

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria dei Processi Industriali

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria dei Materiali

Dipartimento di Chimica, Materiali ed Ingegneria Chimica

“Giulio Natta”



MATERIALI POLIMERICI AUTORIPARANTI PER APPLICAZIONI COME RIVESTIMENTI E ADESIVI

Relatore: Prof.ssa Marinella Levi

Correlatore: Dott.ssa Barbara Di Credico

Tesi di Laurea Specialistica di:

Francesco FORTI

Matr. 755837

Anno Accademico 2011-2012

INDICE

INDICE DELLE FIGURE	III
INDICE DELLE TABELLE	IX
INDICE DEGLI SCHEMI	X
ABSTRACT	XI
CAP. 1 STATO DELL'ARTE	1
1.1 GLI SMART MATERIALS	1
1.2 MATERIALI SMART A RISPOSTA NON CROMATICA	6
1.2.1 MECCANISMO DI HEALING	6
1.2.2 HEALING DA SIMOLO MECCANICO	9
1.2.3 MICROINCAPSULAZIONE	11
1.3 MATERIALI SMART A RISPOSTA CROMATICA	26
1.4 MATERIALI SMART	30
CAP. 2 MATERIALI E METODI	37
2.1 MATERIALI	37
2.1.1 MICROCAPSULE PER SELF-HEALING	37
2.1.2 MATRICE TERMOINDURENTE PER MATERIALI SELF-HEALING	48
2.1.3 PREPARAZIONE DEL COMPOSITO PER MATERIALI SELF-HEALING	54
2.1.4 MICROCAPSULE PER MATERIALI SMART A RISPOSTA CROMATICA	56
2.1.5 MATRICE ACRILICA PER MATERIALI A RISPOSTA CROMATICA	59
2.1.6 ADESIVO	60
2.1.7 MATERIALE RISPONDENTE A UNO STIMOLO TERMICO (DIELS-ALDER)	62
2.2 METODI DI CARATTERIZZAZIONE	67
2.2.1 ANALISI TERMICHE	67
2.2.2 SPETTROSCOPIA IR	68
2.2.3 SEM E MICROSCOPIA OTTICA	70
2.2.4 ANALISI UV-VIS	72
2.2.5 PROVE MECCANICHE DI COMPRESSIONE	73
2.2.6 ANALISI DMA	75
2.2.7 BROMOGRAFO	77
2.2.8 REOLOGIA	78

2.2.9 PROVE DI FRATTURA	79
2.2.10 PROVE DI ADESIONE	86
CAP. 3 RISULTATI E DISCUSSIONE	88
3.1 MATERIALI SMART SELF-HEALING A RISPOSTA NON CROMATICA (STIMOLO MECCANICO)	88
3.1.1 SINTESI DELLE MICROCAPSULE PER SELF-HEALING	88
3.1.2 MATRICE TERMOINDURENTE	112
3.1.3 MATERIALE COMPOSITO PER HEALING	113
3.2 MATERIALI SMART A RISPOSTA CROMATICA (STIMOLO MECCANICO)	122
3.2.1 SINTESI DELLE MICROCAPSULE CON COLORANTE	122
3.2.2 MATERIALE COMPOSITO SMART A RISPOSTA CROMATICA (STIMOLO MECCANICO)	129
3.3 ADESIVO SMART CON PROPRIETÀ SELF-HEALING A RISPOSTA NON CROMATICA (STIMOLO MECCANICO)	131
3.3.1 PROVE DI COMPRESSIONE MECCANICA	131
3.3.2 PROVE DI FRATTURA DOUBLE CANTILEVER BEAM (DCB)	133
3.3.3 CARATTERIZZAZIONE ADESIVO PER SELF-HEALING	137
3.4 MATERIALI SMART SELF-HEALING A RISPOSTA NON CROMATICA (STIMOLO TERMICO)	140
3.4.1 SINTESI DELL'ADESIVO SMART TRIFURANO-MALEIMMIDE	140
3.4.2 SINTESI DELL'ADESIVO SMART TRIFURANO/DIFURANO-MALEIMMIDE	143
CAP. 4 CONCLUSIONI	146
RINGRAZIAMENTI	148
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	149

INDICE DELLE FIGURE

CAP. 1

Figura 1.1	Schema del funzionamento di uno smart material.	1
Figura 1.2	Materiali aventi caratteristiche <i>smart</i> .	1
Figura 1.3	Sistemi naturali utilizzati come ispirazione nei nuovi materiali biomimetici: a) foglie di loto; b) corno di rinoceronte; c) piede del geco.	3
Figura 1.4	Sistemi di <i>healing</i> che rispondono a uno stimolo meccanico.	9
Figura 1.5	Meccanismi di rilascio della sostanza incapsulata.	11
Figura 1.6	Propagazione di una cricca e sua riparazione tramite agente di <i>healing</i> incapsulato e catalizzatore disperso nella matrice.	13
Figura 1.7	Propagazione di una cricca e sua riparazione tramite agente di <i>healing</i> incapsulato senza l'utilizzo di un catalizzatore.	14
Figura 1.8	Schematizzazione della propagazione della cricca all'interfaccia matrice/microcapsula.	15
Figura 1.9	Diametro delle microcapsule in funzione degli <i>rpm</i> .	15
Figura 1.10	a) schema di reazione per la microincapsulazione utilizzando la polimerizzazione interfacciale; b) diagramma schematico della formazione dello <i>shell</i> della capsula tramite agitazione meccanica.	19
Figura 1.11	Immagini SEM di microcapsule di PU e relativo <i>shell</i> , sintetizzate a due differenti velocità di agitazione.	20
Figura 1.12	Morfologia delle microcapsule. a) forma sferica delle microcapsule, b) immagine ingrandita che mostra la superficie liscia esterna, c) profilo della parete.	20
Figura 1.13	Forza di compressione normalizzata con quella a $\varepsilon=0,1$ per microcapsule con differenti rapporti h/r .	23
Figura 1.14	Confronto dei dati ricavati con analisi FEM per due rapporti h/r (linea continua) con quelli calcolati utilizzando l'equazione 1.2 (linea tratteggiata) e l'equazione 1.3 (linea a punti e tratteggiata).	23
Figura 1.15	Curve di forza normalizzata in funzione della deformazione, al variare della dimensione delle capsule: a) Rottura per compressione e b) ingrandimento fino a $\varepsilon = 0,1$.	25
Figura 1.16	a) Valori stimati di h/r (\diamond) e $E \cdot h$ (\square) per ogni prova di compressione; la linea continua descrive il rapporto h/r teorico per uno spessore di parete medio di $0,2 \mu\text{m}$. b) Spessori di parete h stimati (\diamond) per ogni capsula, usando i profili di compressione, da cui calcolare E (\square).	26
Figura 1.17	Immagini ottiche del <i>film</i> di copolimero: non danneggiato (A-1), danneggiato meccanicamente (A-2), dopo l'esposizione alla radiazione visibile o alla temperatura (A-3) e dopo l'esposizione ai vapori acidi (A-4).	27
Figura 1.18	Forza in funzione dello spostamento per il <i>film</i> di copolimero: prima del danneggiamento (a), dopo il danneggiamento (a') e dopo la riparazione (a'') tramite esposizione alla radiazione visibile (A), alla temperatura (B) e all'ambiente acido (C).	28
Figura 1.19	Materiale <i>smart</i> a risposta cromatica ottenuto da PMA con inserimento di molecole di spiropirano. Lo schema sintetico illustra la conversione della molecola spiropiranica SP a merocianina MC mediante l'applicazione di una forza F; il processo inverso avviene per irraggiamento con luce visibile.	28

Figura 1.20	Immagine delle microcapsule (A) contenenti COT e (B) delle microcapsule rotte in presenza del catalizzatore di Grubbs-Love.	29
Figura 1.21	Immagine del materiale composito PAA contenente il 15% di microcapsule con COT e 1,5% di catalizzatore di Grubbs-Love, due minuti dopo l'esecuzione dell'intaglio.	29
Figura 1.22	Efficienza di riparazione del materiale termoindurente. A) prove a frattura del campione vergine e riparato; B) campione prima del trattamento termico; C) campione dopo il trattamento termico; D) Immagine SEM della superficie del campione riparato; E) immagine (D) ingrandita.	31
Figura 1.23	A sinistra è riportato uno schema della geometria del campione DCDC. Le linee tratteggiate rappresentano la localizzazione della pre-cricca e l'estensione della stessa durante la prova. A) campione vergine, con foro e precricca; B) campione dopo la prima frattura; C) campione dopo il primo trattamento di riparazione; D) campione dopo la seconda frattura.	32
Figura 1.24	Andamento sforzo-lunghezza della cricca normalizzata, per cinque cicli frattura-riparazione. Trattamento termico: 10 ore a 85 °C applicando una pressione, 3 ore a 95 °C senza applicazione di pressione.	33
Figura 1.25	Andamento sforzo-lunghezza della cricca normalizzata, per cinque cicli frattura-riparazione per il provino 2.	34
Figura 1.26	Spettro FTIR di (A) DGFA + DPMBMI e (B) DGFA + DPMBMI trattato a 66 °C per 24 ore.	35
CAP. 2		
Figura 2.1	Schema della sintesi delle microcapsule in una emulsione fase organica/acqua.	37
Figura 2.2	Microcapsule ottenute dalla sintesi.	37
Figura 2.3	Struttura chimica della dietiletriammina (DETA) e della trietilentetrammina (TETA).	40
Figura 2.4	Struttura chimica dell'IPDI.	43
Figura 2.5	Struttura chimica dell'isocianato-silano.	44
Figura 2.6	<i>Impeller</i> a sei vie di tipo Rushton utilizzato per la sintesi delle microcapsule nell'emulsione acqua/fase organica.	44
Figura 2.7	Schematizzazione della reazione di microincapsulazione per l'ottenimento di microcapsule di PU.	45
Figura 2.8	Schematizzazione della reazione di microincapsulazione per l'ottenimento di microcapsule di PU/UF.	46
Figura 2.9	Schematizzazione della reazione di microincapsulazione per l'ottenimento di microcapsule di PUrea.	47
Figura 2.10	Struttura chimica della DETA.	52
Figura 2.11	Struttura chimica della TETA.	53
Figura 2.12	Struttura chimica della Jeffammina D400.	53
Figura 2.13	Struttura chimica dell'olio di girasole.	57
Figura 2.14	Spettro di assorbimento dell'isomero SP (blu) e MC (rosso).	58
Figura 2.15	Schematizzazione della reazione di microincapsulazione per l'ottenimento di microcapsule di PU (poliurea) con shell anti-UV.	59
Figura 2.16	Struttura chimica di DGGO.	60
Figura 2.17	Struttura chimica della TETA.	60
Figura 2.18	Struttura chimica di DGGO.	62
Figura 2.19	Struttura chimica di DGEBA.	62
Figura 2.20	Struttura chimica di FA.	62

