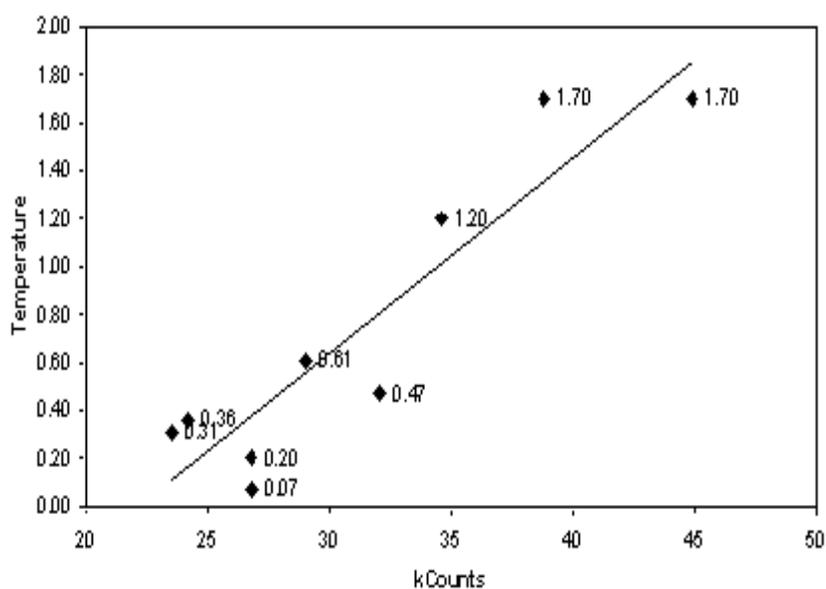


Fig. 16 Aumento di temperatura vs. misure alle scariche parziali.

Anche in questo caso si nota un buon accordo tra dati elettrici e termici [10], a conferma della validità del metodo.

## **CONCLUSIONI**

L'analisi termica non distruttiva basata sulla termografia quantitativa a infrarossi è stata applicata per valutare la qualità di barre cilindriche in fibra di vetro ottenute per pultrusione.

L'esame termografico delle barre e degli isolatori completi, posti sotto tensione elettrica in condizioni controllate, si è dimostrato essere un metodo molto efficace nella verifica delle qualità dielettriche.

Il metodo sperimentale proposto ha il vantaggio essere molto più veloce ed affidabile di altre prove non distruttive (scariche parziali) e può essere adottato per il controllo di produzione. Un programma di elaborazione dei dati di temperatura permette di classificare la qualità dei materiali.

I risultati di queste valutazioni termografiche risultano essere in buon accordo con le misure elettriche.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] X.P.V.Maldague, *Nondestructive Evaluation of Materials by Infrared Thermography*, Springer-Verlag, 1993
- [2] E. Grinzato, P. Bison, C.G.Guida, “**Non Destructive Evaluation of electrical insulators in composite materials by thermal effusivity**”, *Proceedings ECNDT 98*, Copenhagen
- [3] J.F. Pelletier, E. Grinzato, R. Dessì, X. Maldague, “**Shape and uneven heating correction for NDT on cylinders by thermal methods**”, *Eurotherm Seminar n. 50, QIRT 96 Quantitative Infrared Thermography*, Stuttgart (Germany), pp. 263-268, 1996.
- [4] ASMT standard ASTM E 1461-92
- [5] P.G. Bison, E. Grinzato, S. Marinetti and V. Vavilov, “**Non destructive evaluation of plastic materials by means of thermal diffusivity measurements**”, *I MECH E*, City University, London (UK), pp.81-84, April 1994.
- [6] IEC standard 243-1 (First Edition, 1988), “**Methods of Test for Electric Strength of Solid Insulating Materials**”, Part I: Tests at Power Frequencies IEC Publication 60-1 and 60-2.
- [7] C.De Turreil, “**Status of in service diagnostic testing of non ceramic insulators**” *Proc. Int. Symp. Mod. Insul. Tech.* Miami 1997
- [8] H.Boehme, A. Bertazzi, E. Elli, G.G. di Marco, A. Catenacci, “**Overhead transmission lines: design aimed to reduce the permitting time**” *Proc. 22/33/36-07 Cigrè Paris* 1998
- [9] C.G. Guida, A. Catenacci, E. Elli, G. Della Torre, “**Fatigue and Monitoring of polymer insulators**” *Proc. 15-107 Cigrè Paris* 1998
- [10] C.G.Guida, A. Catenacci, A. Russo ”**Thermographic Non Destructive Testing for Electrical insulating composite**” *Proceedings of Advanced Infrared Technology and Applications AITA V°*, Venezia Italy, 29-30 September 1999
- [11] A.Russo, “Sviluppo e applicazione di tecniche termografiche per la caratterizzazione di materiali e componenti” Tesi di Laurea, Politecnico di