Figura 2.21	Struttura chimica di BISM.	62
Figura 2.22	Grafico che illustra un esempio di analisi termogravimetrica di diversi campioni polimerici.	68
Figura 2.23	Strumento ZEISS EVO® 50 EP utilizzato per l'acquisizione di immagini SEM.	70
Figura 2.24	Strumento Olympus BX-60 utilizzato per l'acquisizione di immagini al microscopio ottico.	71
Figura 2.25	Strumento <i>TA Instruments Rheometer Series RSA III</i> utilizzato per le prove di compressione sulle singole microcapsule.	73
Figura 2.26	Piatti paralleli montati su motore e trasduttore.	74
Figura 2.27	Cella di carico GS0-10 della <i>Transducer Techniques</i> .	74
Figura 2.28	Strumento <i>Spider 8</i> della <i>HBM</i> .	74
Figura 2.29	Schema dello strumento per analisi dinamico meccanica.	76
Figura 2.30	Esempio di grafico che è possibile ottenere con una analisi dinamico-meccanica.	77
Figura 2.31	Strumento DMA /SDTA 861e della <i>Mettler Toledo</i> .	77
Figura 2.32	Bromografo MF 1030 della Nuova Delta Elettronica.	78
Figura 2.33	Schema delle due tipologie di misura.	78
Figura 2.34	Strumento <i>Rheometrics DSR200</i> .	79
Figura 2.35	Modi possibili di configurazione dei carichi.	80
Figura 2.36	Schema provino DCB MODO I.	80
Figura 2.37	Determinazione della curva di resistenza del materiale: dalla curva carico - spostamento (a), nota la lunghezza di cricca per determinati punti dopo l'innesco della cricca, è possibile calcolare il tasso di rilascio critico di energia G.	82
Figura 2.38	Configurazione del carico in modo I sul provino DCB.	82
Figura 2.39	Schema provino DCB MODO II.	83
Figura 2.40	Strumentazione per test ELS inverso.	84
Figura 2.41	Grafico dei valori forniti dal test ELS inverso.	84
Figura 2.42	Schema provino DCB in bulk per valutazione <i>self-healing</i> .	85
Figura 2.43	Fotografia dei provini utilizzati per la prova a trazione dell'adesivo in bulk.	85
Figura 2.44	Comportamento meccanico ideale del provino prima e dopo il processo di <i>healing</i> .	86
Figura 2.45	Dinamometro BT-FR010TH.A50 della <i>Zwick/Roell</i> .	87
Figura 2.46	Schema provino per prove di adesione.	87
CAP. 3		
Figura 3.1	Immagine al MO di microcapsule di PU con IPDI.	88
Figura 3.2	Immagine al MO di microcapsule di PU/PUF.	89
Figura 3.3	Immagine al MO di microcapsule di PUrea.	89
Figura 3.4	Immagine al MO di microcapsule di PU con isocianato-silano.	90
Figura 3.5	Immagine SEM di microcapsule di PU con IPDI.	91
Figura 3.6	Immagine SEM con sezione della parete di una microcapsula di PU con IPDI.	91
Figura 3.7	Immagine SEM di microcapsule di PU/PUF con IPDI.	92
Figura 3.8	Immagine SEM con sezione della parete di una microcapsula di PU/PUF con IPDI.	92
Figura 3.9	Immagine SEM di microcapsule di PUurea con IPDI.	93

Figura 3.10	Immagine SEM con sezione della parete di una microcapsula di PUrea con IPDI.	93
Figura 3.11	Spettro IR delle microcapsule PU, contenenti IPDI.	94
Figura 3.12	Spettro IR delle microcapsule PU/PUF, contenenti IPDI.	95
Figura 3.13	Spettro IR delle microcapsule di PUrea, contenenti IPDI.	96
Figura 3.14	Spettro IR delle microcapsule di PU, contenenti isocianato-silano.	96
Figura 3.15	DSC microcapsule PU con IPDI.	97
Figura 3.16	TGA microcapsule PU con IPDI.	97
Figura 3.17	DSC microcapsule PU/PUF con IPDI.	98
Figura 3.18	TGA microcapsule PU/PUF con IPDI.	99
Figura 3.19	DSC microcapsule PUrea con IPDI.	99
Figura 3.20	TGA microcapsule PUrea con IPDI.	100
Figura 3.21	DSC microcapsule PU con isocianato-silano.	100
Figura 3.22	TGA microcapsule PU con IPTS.	101
Figura 3.23	Andamento della forza di compressione agente sulla capsula in funzione dello spostamento relativo.	104
Figura 3.24	Ingrandimento del grafico di Figura 3.23 per mostrare meglio il comportamento a rottura della microcapsula.	105
Figura 3.25	Andamento delle forze normalizzate rispetto al diametro delle microcapsule, in funzione dello spostamento relativo.	105
Figura 3.26	Andamento della forza di compressione agente sulla capsula rispetto allo spostamento relativo.	106
Figura 3.27	Ingrandimento del grafico di Figura 3.26 per mostrare meglio il comportamento nella zona elastica fino a rottura della microcapsula.	107
Figura 3.28	Andamento delle forze normalizzate rispetto al diametro delle microcapsule, in funzione dello spostamento relativo.	107
Figura 3.29	Andamento della forza di compressione agente sulla capsula rispetto allo spostamento relativo.	108
Figura 3.30	Ingrandimento del grafico di Figura 3.29 per mostrare meglio il comportamento nella zona elastica fino a rottura della microcapsula.	108
Figura 3.31	Andamento delle forze normalizzate rispetto al diametro delle microcapsule, in funzione dello spostamento relativo.	109
Figura 3.32	Andamento della forza di compressione agente sulla capsula rispetto allo spostamento relativo. Confronto tra le tre tipologie di microcapsule.	109
Figura 3.33	Andamento delle forze normalizzate rispetto al diametro delle microcapsule, in funzione dello spostamento relativo. Confronto tra le tre tipologie di microcapsule.	110
Figura 3.34	Forze a rottura delle diverse tipologie di microcapsule in funzione del diametro delle microcapsule.	110
Figura 3.35	Rappresentazione grafica dello spessore di parete (h) e del modulo di Young (E) ricavati dai calcoli.	111
Figura 3.36	Scansione DSC della resina Ecover reticolata.	112
Figura 3.37	Immagine al MO di microcapsule di PU con IPDI in matrice Ecover.	113
Figura 3.38	Immagine al MO di microcapsule di PU/PUF con IPDI in matrice Ecover.	114
Figura 3.39	Immagine al MO di microcapsule di PUrea con IPDI in matrice Ecover.	114
Figura 3.40	Immagine al MO, a diverso ingrandimento, di microcapsule di PUrea con IPDI in matrice Ecover.	114
Figura 3.41	Immagine al MO di microcapsule di PU con IPTS in matrice Ecover.	115

Figura 3.42	Immagine al MO, a diverso ingrandimento, di microcapsule di PU con IPTS in matrice Ecover.	115
Figura 3.43	DSC resina epossidica (Ecover) con microcapsule PU con IPDI.	116
Figura 3.44	DSC resina epossidica (Ecover) con microcapsule PU/PUF con IPDI.	116
Figura 3.45	DSC resina epossidica (Ecover) con microcapsule PUrea con IPDI.	116
Figura 3.46	DSC resina epossidica (Ecover) con microcapsule PU con IPTS.	117
Figura 3.47	Immagine al MO di un intaglio fatto su una resina epossidica contenente microcapsule di PUrea con IPDI, al tempo $t = 0$ s.	118
Figura 3.48	Immagine SEM che mostra la riparazione di un intaglio.	118
Figura 3.49	Immagine al MO dell'andamento di <i>healing</i> nel tempo, di microcapsule di PUrea con IPDI in resina epossidica.	119
Figura 3.50	Fotografia del provino rivestito di resina epossidica con microcapsule di isocianato-silano. Il campione rappresentato è stato tenuto in forno a 50 °C per sette giorni e in soluzione di NaCl al 10% per altri sette giorni.	121
Figura 3.51	Fotografia del provino "bianco", rivestito di sola resina epossidica senza microcapsule. Il campione rappresentato è stato tenuto in forno a 50 °C per sette giorni e in soluzione di NaCl al 10% per altri sette giorni.	121
Figura 3.52	(a) Immagine MO di una microcapsula; immagine SEM di (b) un gruppo di microcapsule, (c) profili della parete della microcapsula, (d) gruppo di microcapsule incorporate in un film polimerico.	123
Figura 3.53	Spettro IR dell'olio di girasole e del core estratto dalle microcapsule.	124
Figura 3.54	DSC microcapsule PUrea con schermante UV-A e riempite con olio di girasole e colorante.	125
Figura 3.55	TGA microcapsule PUrea con shell anti UV-A riempite con olio di girasole e colorante.	126
Figura 3.56	Fotografie di: a) microcapsule integre; b) microcapsule integre dopo esposizione UV-A (10 s); c) microcapsule rotte, dopo esposizione UV-A (10 s).	128
Figura 3.57	(a) Spettro di assorbimento UV-vis di ACPB e prepolimero a base TDI; (b) spettro UV-vis del colorante fotocromico UV-sensibile utilizzato in questo lavoro, prima e dopo esposizione a luce UV.	129
Figura 3.58	Schematizzazione della identificazione visiva di un danneggiamento meccanico, all'interno di un rivestimento, tramite luce UV.	130
Figura 3.59	(a) Rappresentazione schematica della identificazione visiva del danneggiamento meccanico con luce UV; fotografie di microcapsule (b) nel film polimerico a base PEGMA, (c) dopo danneggiamento e (d) dopo esposizione a luce UV-A ($\lambda = 350$ nm, 10 s).	130
Figura 3.60	Comparazione curve sforzo - deformazione tra l'adesivo sperimentale e quello commerciale (DP760).	132
Figura 3.61	Curve sforzo - deformazione per l'adesivo sperimentale puro e addizionato con le microcapsule.	132
Figura 3.62	Curve carico – spostamento prove modo I (DCB) per i due adesivi.	133
Figura 3.63	Curve di resistenza alla propagazione della frattura per i due adesivi (modo I).	134
Figura 3.64	Curve carico – spostamento prove modo II (ELS) per i due adesivi.	135
Figura 3.65	Curve di resistenza alla propagazione della frattura per i due adesivi (modo II).	136
Figura 3.66	Valori di G_C di innesco per entrambi gli adesivi e i modi di sollecitazione (I e II).	137
Figura 3.67	Immagine delle microcapsule di PU con IPTS, all'interno dell'adesivo.	138

Figura 3.68	Grafico che illustra l'andamento delle curve ottenute dalla prova meccanica DCB in modo I, prima e dopo il processo di <i>healing</i> .	138
Figura 3.69	Comportamento meccanico ideale del provino prima e dopo il processo di <i>healing</i> .	139
Figura 3.70	Spettro FTIR dell'eossido DGGO e del TF.	140
Figura 3.71	Spettro FTIR del nuovo adesivo sintetizzato.	140
Figura 3.72	Analisi DSC dell'adesivo reticolato.	141
Figura 3.73	Analisi DSC effettuata su un campione di eossido trifunzionalizzato e bismaleimmide, sottoposti a tre cicli di riscaldamenti successivi.	141
Figura 3.74	Analisi DMA effettuata sull'adesivo termosensibile.	142
Figura 3.75	Analisi DSC dell'adesivo termosensibile ottenuto da una miscela dei due eossidi funzionalizzati.	143
Figura 3.76	Analisi DSC effettuata su un campione dei due eossidi funzionalizzati e bismaleimmide, sottoposti a tre cicli di riscaldamenti successivi.	144
Figura 3.77	Analisi DMA effettuata sull'adesivo termosensibile.	144
Figura 3.78	Curva sforzo-deformazione dell'adesivo termosensibile.	145

INDICE DELLE TABELLE

CAP. 1

Tabella 1.1	Stimoli esterni che inducono una risposta di tipo cromatico o non cromatico nel materiale.	4
Tabella 1.2	Classificazione dei materiali polimerici <i>smart</i> a risposta cromatica.	4
Tabella 1.3	Classificazione dei materiali polimerici <i>smart</i> a risposta cromatica.	5
Tabella 1.4	Classificazione dei materiali polimerici <i>smart</i> a risposta non cromatica.	5
Tabella 1.5	Classificazione dei materiali polimerici <i>self-healing</i> in base allo stimolo con cui vengono attivati.	7
Tabella 1.6	Tipologie di processi di incapsulazione.	12
Tabella 1.7	Tipologie di sistemi con catalizzatore.	16
Tabella 1.8	Proprietà meccaniche dei due sistemi epossidici a confronto.	36

CAP. 2

Tabella 2.1	Dati per il calcolo dei rapporti tra componente A e B.	52
Tabella 2.2	Dati per il calcolo dei rapporti tra componente A e B.	54
Tabella 2.3	Dati per il calcolo dei rapporti tra componente A e B.	54
Tabella 2.4	Dati per il calcolo dei rapporti tra DGGO e FA.	63
Tabella 2.5	Dati per il calcolo dei rapporti tra DGEBA e FA.	63
Tabella 2.6	Dati per il calcolo dei rapporti tra TF e BISM.	63
Tabella 2.7	Dati per il calcolo dei rapporti tra il TF, BF e BISM.	64

CAP. 3

Tabella 3.1	Valori misurati dei diametri e deviazioni standard delle microcapsule.	90
Tabella 3.2	Rese di reazione per le diverse microcapsule sintetizzate.	102
Tabella 3.3	Percentuale di <i>core</i> ricavata tramite estrazione e TGA.	102
Tabella 3.4	Percentuale di <i>shell</i> ricavata tramite estrazione e TGA.	103
Tabella 3.5	Valori misurati dei diametri e deviazioni standard delle microcapsule.	123
Tabella 3.6	Rese di reazione.	126
Tabella 3.7	Percentuale di <i>core</i> ricavata tramite estrazione e TGA.	126
Tabella 3.8	Percentuale di <i>shell</i> ricavata tramite estrazione e TGA.	127

INDICE DEGLI SCHEMI

CAP. 1

Schema 1.1	Equilibrio DA tra gruppi furano e maleimide nella sintesi di una macromolecola termoreversibile.	30
Schema 1.2	Schematizzazione della reazione tra una molecola “multi-furanica” fatta reagire in rapporto stechiometrico con una molecola “multi-maleimidica” a dare il cicloaddotto 2MEP4F.	32
Schema 1.3	Schema della sintesi del DGFA.	35
Schema 1.4	Reazioni di DA e <i>retro</i> -DA tra DGFA e DPMBMI.	35

CAP. 2

Schema 2.1	Schema della reazione di formazione di un poliuretano a partire da un isocianato e un diolo.	38
Schema 2.2	Schema della reazione di formazione di un poliuretano a partire da un prepolimero di TDI e 1,4-butandiolo.	39
Schema 2.3	Schema della reazione di formazione di una poliurea a partire da un isocianato e una diammina.	40
Schema 2.4	Schema della reazione di formazione di urea-formaldeide a partire da urea e formaldeide.	40
Schema 2.5	Reazioni di metilolazione.	41
Schema 2.6	Reazione tra due metilol-gruppi.	42
Schema 2.7	Reazione tra due molecole di monometilolurea.	42
Schema 2.8	Schema della reazione di formazione di poli(urea-formaldeide) a partire da urea e formaldeide.	42
Schema 2.9	Sintesi del DGEBA.	49
Schema 2.10	Reazioni secondarie durante la sintesi del DGEBA.	49
Schema 2.11	Reazione delle ammine primarie e secondarie con un gruppo epossidico.	51
Schema 2.12	Schema della reazione di formazione di poliurea a partire da un isocianato (Desmodur L75) e una ammina (2-Ammino-5-clorobenzofenone).	56
Schema 2.13	Reazione fotochimica di conversione dello spiropirano SP in merocianina MC.	58
Schema 2.14	Schema della reazione di formazione del TF a partire da FA e DGGO.	64
Schema 2.15	Schema della reazione di formazione del BF a partire da FA e DGEBA.	65
Schema 2.16	Schema della reazione di formazione dell'addotto di Diels-Alder a partire da TF e BISM.	65
Schema 2.17	Schema della reazione di formazione dell'addotto di Diels-Alder a partire da TF, BF e BISM.	66

CAP. 3

Schema 3.1	Reazione fotochimica di conversione dello spiropirano SP in merocianina MC.	122
Schema 3.2	Reazione fotochimica di conversione dello spiropirano SP in merocianina MC.	128

ABSTRACT

Gli smart materials sono una nuova classe di materiali, in grado di rispondere a stimoli termici o meccanici, modificando le loro proprietà e realizzando un meccanismo di autoriparazione.

In questo lavoro di tesi, sono stati sviluppati nuovi materiali *smart*, con applicazione nel campo degli adesivi e *coatings*, capaci di rispondere ad uno stimolo esterno di natura meccanica mediante una risposta cromatica o non cromatica.

Il processo sintetico e la manifattura dei nuovi materiali sono stati valutati e studiati al fine di trasformare materiali convenzionali, talvolta commerciali, in materiali intelligenti, in grado anche di ripararsi se danneggiati. In seguito alla loro realizzazione, sono state studiate e valutate le caratteristiche chimico-fisiche, termiche e meccaniche dei nuovi materiali. In particolare, per i materiali autoriparanti sono stati studiati: la capacità e modalità di *healing*, l'efficienza del processo di riparazione, il recupero di buone caratteristiche meccaniche e le proprietà anticorrosive.

I materiali *self-healing*, a stimolo meccanico, da noi realizzati, sono materiali compositi ottenuti via incapsulazione di un agente riparante in microsfele, disperse poi in una matrice polimerica. Gli isocianati sono stati valutati come promettenti agenti di *healing* per la loro straordinaria reattività con l'acqua. Essi potrebbero realizzare un processo di riparazione, realmente autonomo, in presenza di umidità atmosferica, senza richiedere un attivatore, come avviene nei materiali *smart* finora realizzati.

La messa a punto di una metodologia di sintesi, per la microincapsulazione di isocianati, ha permesso di ottenere microcapsule con parete polimerica di varia natura: poliuretano, poliurea e doppia parete poliuretano/poli(urea-formaldeide). Gli agenti di *healing* incapsulati sono stati l'isoforone diisocianato e un isocianato-silano. La determinazione della morfologia, della natura chimica, della resistenza termica e meccanica delle microcapsule è stata oggetto di studio, al fine di realizzare i manufatti compositi desiderati. La scelta delle resine epossidiche quali matrici, per l'ottenimento dei compositi, è stata dettata dalla loro flessibilità, adesione e resistenza chimica, praticamente ineguagliabili. Per lo sviluppo di materiali di rivestimento sono state utilizzate due resine epossidiche: il diglicidil etero del bisfenolo A (DGEBA), e una resina commerciale trasparente bicomponente, a base solvente.

Una terza resina epossidica, l'N,N-Diglicidil-4-glicidilossianilina (DGGO), è stata modificata inserendo microcapsule di isocianato-silano, per applicazioni nel campo degli adesivi.

Quindi è stato sviluppato un sistema *smart* a risposta cromatica, basato su un colorante, UV-sensibile, incapsulato in microsfele, disperse in una matrice foto-polimerizzabile a base

acrilica. Grazie a questo sistema, è possibile constatare, in modo non invasivo, se il materiale ha subito un danneggiamento meccanico. Una frattura del materiale provoca la rottura delle microcapsule, con conseguente fuoriuscita del colorante. Tramite irraggiamento UV è possibile localizzare la zona in cui è avvenuto il danno, e successivamente riparare o sostituire il materiale. Lo *shell* delle microcapsule è costituito da un polimero poliureico, utilizzando un'ammina con proprietà schermanti nella regione UV. In questo modo, la parete della microcapsula è in grado di schermare il colorante in condizioni normali. Quando invece si verifica un danno, il colorante fuoriesce e permette di visualizzare la lesione attraverso un cambiamento di colore, dovuto a una reazione chimica attivata da luce UV. Il colorante organico utilizzato è un benzo-pirano indolo che passa alla corrispondente forma aperta di merocianina se irradiato a 365 nm. Questo sistema è potenzialmente applicabile a qualsiasi tipo di matrice polimerica e quindi risulta un potente metodo di controllo non distruttivo (CND), cioè un metodo finalizzato alla ricerca ed identificazione di difetti strutturali senza alterare il materiale e non richiede la distruzione o l'asportazione di campioni dalla struttura in esame.

Infine sono stati sviluppati materiali self-healing a stimolo termico, sulla base di legami covalenti reversibili quali costituenti principali del reticolo cristallino, ottenuti mediante la reazione ciclica termica, nota come reazione di Diels-Alder (DA). Il sistema base utilizzato è stato quello costituito da un furano e una maleimide, che reagiscono se attivati termicamente a dare un sistema ciclico, reversibile a temperature non elevate. La cicloaddizione di un multifurano, da noi sintetizzato a partire da epossidi commerciali e una bismaleimide fornisce un polimero termosensibile, formato nella sua interezza da legami covalenti che per reazione retro-DA sono reversibili. Alla temperatura della retro-DA, i legami inter-monomero disconnettono, permettendo lo scorrimento delle unità monomeriche; in seguito a raffreddamento, riconnettono, realizzando un processo completamente reversibile, che può essere usato per sanare parti lesionate del polimero, per più volte, senza richiedere addizionali ingredienti, quali catalizzatori, addizionali monomeri o speciali trattamenti superficiali all'interfaccia della frattura. Durante il lavoro, sono stati utilizzati due tipi di epossidi successivamente funzionalizzati con gruppi furano: il di-epossido DGEBA e il tri-epossido DGGO. Diverse formulazioni degli epossidi di- e tri-funzionalizzati con una bismaleimide sono state studiate al fine di modulare il grado di reticolazione e ottenere networks termoreversibili con buone caratteristiche meccaniche e adesive. Preliminari studi relativi all'efficienza di healing sono stati condotti sui materiali polimerici ottenuti.