Milano, 1996

- [12] F.P.Incropera and D.P.De Witt, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*,  
Wiley International Edition 1990

## APPENDICE

Programma per la simulazione di un profilo di pultrusione rettangolare, scritto in MATLAB

Vengono definite le proprietà dei materiali utilizzati, le dimensioni del profilo e le condizioni iniziali e al contorno, i nodi, quindi viene calcolata la distribuzione di temperatura e del grado di avanzamento della reazione (alfa) alle differenze finite.

```
%il segno di % indica un commento, riga non eseguibile
% definizione proprietà dei materiali
% unità MKS
```

```
testo=['definizione delle proprieta'' dei materiali'];
disp(testo)
```

```
    % frazione volumetrica adimensionale
Vresin=0.507;
Vglass=0.450;
Vfiller=0.043;
V3=[Vresin Vglass Vfiller];
% densita' kg /m3 (H2O: 1kg/dm3==1000kg/m3)
Roresin=1100;
Roglass=2540;
Rofiller=2580;
Ro3=[Roresin Roglass Rofiller];
% conducibilita' termica J / m s K
Condresin=0.169;
Condglass=0.866;
Condfiller=1.967;
Cond3=[Condresin Condglass Condfiller];
% calore specifico J/kg K
% specific heat
Cpresin=1883;
Cpglass=833;
Cpfiller=920;
Cp3=[Cpresin Cpglass Cpfiller];

%densita' media
Ro=Ro3*V3';

% frazione in peso dalla frazione volumetrica
Pesofrac3=(Ro3.*V3)./Ro;
Presin=Pesofrac3(1);
Pglass=Pesofrac3(2);
Pfiller=Pesofrac3(3);
```

```

% proprieta' medie

% calore specifico, media sulla frazione in peso
Cp=Cp3*Pesofrac3';

% conducibilita' composito, reciproci ... media sulla
frazione in volume
Kcomp=1/(V3*(1./Cond3)');

% Diffusivita' Termica -> alfa= k /(Ro Cp)
DiffuTerm=Kcomp/(Ro*Cp); % proprieta' media composito
(resina + fibra + filler)

%-----parametri CINETICA RESINA -----

dHr=300000; %J/kg
% dHr=0; % reazione non esotermica

% R [J/mole K]
% Ad [s-1] costante pre-esponenziale di
decomposizione
% Ed [J] energia di attivazione
R=8.31;
Adperk=6.82e+15;
Edperk=124400;

Adtrig=3.67e+14;
Edtrig=139600;

% concentrazioni iniziali
C0perk=0.005; %
C0trig=0.01;

% -----Definizione del profilo STAMPO -----
% X direzione pultrusione Y altezza Z spessore
Lx=1; % lunghezza in metri == 1 m
Ly=0.01; % SEMIprofondita' o spessore in metri
Lz=0.005 ; % SEMIaltezza in metri == 0.5 cm = 5mm
testox=['Stampo: lunghezza Lx = ',num2str(Lx) , ' in
metri'];
testoy=[' semispessore Ly = ',num2str(Ly) ];
testoz=[' semialtezza Lz = ',num2str(Lz) ];
disp(testox)
disp(testoy)
disp(testoz)

% velocita' nello stampo
Vel=input('immetti la Velocita'' di pultrusione,

```

```

(metri/min) = [0.6] ? ');
if isempty(Vel)==1
    Vel=0.6;
end
Vel=Vel/60 ;          % m/s == 1metro/min
testo=['Vel (m/s) = ', num2str(Vel)];
disp(testo)

% Definizione del numero di nodi :
% X: colonne,
% Y: righe
% Z: 3 dimensione
Nx=input('Numero di nodi in direzione (X) = [100] ? ');
if isempty(Nx)==1
    Nx=100;
end
Ny=input('Numero di nodi in direzione (Y), = [10] ? ');
if isempty(Ny)==1
    Ny=10;
end
Nz=input('Numero di nodi in direzione (Z), = [5] ? ');
if isempty(Nz)==1
    Nz=5;
end

% larghezza intervalli = incrementi
dLx=Lx/(Nx-1);
dLy=Ly/(Ny-1);
dLz=Lz/(Nz-1);
dt=dLx/Vel;      % variazione in x, Vel -> direzione dello
pultrusione

x=[0:dLx:Lx];
y=[0:dLy:Ly];
z=[0:dLz:Lz];

[Xxz,Zxz]=meshgrid(x,z);      %1 piano xz  y=costante
[Xxy,Yxy]=meshgrid(x,y);      %2 piano xy  z=costante
[Zzy,Yzy]=meshgrid(z,y);      %3 piano zy  x=costante

% correggere il numero delle colonne in funzione della
velocita'
% piu' lento-->> piu' colonne

% verifica Stabilita' del metodo:
% Fou= k/(ro*Cp) *deltat/(deltay^2)
% Fou <= 1/2
Fouy=DiffuTerm * dt/(dLy^2);
if Fouy <= 1/2