CAP. 1 STATO DELL'ARTE

1.1 GLI SMART MATERIALS

Gli *smart materials* sono una nuova classe di materiali sviluppati nell'arco degli ultimi anni grazie ad un approccio combinato della chimica fisica e organica, della scienza dei materiali, della biochimica e dell'ingegneria elettrica e meccanica. Questi materiali sono in grado di modificare una loro proprietà specifica, in modo controllato, in seguito a uno stimolo esterno. Stimoli esterni possono modificare forma, rigidità meccanica, flessibilità, opacità, porosità, colore di un dato materiale. Cambiamenti nelle proprietà e nella struttura, in risposta a cambiamenti imposti dall'ambiente, sono in molti casi reversibili (Figura 1.1). Gli *smart materials* possono essere utilizzati non solo come materiali funzionali avanzati, ma anche come parte integrante di strutture interamente *smart*, composte da diversi elementi come sensori, attuatori e algoritmi di controllo.

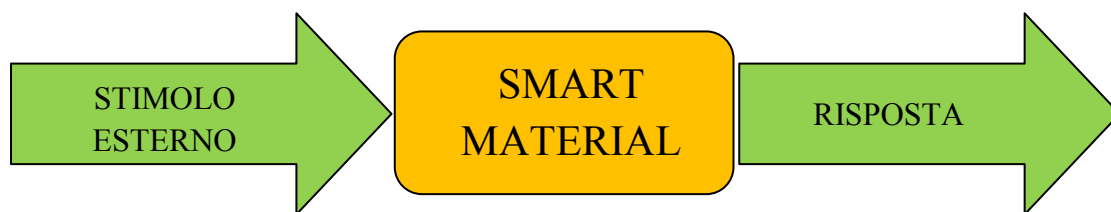


Figura 1.1 Schema del funzionamento di uno *smart material*.

Il *range* di materiali che rientrano in questa classificazione è molto ampio e documentato¹. Con l'aiuto della chimica sono stati sviluppati materiali in grado di assumere differenti forme, aspetti, proprietà: materiali progettabili, creati su misura per assolvere a precise funzioni. Alcuni esempi di tecnologie sviluppate, o in fase di valutazione, sono le leghe metalliche e i polimeri a memoria di forma, i materiali elettrocromici, i sensori a fibra ottica, i materiali piezoelettrici e i fluidi elettro-reologici e magneto-reologici² (Figura 1.2).

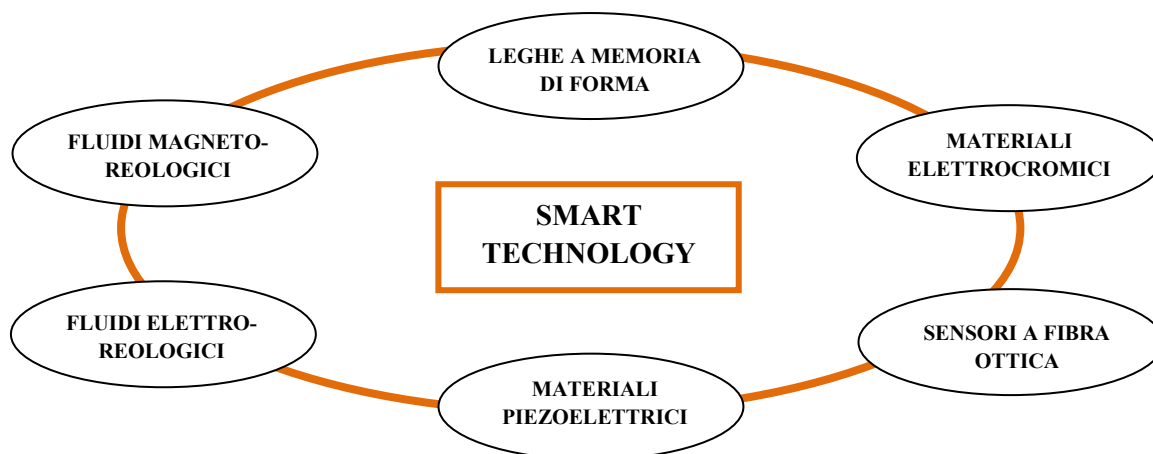


Figura 1.2 Materiali aventi caratteristiche *smart*.

Nella progettazione e realizzazione di uno *smart material*, la Natura costituisce una fonte di ispirazione continua. Esaminandone i modelli, i sistemi, i processi e gli elementi, l'uomo cerca di emulare o prendere ispirazione da essa per cercare di risolvere i propri problemi. I sistemi naturali si sono evoluti attraverso processi lenti ma estremamente efficaci: una procedura di successive approssimazioni, nell'evoluzione biologica, ha permesso di ottimizzare la microstruttura di ogni tessuto sulla base della sua funzione fisiologica; in tal modo è stato possibile ottenere materiali con prestazioni, oltre che straordinarie, mirate a un preciso scopo.

Biomimetica (dal greco “βίος μίμησις”) significa imitazione della vita ovvero imitazione della natura. La biomimetica è una scienza che, ispirandosi alla natura, cerca di riprodurre artificialmente strutture, forme e materiali. Molte sono le discipline che traggono giovamento dalla biomimetica a partire dall'ingegneria, la chimica, la fisica, la biologia, la scienza dei materiali. Essa permette di ottenere un elevato livello di efficienza, sostenibilità e integrazione con l'ambiente, perché le tecnologie bio-ispirate nascono dall'ecosistema stesso. In tutti gli organismi, dai più elementari a quelli più complessi, è possibile osservare una sorta di grande catalogo di materiali, architetture, sistemi e funzioni di rilevante interesse scientifico e tecnologico. L'approfondimento delle loro caratteristiche ha permesso la realizzazione di nuovi materiali prima impensabili. Le applicazioni spaziano dalla vita quotidiana alle tecnologie più avanzate.

Un esempio può essere un materiale autopulente per azione degli agenti atmosferici (pioggia, vento), con la capacità di mantenersi pulito autonomamente così come avviene nel mondo vegetale nelle foglie di loto (Figura 1.3a). Queste, grazie alla presenza sulla loro superficie di asperità nanometriche, risultano idrofobiche e in grado di trattenere alla loro sommità le impurità, impedendo loro di raggiungere la superficie sottostante. Altri esempi sono i materiali in grado di autoripararsi come avviene per tessuti e organismi: è quello che avviene nel corno del rinoceronte, il quale grazie a una resina a base di cheratina riesce a sanare le ferite quando viene graffiato o danneggiato (Figura 1.3b). Oppure un materiale adesivo che abbia le stesse caratteristiche di adesione del piede del gecko, dotato di speciali *setae* in grado di aderire ad una gran varietà di superfici attraverso forze di Van der Waals (Figura 1.3c).

Nell'ultimo decennio, particolare interesse è stato rivolto allo sviluppo di *coatings* aventi funzionalità *smart*, e quindi alla messa a punto di metodologie capaci di “trasformare” un rivestimento convenzionale in uno “intelligente” (*smart polymeric coatings*)³.

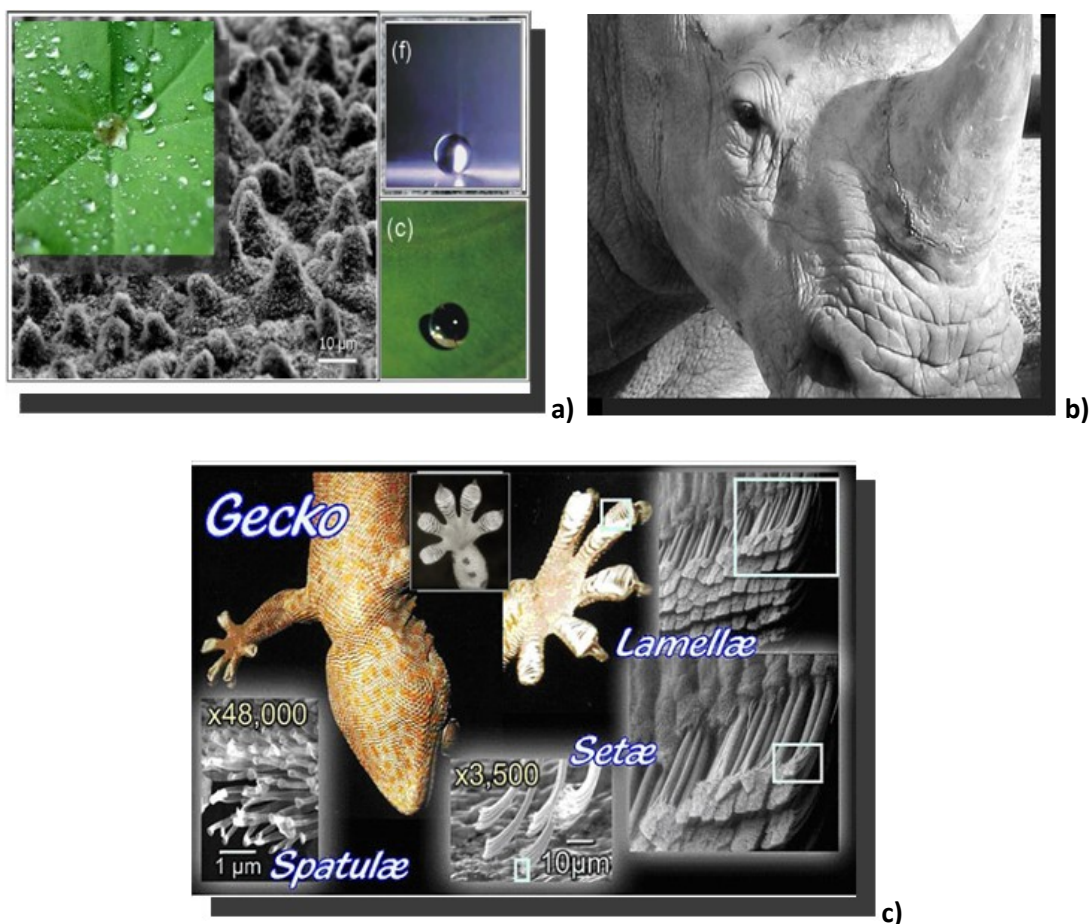


Figura 1.3 Sistemi naturali utilizzati come ispirazione nei nuovi materiali biomimetici: a) foglie di loto; b) corno di rinoceronte; c) piede del geco.

Gli *smart materials* possono essere classificati in base al tipo di risposta fornita a uno stimolo esterno. Vi sono materiali a risposta cromatica, con funzionalità intrinseca nel materiale o aggiunta tramite additivi, e quelli a risposta non cromatica.

Per i materiali a risposta cromatica ci può essere un cambiamento visibile del colore, una fluorescenza o una fosforescenza, come risposta a una serie di stimoli (Tabella 1.1).

E' possibile distinguere sistemi polimerici di tipo *smart*, in base allo stimolo esterno, al meccanismo di rilevazione e all'applicazione, come mostrato nelle tabelle che seguono. Le prime due riguardano i materiali a risposta cromatica (Tabella 1.2 e Tabella 1.3), la terza i materiali a risposta non cromatica (Tabella 1.4).

Materiali a risposta cromatica	Materiali a risposta non cromatica
<p>STIMOLO</p> <ul style="list-style-type: none"> • Variazione di pH • Ossidazione • Assorbimento e diffusione • Azioni meccaniche • Radiazioni • Luce e temperatura • Metalli pesanti e radioattivi • Presenza di TNT, gas nervini 	<p>STIMOLO</p> <ul style="list-style-type: none"> • Azioni meccaniche • Gas • Luce • Variazioni di temperatura • Agenti di neutralizzazione • Invecchiamento

Tabella 1.1 Stimoli esterni che inducono una risposta di tipo cromatico o non cromatico nel materiale.

MATERIALI A RISPOSTA CROMATICA

STIMOLO	TIPO DI SENSORE	MECCANISMO SENSIBILE	APPLICAZIONE
Variazione di pH	Indicatori di pH	Forma ionica di diverso colore	Individuazione della corrosione
Ossidazione	Fluorescina, Base di Schiff ($R'N=CRH$)	Reazioni di ossidoriduzione-forma ossidata fluorescente	Individuazione della corrosione
Diffusione/assorbimento	Sonda fluorescente	Decremento della fluorescenza	Degradazione del materiale
Azione meccanica	Capsule contenenti coloranti	Rilascio di materiale autoriparante colorato	Rilevazione cricca, autoriparazione
Luce e temperatura	Pigmenti fotocromici e termocromici	Transizioni strutturali	Inchiostri per stampanti, tester per batterie
Presenza di TNT e gas nervini	Polimeri fluorescenti	Legame tra TNT e recettori o cromofori, reazione dei gas sui sensori	Localizzazione delle mine antiuomo

Tabella 1.2 Classificazione dei materiali polimerici *smart* a risposta cromatica.

**MATERIALI A RISPOSTA CROMATICA CON FUNZIONALITÀ SMART
INTRINSECA**

STIMOLO	TIPO DI SENSORE	MECCANISMO SENSIBILE	APPLICAZIONE
Temperatura	Polimeri cristallizzabili sulla catena laterale	Da struttura cristallina a quella amorfa	Germinazione controllata delle sementi mediante modifica della permeabilità
Ossidazione	Film polimerici conduttivi (polianiline, polipirroli, politiofeni)	Passaggio dallo stato caricato a quello neutro	Monitoraggio della corrosione
Radiazione	Diacetileni	Polimerizzazione	Individuazione della radiazione

Tabella 1.3 Classificazione dei materiali polimerici *smart* a risposta cromatica.

MATERIALI A RISPOSTA NON CROMATICA

STIMOLO	RISPOSTA	TIPO DI SENSORE	MECCANISMO SENSIBILE	APPLICAZIONE
Azioni meccaniche	Rottura delle capsule e autoriparazione	Capsule di urea-formaldeide contenenti DCPD	Polimerizzazione di DCPD	Autoriparazione della cricca
Gas, ammoniaca, acetaldeide	Assorbimento selettivo di gas inquinanti	Polipropilene, policarbonati e derivati dell'acido acrilico	Parametri di solubilità	Rivestimenti su risonatori a cristalli di quarzo e nasi elettronici
Luce	Bagnamento superficiale	Derivati azobenzenici	Isomerizzazione <i>cis</i> e <i>trans</i>	Rivestimenti con diversa capacità di assorbimento
Temperatura	Idrofilicità e idrofobicità	<i>N</i> -isopropil acrilammide	Transizioni da random coil alla forma deidrata	Biomateriali (proteine ritenitive e non proteine assorbenti)
Agenti neutralizzanti (es: NH ₂ e (NH ₄) ₂ CO ₃)	Dissoluzione dei rivestimenti	Copolimeri carbossilati	Forma neutralizzata idrosolubile	Rivestimenti protettivi
Deterioramento e Invecchiamento	Proprietà meccaniche e resistenza all'acqua	Sensore di misure dielettriche dipendente dalla frequenza	Rilevamento dielettrico della mobilità molecolare	Monitoraggio della durabilità del rivestimento

Tabella 1.4 Classificazione dei materiali polimerici *smart* a risposta non cromatica.

1.2 MATERIALI SMART A RISPOSTA NON CROMATICA

Stimoli che possono dare una risposta *smart* nel materiale sono molteplici. Tra questi lo stimolo meccanico è tra i più interessanti da un punto di vista ingegneristico. Durante l'intera vita lavorativa, i materiali vanno incontro a sollecitazioni che spesso, nonostante l'opera di prevenzione, hanno come effetto un danno che richiede manutenzione o riparazione per prolungare la vita operativa delle strutture danneggiate ed evitare conseguenze catastrofiche. Un più moderno approccio, basato sulla gestione del danno (*damage management*), piuttosto che sulla prevenzione, si basa sulla possibilità di progettare strutture che possano gestire e porre rimedio all'insorgenza di un danno senza interventi esterni.

In quest'ottica appare evidente come lo studio di materiali *smart* rispondenti a stimoli meccanici e in grado di riparare gli eventuali danni autonomamente rivesta un ruolo di centrale importanza.

Questi materiali sono noti come materiali *self-healing*, in grado di ritardare il progressivo danneggiamento del materiale o meglio ancora riparare le cricche formatesi prima che si arrivi alla rottura finale del componente. Il processo di riparazione può essere di tipo intrinseco se si ha la formazione di legami covalenti all'interno del materiale stesso, oppure estrinseco grazie all'aggiunta di un agente di *healing* esterno durante la sintesi del materiale. In questo modo il materiale potrà riacquisire le proprietà meccaniche iniziali.

1.2.1 MECCANISMO DI HEALING

Uno dei primi metodi di riparazione per superfici fratturate consisteva nella saldatura su piastra calda⁴, sulla quale i pezzi di polimero venivano messi a contatto al di sopra della temperatura di transizione vetrosa del materiale. Il contatto era mantenuto per un tempo abbastanza lungo da permettere l'interdiffusione attraverso la superficie della cricca e il ripristino del valore di resistenza iniziale del materiale. Lo svantaggio di questo metodo è che il punto di contatto rimane la zona più debole nel materiale, e quindi suscettibile di un danneggiamento futuro.

Nei compositi laminati, l'iniezione di una resina è spesso usata per riparare il danno nel caso di delaminazione. Può però essere problematico nel caso che la cricca non sia facilmente accessibile. Per la rottura di fibre in un composito laminato è spesso utilizzato un *patch* rinforzante per recuperare un po' della resistenza iniziale del materiale. I due metodi possono essere utilizzati contemporaneamente per recuperare la resistenza nel modo più efficiente possibile⁵.

Nonostante il vasto impiego di queste tecniche, esse sono solo delle soluzioni temporanee che prolungano la vita del materiale e ognuna di queste strategie di riparazione richiede il continuo monitoraggio del danneggiamento e un intervento manuale dai costi elevati.

Un processo di riparazione ideale dovrebbe consistere in una guarigione spontanea del materiale danneggiato e non in una riparazione, non dovrebbe richiedere la rimozione del pezzo danneggiato, ma realizzarsi *in situ*. Dovrebbe attivarsi in modo autonomo, in seguito ad uno stimolo esterno quale la rottura meccanica. Un materiale che risponde a queste esigenze può definirsi un materiale *self-healing*, in grado cioè di auto-ripararsi.

La suscettibilità alla frattura di un materiale può essere espresso sulla base del fattore di intensificazione degli sforzi K_{IC} .⁶ L'efficienza di *healing* η si valuta paragonando il valore K_{IC} prima e dopo la riparazione.

$$\eta = \frac{K_{IC}^{Healed}}{K_{IC}^{Virgin}} \times 100$$

Dove K_{IC}^{Virgin} è il valore del fattore di intensificazione degli sforzi del materiale vergine, non danneggiato, mentre K_{IC}^{Healed} si riferisce al materiale riparato. Un valore di efficienza del 100% significa che il materiale ha recuperato un valore di resistenza pari a quello iniziale. I valori più elevati trovati in letteratura si attestano intorno al 90%, ma sono da considerare buoni valori al di sopra del 40%.

STIMOLO	TIPO DI SENSORE
Meccanico	Microcapsule
Termico	Diene e dienofilo
Luminoso	Olefine
Elettrico	Componente conduttivo
Elettromagnetico	Materiali elettromagnetici
Balistico	Ionomeri

Tabella 1.5 Classificazione dei materiali polimerici *self-healing* in base allo stimolo con cui vengono attivati.

I materiali *self-healing* sono classificati⁶ in base allo stimolo con cui vengono attivati (Tabella 1.5).

- **Stimolo meccanico.** I sistemi che rispondono ad uno stimolo meccanico sono materiali all'interno dei quali, generalmente, vengono inserite microcapsule contenenti un agente di riparazione di natura polimerica. L'insorgere di una cricca o di una frattura innesca un meccanismo di riparazione con fuoriuscita del *core* della microcapsula che polimerizza all'interno della cricca, riparandola. I sistemi di *healing*

incapsulati e attualmente più studiati sono: il dicitopentadiene (DCPD) che in presenza di un catalizzatore di Rutenio(IV) polimerizza via ROMP (*ring opening metathesis polymerization*); i polidimetilsilossani (PDMS) i cui gruppi ossidrilici terminali vanno incontro a reazioni di policondensazione in presenza di complessi di stagno; i sistemi epossidici che reticolano in presenza di un induritore amminico; i solventi che provocano lo *swelling* del materiale polimerico in cui è inserito; gli isocianati che in presenza di acqua o ossidrili polimerizzano a dare poliuretani.

- **Stimolo termico.** I materiali sensibili allo stimolo termico adottano reazioni pericicliche di tipo termico per riparare un danno. Sono reazioni concertate, in cui la formazione dei legami covalenti avviene contemporaneamente alla rottura di altri legami covalenti, a causa del calore fornito al sistema. Tra le reazioni pericicliche attivate dal calore, la cicloadizione di Diels-Alder (DA) è una reazione termica in cui avviene l'addizione di un diene coniugato ad un alchene con formazione di un anello cicloesenico contenente due nuovi legami C-C. Diene e dienofilo inseriti nel materiale possono essere funzionalizzati in modo da ottenere un prodotto con caratteristiche specifiche. Attualmente il sistema più studiato nel settore self-healing è quello furano/maleimmide. Il vantaggio di materiali caratterizzati da legami DA è che possono essere riparati più volte in quanto la reazione DA è reversibile e quindi ripetibile per un numero potenzialmente illimitato di volte.
- **Stimolo luminoso.** Legami covalenti reversibili possono essere ottenuti tramite reazioni di ciclo addizione attivate termicamente (Diels-Alder), oppure ciclizzazioni foto-iniziate attraverso irradiazione con un fascio di luce di una certa lunghezza d'onda, e sfaldamento con un fascio di lunghezza d'onda minore. Molte olefine contengono composti che possono dare reazioni di ciclo-addizione a formare ciclobutano; questi nuovi legami covalenti appena formati possono essere reversibilmente "spaccati" con una irradiazione di lunghezza d'onda minore per dare le olefine iniziali.
- **Stimolo elettrico.** Una strada alternativa consiste nell'introduzione nella matrice polimerica di un componente conduttivo che può subire un riscaldamento resistivo in seguito all'applicazione di uno stimolo elettrico. Quando si forma una cricca nel materiale, il numero di strade percorribili dagli elettroni diventano limitate; questo comporta un aumento della resistenza. Con l'applicazione di un campo elettrico costante, si genera calore alla sorgente del danneggiamento. Questo calore localizzato comporta un meccanismo di riparazione nella cricca, che ripristina le proprietà

meccaniche ed elettriche originali. Inoltre l'introduzione di questi componenti conduttivi fornisce un metodo di monitoraggio non distruttivo dell'integrità strutturale del materiale, attraverso un meccanismo di *feedback* elettronico. In questo modo anche i più piccoli danneggiamenti, difficilmente rilevabili, possono essere resi visibili.