```

```

        testFouy=strcat('Fouy = ' , num2str(Fouy), ' <=1/2');
        disp(testFouy)
elseif Fouy > 1/2
        testFouy=strcat('Fouy = ' , num2str(Fouy), ' > 1/2
errore! non e'' stabile');
        error(testFouy)
        break
end
% disp('test Fou in Y passato')

% verifica Stabilita' del metodo in direzione Z
Fouz=DiffuTerm * dt/(dLz^2);
if Fouz <= 1/2
        testFouz=strcat('Fouz = ' , num2str(Fouz), ' <=1/2');
        disp(testFouz)
elseif Fouz > 1/2
        testFouz=strcat('Fouz = ' , num2str(Fouz), ' > 1/2
errore! non e'' stabile');
        error(testFouz)
        break
end
% disp('test Fou in Z passato')

% verifica Stabilita' del metodo complessiva
if (Fouy+Fouz) > 1/2
        testFouyz=strcat('Fouy +Fouz = ' , num2str(Fouy+Fouz),
' > 1/2 errore! non e'' stabile');
        error(testFouyz)
        break
end

%creazione delle matrici nulle vuote
TempK=zeros(Ny,Nx,Nz);
TempC=zeros(Ny,Nx,Nz);
alfa=zeros(Ny,Nx,Nz);
dalfadtperk=zeros(Ny,Nx,Nz);
dalfadttrig=zeros(Ny,Nx,Nz);
dalfadt=zeros(Ny,Nx,Nz);
Cperkadox=zeros(Ny,Nx,Nz);
Ctrigonox=zeros(Ny,Nx,Nz);

% 4 condizioni iniziali e al contorno
TempCin=input('Temperatura in ingresso, x=0, (°C) = [40]
? ');
TempCwally0=input('Temperatura di parete laterale, y=0,
(°C) = [140] ? ');
TempCwallz0=input('Temperatura di parete inferiore, z=0,
(°C) = [140] ? ');
if isempty(TempCin)==1

```

```

    TempCin=40;
end
if isempty(TempCwally0)==1
    TempCwally0=140;
end
if isempty(TempCwallz0)==1
    TempCwallz0=140;
end

TempKin=TempCin+273; % Kelvin
TempKwally0=TempCwally0+273; % Kelvin
TempKwallz0=TempCwallz0+273; % Kelvin

TempK=ones(size(TempK))*TempKin;

% Temperatura in parete variabile
Lx1=0.10;
Nx1=round(Nx/(Lx/Lx1));

% T spigolo y=0
for nx=1:Nx1
    TempKspigy0(nx)=TempKin+(TempKwally0-TempKin)/Nx1*nx;
end
TempKspigy0(Nx1+1:Nx)=TempKwally0;

% T superficie parete laterale (y=0) ny=1
for nz=1:Nz
    TempK(1,:,nz)=TempKspigy0(:);
end

% T spigolo z=0
for nx=1:Nx1
    TempKspigz0(nx)=TempKin+(TempKwallz0-TempKin)/Nx1*nx;
end
TempKspigz0(Nx1+1:Nx)=TempKwallz0;

% T superficie parete inferiore (z=0) nz=1
for ny=1:Ny
    TempK(ny,:,1)=TempKspigz0(:);
end
% media per lo spigolo:
TempK(1,:,1)=(TempKspigz0+TempKspigy0)/2;

% richiama lo script per i grafici
graficiTin1 % con subplot

% dati e proprieta' e costanti
% come riportati nei file di cinetica, FILE prop3.m
for nz=1:Nz ;