- **Stimolo elettromagnetico.** Un'alternativa ai materiali conduttivi, che richiedono un contatto elettrico per realizzare il riscaldamento induttivo, sono i composti magnetici che possono essere incorporati nel materiale e scaldati senza contatto tramite induzione elettromagnetica. Questo metodo di riscaldamento induttivo è stato studiato principalmente nel campo dei materiali biomedici: le nanoparticelle magnetiche sono introdotte direttamente nei tumori solidi e in seguito scaldate tramite esposizione a campi magnetici ad alta frequenza.
- **Stimolo balistico.** Gli ionomeri sono polimeri che contengono fino al 15% di contenuto ionico. Gli aggregati ionici in questi materiali sono in grado di agire da *cross-linking* reversibili e quindi di riparare un eventuale danneggiamento ripristinando la resistenza meccanica del materiale. Utilizzando un copolimero etilene-acido metacrilico in un test a impatto di un proiettile⁷, si assiste a un recupero viscoelastico del materiale nella zona di impatto. Il foro del proiettile viene ricoperto e si vengono a riformare le interazioni ioniche che ripristinano la resistenza del materiale.

1.2.2 HEALING DA STIMOLO MECCANICO

I risultati migliori nel processo di riparazione sono stati ottenuti grazie ai sistemi di *healing* che rispondono a uno stimolo meccanico. Nello schema seguente (Figura 1.4), vengono illustrati i diversi sistemi messi a punto, fino al più recente utilizzo di microcapsule all'interno della matrice polimerica. Tutti i sistemi incorporano al loro interno un agente riparante, che viene liberato nel momento in cui la matrice polimerica, nella quale questi sistemi sono inseriti, subisce un danneggiamento.

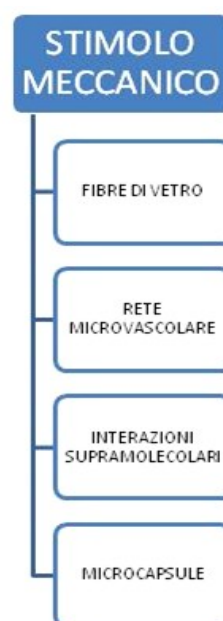


Figura 1.4 Sistemi di *healing* che rispondono a uno stimolo meccanico.

I primi sistemi messi a punto sono stati le fibre di vetro riempite con un agente riparante.^{8,9} È infatti noto da tempo che le proprietà meccaniche di materiali polimerici possono essere migliorate con l'aggiunta di fibre o altri rinforzi. D'altronde la loro bassa resistenza all'impatto porta alla rottura dei materiali per delaminazione. Utilizzare fibre contenenti un agente riparante è quindi importante per raggiungere il livello di resistenza desiderata e per avere una "riserva" di agente riparante, in grado di fluire dalla fibra verso la zona danneggiata e innescare il processo di autoriparazione. Parametri importanti sono la dimensione delle fibre, quali diametro e spessore della parete, la viscosità e la cinetica di riparazione dell'agente riparante.

Un certo interesse è stato rivolto a sistemi con una rete microvascolare.^{10,11} Poiché l'utilizzo di fibre di vetro e delle microcapsule (discusse successivamente) non consente di riparare una zona danneggiata per più di una volta, si è pensato di fornire al materiale un flusso semi-continuo di agente riparante, come avviene negli animali e nelle piante. In questi sistemi, un rivestimento epossidico viene depositato su un substrato nettamente più duttile che contiene una diffusa struttura 3D di tipo microvascolare e particelle solide di catalizzatore. Il network microvascolare è riempito con un agente guarante. L'intercettazione del network microvascolare da parte di una cricca provoca il rilascio dell'agente di guarigione.

Quindi, mentre i canali principali mantengono l'integrità strutturale in caso di impatto, i canali più piccoli, in caso di formazione e propagazione di una cricca, sono in grado di rilasciare l'agente di healing nel sito danneggiato e iniziare il processo di riparazione.

Le interazioni supramolecolari, come il legame a idrogeno, che sono reversibili per natura, sono state utilizzate per conferire proprietà smart ai materiali senza aggiunta di altri componenti chimici. La reversibilità ha però uno svantaggio che consiste nella carenza di resistenza meccanica del materiale. Può comunque essere sfruttata per aumentare la resistenza totale¹², aumentando il numero di legami a idrogeno, e nell'ambito del *self-healing*, permettere al sistema di andare incontro a cicli di riparazione multipli.¹³

Il legame di coordinazione metallo-legante è un altro tipo di legame supramolecolare studiato per applicazioni nei materiali autoriparanti. Rowan e collaboratori riportano, ad esempio, la sintesi di un polimero organo-metallico¹⁴, in grado di passare dallo stato solido a quello liquido mediante la luce ultravioletta. In questo modo il polimero allo stato liquido è in grado di riempire le zone danneggiate e una volta ritornato allo stato solido permette al materiale di riottenere l'aspetto e le proprietà meccaniche iniziali.

1.2.3 MICROINCAPSULAZIONE

La microincapsulazione¹⁵ è un processo di rivestimento di una sostanza, solida o liquida, tramite una sottilissima membrana di rivestimento, mediante il quale si ottengono microcapsule di dimensioni comprese tra 1 e 500 micron. La microincapsulazione è una tecnica molto utilizzata per sistemi a rilascio controllato in molti campi, da quello farmaceutico a quello alimentare e agricolo, e negli ultimi tempi nel settore dei materiali *self-healing*.^{16,17,18,19,20} Il rilascio della sostanza incapsulata avviene secondo diversi meccanismi (Figura 1.5).

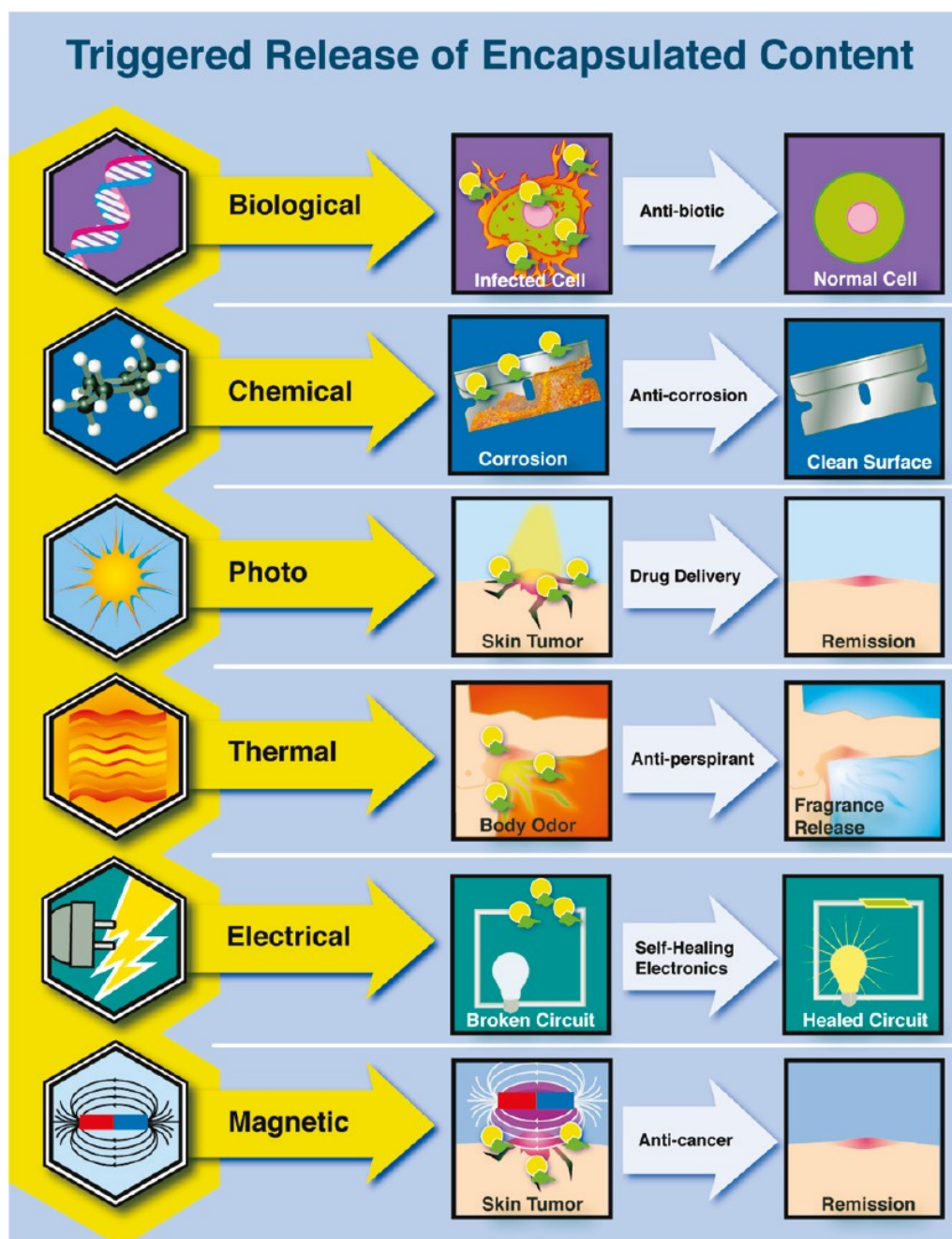


Figura 1.5 Meccanismi di rilascio della sostanza incapsulata.¹⁶

Nella metà degli anni '80, Spanoudakis *et al.*²¹ scoprì che l'incorporazione di particelle di gomma o di rigidi *fillers* inorganici può aumentare la tenacità a frattura del composito a matrice epossidica, senza compromettere le altre proprietà del sistema. L'introduzione di nuovi componenti comporta un aumento della complessità del sistema e comporta la valutazione di alcuni nuovi parametri e interazioni di cui tenere conto. E' noto che, in presenza di una scarsa adesione tra il *filler* e la matrice, le particelle non legate agiscono come vuoti e causano un aumento nella deformazione del materiale.

L'uso di microcapsule polimeriche cave, di peso leggero, consente di raggiungere alti valori di tenacità in una matrice polimerica fragile. Analogamente alle fibre cave, le microcapsule polimeriche possono sia aumentare la resistenza a rottura della matrice ma anche fungere da riserva per contenere un agente di *healing*.²²

Vi sono diversi metodi di incapsulazione classificabili in base al processo chimico o fisico (Tabella 1.6).

Processi di microincapsulazione	
Processi chimici	Processi fisici
Tecniche di emulsione	<i>Spray drying</i>
Coacervazione o separazione di fase	<i>Spray cooling</i>
Polimerizzazione interfacciale	Rivestimento in letto fluido
Gelazione termica	Metodo elettrostatico
Reticolazione in sospensione	

Tabella 1.6 Tipologie di processi di incapsulazione.

Ognuno di questi metodi, insieme al tipo di materiale da incapsulare, produce capsule con forma, spessore di parete e dimensione differenti.²³

In questo lavoro di tesi è stata utilizzata la polimerizzazione per emulsione. In questo tipo di sintesi vi è la presenza di due fasi, la fase organica (O = olio) e la fase polare (W = acqua), dove la prima costituisce la fase dispersa, la seconda il solvente. Le microcapsule possono essere ottenute con diverse tecniche di emulsione: emulsioni O/W con evaporazione del solvente, emulsioni O/W con estrazione del solvente ed emulsioni doppie W/O/W con evaporazione del solvente. Per stabilizzare termodinamicamente l'emulsione vengono utilizzati dei tensioattivi. I due liquidi non miscibili in agitazione causano una separazione della fase organica in piccole goccioline aumentando l'area interfacciale. Quindi il processo di incapsulazione avviene all'intefaccia delle gocce disperse.

I sistemi compositi *self-healing* che hanno attualmente ricevuto maggior attenzione, sono stati realizzati utilizzando microcapsule con uno *shell* di urea-formaldeide (UF), contenenti dicitlopentadiene (DCPD) come agente di *healing*.²⁴ Durante il processo di polimerizzazione *in situ*, l'urea e la formaldeide reagiscono tra di loro nella fase acquosa formando un prepolimero di basso peso molecolare. Man mano che il peso di questo prepolimero cresce esso si deposita all'interfaccia dicitlopentadiene-acqua. Questo polimero diventa fortemente reticolato e forma lo *shell* della microcapsula. Nanoparticelle di prepolimero urea-formaldeide si depositano sulla superficie delle microcapsule fornendo una superficie rugosa che favorisce l'adesione delle microcapsule alla matrice epossidica in cui vengono immerse.

Nel campo del *self-healing* sono stati utilizzati diversi tipi di microcapsule. Oltre a quelle di urea-formaldeide appena descritte, vi sono quelle di poliuretano (PU)²⁵, melamina-formaldeide, poliurea (PUrea)²⁶ e a doppio *shell* poli(urea-formaldeide)/poliuretano (PUF/PU).²⁷

Come si vedrà più avanti in questo capitolo, i materiali incapsulati sono, oltre al DCPD, resine epossidiche, solventi, isocianati e olii siccativi.

La rottura delle microcapsule a causa della propagazione di una cricca all'interno del materiale è l'evento che attiva il processo di riparazione; senza di esso non può avvenire l'*healing*. La rottura provoca la fuoriuscita dell'agente di *healing* che per azione capillare va a riempire la cricca e subisce polimerizzazione. In questo modo la cricca viene rallentata o fermata del tutto e la resistenza del materiale viene ripristinata almeno in parte.

I sistemi finora studiati richiedono la presenza di un catalizzatore che attivi e acceleri il processo di polimerizzazione dell'agente di *healing* (Figura 1.6).

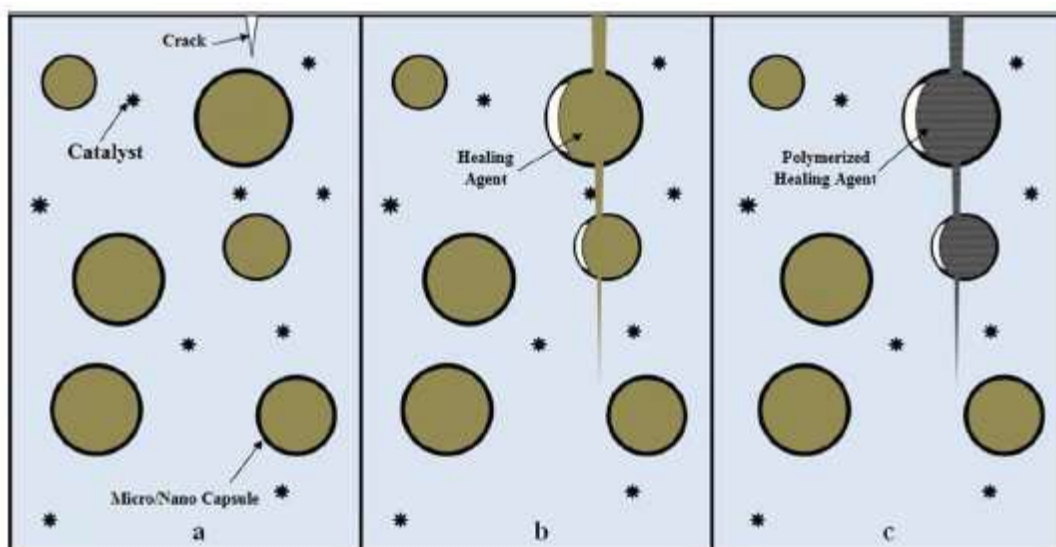


Figura 1.6 Propagazione di una cricca e sua riparazione tramite agente di *healing* incapsulato e catalizzatore disperso nella matrice.²⁸

La realizzazione di compositi che non necessitino l'uso di un catalizzatore è attualmente l'obiettivo a cui è rivolta la ricerca scientifica in questo campo, nel tentativo di realizzare sistemi di autoriparazione realmente autonomi. L'uso di isocianati, in grado di reagire con l'umidità atmosferica, è particolarmente interessante in tal senso (Figura 1.7).

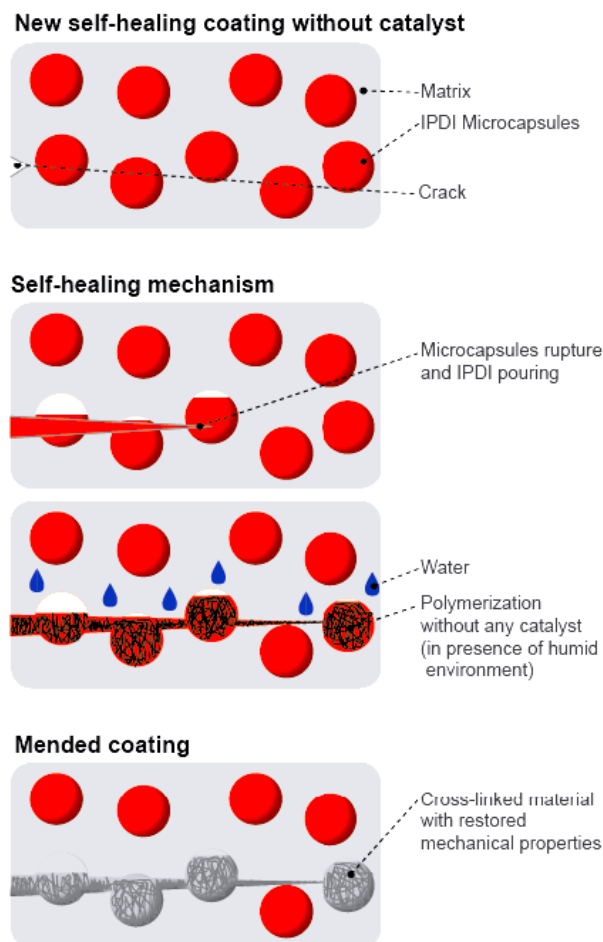


Figura 1.7 Propagazione di una cricca e sua riparazione tramite agente di *healing* incapsulato senza l'utilizzo di un catalizzatore.²⁹

È molto importante sintetizzare microcapsule con proprietà meccaniche e spessore di parete ottimali. La relazione tra la rigidità delle microcapsule e quella della matrice circostante determina come la cricca si propaga nel campione.

Keller e Sottos³⁰ hanno descritto come una capsula, con un modulo elastico più elevato di quello della matrice, crei un campo di forze che tende a deflettere le cricche lontano dalla capsula; un modulo meno elevato, d'altra parte, produce un campo di forze che "attrae" le cricche verso la microcapsula (Figura 1.8). Quest'ultima relazione facilita la rottura, garantendo che il processo di riparazione venga attivato in caso di danneggiamento meccanico del sistema.

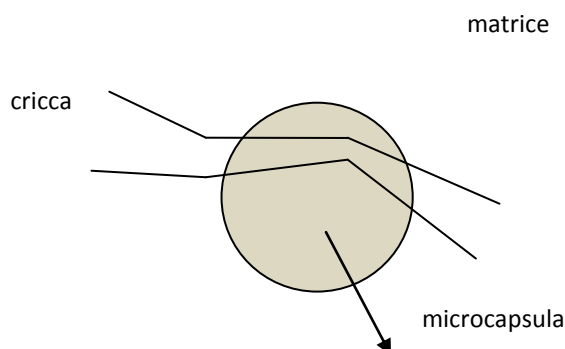


Figura 1.8 Schematizzazione della propagazione della cricca all'interfaccia matrice/microcapsula.

Anche lo spessore di parete è un parametro molto importante da considerare. Se lo spessore della parete è troppo elevato, la microcapsula non si rompe facilmente e il processo di *healing* non avviene. Se la parete è troppo sottile, le microcapsule possono rompersi durante il processo di produzione del composito oppure l'agente di *healing* può fuoriuscire e diffondere nella matrice quando non è necessario. Le pareti delle microcapsule, osservate tramite SEM (Microscopia Elettronica a Scansione), sono costituite da una doppia struttura: una interna liscia e sottile, ed una più esterna rugosa e spessa; ed è proprio grazie alla rugosità della parete esterna che la microcapsula è in grado di aderire meglio alla matrice.

La *performance* del sistema è influenzata anche dalle dimensioni delle microcapsule dalla rigidità del composito e dalla quantità di agente di *healing*, disponibile durante la propagazione della cricca. La dimensione delle microcapsule è controllata principalmente dalla velocità di agitazione durante il processo di incapsulazione, e tipicamente è compresa tra i 200 e i 2000 rpm (*revolution per minute*). Maggiore è la velocità di agitazione minore è il diametro delle microcapsule. In questo *range* di velocità il rapporto tra diametro medio e rpm è lineare in una scala doppio logaritmica (Figura 1.9).

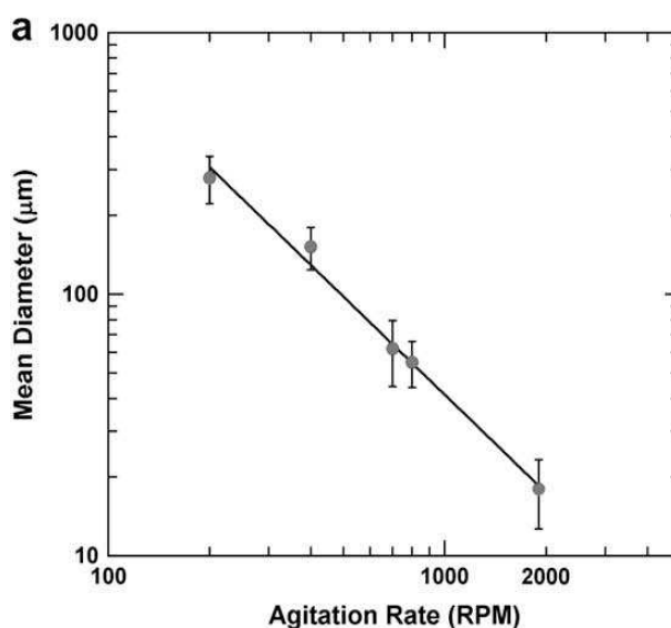


Figura 1.9 Diametro delle microcapsule in funzione degli rpm.³¹

1.2.3.1 COMPOSITI CON MICROCAPSULE E CATALIZZATORE

SISTEMI CON CATALIZZATORE
<ul style="list-style-type: none">• Diciclopentadiene (DCPD)• Resina epossidica• Solvente• Olii siccativi

Tabella 1.7 Tipologie di sistemi con catalizzatore.