```

```

for ny=1:Ny ;
    Cperkadox(ny,1,nz)=C0perk;
    Ctrigonox(ny,1,nz)=C0trig;
end % ciclo for ny
end % ciclo for nz
%-----
coeff1=exp(23);
% (,1)=perk
coeff(1,1)=coeff1;
coeff(2,1)=65000;
coeff(3,1)=1.1;
% (,2)=trig
coeff(1,2)=coeff1;
coeff(2,2)=65000;
coeff(3,2)=1.1;
%-----
alfamax(1)=0.9;
alfamax(2)=0.95;
alfad=alfamax(1)*0.9;

%-----inizio calcolo -----
% inizio con condizioni iniziali e al contorno
% step1
% calcolo dalfadt(x,y)
nx=1;
for nz=1:Nz;
for ny=1:Ny;
    dalfadtperk(ny,nx,nz)=
2*coeff(1,1)*exp(coeff(2,1)/(R*TempK(ny,nx,nz)))*
(C0perk-Cperkadox(ny,nx,nz))*(1-alfa(ny,nx,nz))*
((1-alfa(ny,nx,nz)/alfamax(1))^coeff(3,1));

dalfadttrig(ny,nx,nz)=
2*coeff(1,2)*exp(-coeff(2,2)/(R*TempK(ny,nx,nz)))*
(C0trig-Ctrigonox(ny,nx,nz))*(1-alfa(ny,nx,nz))*
((1-alfa(ny,nx,nz)/alfamax(2))^coeff(3,2));
    dalfadt(ny,nx,nz)=
dalfadttrig(ny,nx,nz)+dalfadtperk(ny,nx,nz);
end
end

%----- iterazione step2 e successivi -----
% calcolo T(x+dx,y)
for nx=2:Nx;

    % Temperatura
    % nodi conduzione
    for nz=2:(Nz-1)
        for ny=2:(Ny-1)

```

```

        TempK(ny,nx,nz)= TempK(ny,nx-1,nz) +
dalfadt(ny,nx-1,nz)*dHr*Presin/Cp*dt +
Fouy*(TempK(ny-1,nx-1,nz)- 2*TempK(ny,nx-
1,nz)+TempK(ny+1,nx-1,nz)) +
Fouz*(TempK(ny,nx-1,nz-1)- 2*TempK(ny,nx-
1,nz)+TempK(ny,nx-1,nz+1));
    end
    end

    % nodi spigolo centrale adiabatico
    ny=Ny;
    nz=Nz;
    TempK(ny,nx,nz)=
TempK(ny,nx-1,nz) + dalfadt(ny,nx-1,nz)*dHr*Presin/Cp*dt
+ Fouy*(TempK(ny-1,nx-1,nz)-TempK(ny,nx-1,nz))
+ Fouz*(TempK(ny,nx-1,nz-1)-TempK(ny,nx-1,nz));

    % nodi piano centrale verticale y=Ly
    ny=Ny;
    for nz=2:(Nz-1)
        TempK(ny,nx,nz)= TempK(ny,nx-1,nz) + dalfadt(ny,nx-
1,nz)*dHr*Presin/Cp*dt +
Fouy*(TempK(ny-1,nx-1,nz)-TempK(ny,nx-1,nz)) +
Fouz*(TempK(ny,nx-1,nz-1)-2*TempK(ny,nx-
1,nz)+TempK(ny,nx-1,nz+1));
    end

    % nodi piano centrale orizzontale z=Lz
    nz=Nz;
    for ny=2:(Ny-1)
        TempK(ny,nx,nz)= TempK(ny,nx-1,nz) + dalfadt(ny,nx-
1,nz)*dHr*Presin/Cp*dt
+ Fouy*(TempK(ny-1,nx-1,nz)-2*TempK(ny,nx-
1,nz)+TempK(ny+1,nx-1,nz))
+ Fouz*(TempK(ny,nx-1,nz-1)-TempK(ny,nx-1,nz));
    end

% dC/dt=kC
    for nz=1:Nz ;
        for ny=1:Ny ;

            % test Cperk > 0
            % if Cperkadox(ny,nx-1,nz) > 1/Nav
            if Cperkadox(ny,nx-1,nz) > eps
                Cperkadox(ny,nx,nz)= Cperkadox(ny,nx-1,nz)*exp(
-(Karrhen(Adperk,Edperk,1/2*(TempK(ny,nx,nz)+TempK(ny,nx-
1,nz))) ) * dt );
            else
                Cperkadox(ny,nx:Nx,nz)=0;
            end
        end
    end

```

```

end
% test Ctrigon > 0
if Ctrigonox(ny,nx-1,nz) > eps
    Ctrigonox(ny,nx,nz)= Ctrigonox(ny,nx-1,nz)*exp(
-(Karrhen(Adtrig,Edtrig,1/2*(TempK(ny,nx,nz)+TempK(ny,nx-
1,nz))) ) * dt );
else
    Ctrigonox(ny,nx:Nx,nz)=0;
end

end % ciclo for ny
end % ciclo for nz

% alfa e dalfadt
for nz=1:Nz;
for ny=1:Ny;

    alfa(ny,nx,nz)=alfa(ny,nx-1,nz) + dalfadt(ny,nx-
1,nz)*dt;
    % test
    if alfa(ny,nx,nz) >= alfamax(1)
        dalfadtperk(ny,nx,nz)=0;
    else
        dalfadtperk(ny,nx,nz)=2*coeff(1,1)*exp(-
coeff(2,1)/(R*TempK(ny,nx,nz)))*(C0perk-
Cperkadox(ny,nx,nz))*(1-alfa(ny,nx,nz))*((1-
alfa(ny,nx,nz)/alfamax(1))^coeff(3,1));
    end
    % test
    if alfa(ny,nx,nz) >= alfamax(2)
        dalfadttrig(ny,nx,nz)=0;
    else
        dalfadttrig(ny,nx,nz)=2*coeff(1,2)*exp(-
coeff(2,2)/(R*TempK(ny,nx,nz)))*(C0trig-
Ctrigonox(ny,nx,nz))*(1-alfa(ny,nx,nz))*((1-
alfa(ny,nx,nz)/alfamax(2))^coeff(3,2));
    end
    dalfadt(ny,nx,nz)=dalfadttrig(ny,nx,nz) +
dalfadtperk(ny,nx,nz);

end % ciclo for ny
end % ciclo for nz

end % ciclo for nx=2:Nx;

%-----
TempC=TempK-273;

% -----

```

```

% richiama la routine per grafici alfa e temperatura
graficialfa
graficiTout
graficiToutsurf1

%-----
% altri grafici

% time
figure
imagesc((1:Nx)/(Nx*Vel),1:Ny,TempC,[20 200])
title('Temperature (°C)')

colormap(mappatemp256);
colorbarT;

% set(gca,'DataAspectRatio',[1 1 1],
'PlotBoxAspectRatio',[1 1 1]);
set(gca,'DataAspectRatioMode','auto','PlotBoxAspectRatio'
,[100 10 1])
set(gcf,'Color','white')
set (gca, 'YTick',[1 10 20])
set (gca, 'YTickLabel',{'5','Y (mm)', '0'})

% testoNodi=strcat('n. nodi X = ', num2str(Nx) , ', n.
nodi Y = ', num2str(Ny));
xlabel({'time (s)', '', testoVel, testoTemp})

figure
set(gcf,'Color','white')
plot(TempC(Ny,:), '-.r')
hold on
grid on
plot(TempC(1,:), '--b')
title('Temperatura (C)');
set(gcf,'name', 'Temp')
xlabel('posizione')
ylabel('Temperatura (C)')
legend('Tcenter', 'Twall')

figure
set(gcf,'Color','white')
plot(alfa(Ny,:), '.b')
title('alfa al centro dello stampo');
set(gcf,'name', 'alfa')
xlabel('posizione ')
ylabel('alfa')

figure

```

```

set(gcf,'Color','white')
plot(Cperkadox(Ny,:), '--g')
hold on
plot(Ctrigonox(Ny,:), '-.b')
title('[C] iniziatori al centro dello stampo');
set(gcf,'name', 'iniziatori')
legend('[C] perkadox','[C] trigonox')
xlabel('posizione ')
ylabel('[C] iniziatori / 100 g resina')

figure
set(gcf,'Color','white')
plot(dalfadtperk(Ny,:), '--g')
hold on
plot(dalfadttrig(Ny,:), '-.b', 'Marker', '.', 'MarkerSize', 2)
plot(dalfadt(Ny,:), 'ro', 'Marker', 'o', 'MarkerSize', 2 )
title('dalfadt al centro dello stampo');
legend('dalfadtperk', 'dalfadttrig', 'dalfadt')
xlabel('posizione ')
grid on

AA=diff(Cperkadox(Ny,:));
BB=diff(Ctrigonox(Ny,:));

figure
set(gcf,'Color','white')
title('d[C] iniziatori al centro dello stampo');
plot(AA, '--g')
hold on
plot(BB, '-.b')
legend('dCperkadox', 'dCtrigonox')

% end of file

```