Il sistema studiato più a fondo per la riparazione indotta meccanicamente, utilizzando la microincapsulazione, utilizza il diciclopentadiene (DCPD) come agente di *healing* liquido. Nel sistema è incluso anche un catalizzatore di Rutenio(IV) che ha lo scopo di attivare la polimerizzazione del DCPD *via* metatesi per apertura di anello, ovvero *via* ROMP (*ring opening metathesis polymerization*), andando a riparare il materiale danneggiato.³²

Un approccio alternativo consiste nell'utilizzare una resina epossidica come agente di *healing* in coatings e adesivi a base epossidica in modo da realizzare compositi in cui la cicatrizzazione avviene con lo stesso costituente del materiale. In tal modo si ottiene una buona adesione tra il materiale riparante e la matrice, permettendo il recupero delle proprietà meccaniche iniziali. La matrice è formata da un componente epossidico e uno amminico (induritore) che reagiscono tra di loro, formando un reticolo tridimensionale. Il processo, catalizzato dalla temperatura, è chiamato *curing*. Nel caso di formazione e propagazione di una cricca, le capsule contenenti l'eossido si rompono permettendo la fuoriuscita di quest'ultimo. L'agente di *healing* si riversa nella cricca, ed entrando in contatto con i terminali amminici presenti in matrice, polimerizza e ripristina le proprietà meccaniche del materiale.³³

In un processo di *healing* possono essere individuate cinque fasi: riarrangiamento della superficie, approccio alla superficie, bagnamento, diffusione e randomizzazione. I solventi possono essere usati per assistere il processo di riparazione, principalmente durante la fase di bagnamento e diffusione. Il bagnamento della superficie del polimero e il rigonfiamento del materiale di *bulk* porta allo scorrimento e all'*interlocking* delle catene attraverso il piano della cricca, portando al recupero delle proprietà meccaniche vergini e alla riparazione. Sono stati

sperimentati diversi solventi³⁴ come metanolo, etanolo o tetracloruro di carbonio, in grado di aiutare il processo di *healing* nel polimetilmetacrilato e nel policarbonato. È stato determinato che immergendo il polimero in questi solventi la temperatura di transizione vetrosa (T_g) del substrato polimerico diminuisce, permettendo il processo di riparazione alla temperatura ambiente. Sfortunatamente, a causa del grado di rigonfiamento causato appunto da questa immersione, i polimeri non possono recuperare la loro originale resistenza dopo il processo di *healing*, poiché le superfici di frattura non riescono ad aderire perfettamente l'una all'altra.

Uno dei sistemi più consolidati nel campo dei rivestimenti anticorrosivi di metalli è quello delle microcapsule contenenti olii siccativi³⁵. Questi olii, di natura vegetale come quello di lino o di girasole, vengono incapsulati all'interno di una matrice polimerica mantenendo la loro struttura chimica inalterata. Una volta che il danneggiamento meccanico (cricca, impatto o corrosione) rompe le microcapsule, l'olio fluisce verso il sito danneggiato, e esposto all'ossigeno dell'aria forma un *film* in seguito a polimerizzazione radicalica.

Parametri importanti sono la viscosità dell'olio, le proprietà barriera del *film* formato e la cinetica di reazione con la quale esso si forma. Infatti la polimerizzazione dell'olio avviene in una matrice polimerica dove la diffusione dell'ossigeno è molto limitata; quindi per velocizzare la reazione vengono utilizzati dei sali catalitici a base metallica (Ca, Co, Zn) dispersi nella matrice polimerica. Nonostante le proprietà meccaniche del *film* di olio non siano tali da poter permettere un recupero della tenacità iniziale del materiale, esso è molto utilizzato nei *coatings* anticorrosivi per la sua proprietà di barriera nei confronti dell'ambiente esterno.

Molti ricercatori hanno effettuato studi sull'incapsulazione e il processo di riparazione utilizzando olio di semi di lino. Ad esempio, Suryanarayana *et al.*³⁵ hanno studiato la riparazione di cricche generate in vernici e rivestimenti utilizzando microcapsule riempite con olio di semi di lino preparate attraverso la polimerizzazione *in situ* di una resina UF come *shell*. Per valutare il processo di riparazione le microcapsule sono state inserite in una vernice su un substrato metallico. Una volta creata la cricca, tramite intaglio sulla vernice, l'olio fuoriesce dalle microcapsule e va a riempire la zona del taglio, il quale viene riparato con successo. Questo fenomeno è dovuto alla bassa viscosità dell'olio di lino che gli permette di fluire velocemente verso la zona danneggiata e iniziare il processo di formazione del *film*.

Per quanto riguarda il processo di corrosione del substrato metallico, si è osservato che l'*healing* delle cricche fornisce un metodo efficace per prevenire la corrosione.³⁶ Infatti l'olio di lino rilasciato dalle microcapsule nella cricca forma un *film* tramite polimerizzazione ossidativa con l'ossigeno atmosferico, impedendo l'ingresso di ossigeno e quindi la

corrosione. I campioni con vernice contenente le microcapsule sono state esposte ad uno spray salino (*salt spray*). Prima dell'esposizione la superficie è stata intagliata con un bisturi fino ad esporre il metallo sottostante. Inoltre sono stati usati per la prova anche dei campioni di controllo rivestiti di vernice senza le microcapsule. Fino a 72 ore di esposizione, i campioni con vernice contenente microcapsule non hanno mostrato segni di corrosione, a differenza dei campioni di controllo che già dopo 48 ore hanno mostrato segni evidenti di corrosione.

Infine, le microcapsule immesse nella matrice non vanno ad intaccare le proprietà meccaniche della matrice grazie elasticità dello *shell* polimerico e al *core* liquido. Quindi l'utilizzo di microcapsule contenenti olio di lino non compromette le *performance* del *coating*, migliorandone anzi il comportamento a corrosione.

1.2.3.2 COMPOSITI CON MICROCAPSULE SENZA CATALIZZATORE

I sistemi che utilizzano un catalizzatore per far avvenire il processo riparativo comportano un costo elevato, imputabile al catalizzatore. Per questo, molta attenzione è rivolta alla possibilità di creare *coatings* in grado di autoripararsi e prevenire la corrosione del substrato sottostante attraverso un processo di *healing* completamente autonomo.^{37,38,39}

Uno dei possibili approcci per avere un sistema *self-healing* senza catalizzatore, è utilizzare microcapsule riempite con isocianati. Gli isocianati introducono la possibilità di progettare un sistema autoriparante veramente autonomo, in un ambiente acquoso o sensibile all'umidità, in virtù della loro elevata reattività con l'acqua. L'elevata reattività, pur essendo un valore aggiunto per realizzare un effettivo *self-healing*, costituisce un problema nella fase di microincapsulazione O/W. Infatti nell'ambiente di reazione acquoso, l'isocianato potrebbe reagire con l'acqua prima di essere incapsulato.

Nel passato recente, solamente due articoli sono apparsi in letteratura riguardanti l'incapsulazione di isocianati liquidi in microcapsule di poliuretano attraverso un'emulsione olio in acqua (o/w). Per la prima volta, Sottos *et al.*⁴⁰ hanno descritto la sintesi di microcapsule di PU riempite con IPDI (5-isocianato-1-isocianometil-1,3,3-trimetilcicloesano). Lo *shell* di poliuretano è stato formato attraverso una polimerizzazione interfacciale tra la fase acquosa e la fase olio, come schematizzato in Figura 1.10. Tramite il controllo della velocità di agitazione (500-1500 rpm) sono state prodotte microcapsule sferiche, lisce, di diametro medio compreso tra 40 e 400 micron, stabili (con una perdita di peso di circa il 10% dopo sei mesi di stoccaggio) e con una resa di incapsulamento di circa il 70%. Test di compressione meccanica mostrano un comportamento fragile a rottura ed evidenziano che la resistenza della parete della capsula decresce all'aumentare del diametro della stessa. In Figura 1.11 sono riportate alcune immagini SEM di queste microcapsule.

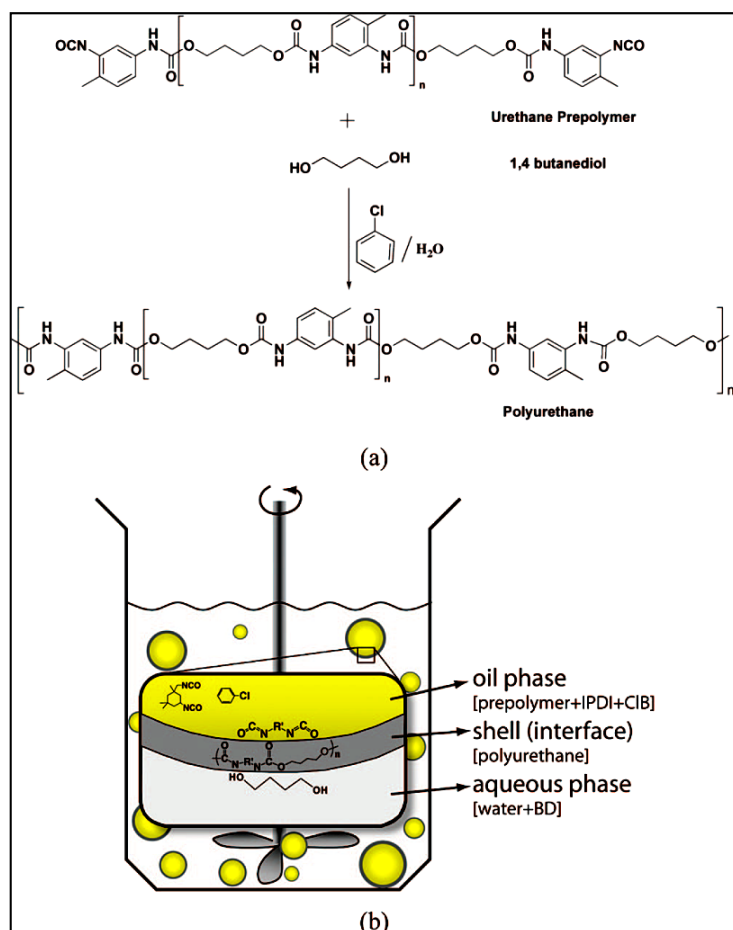


Figura 1.10 a) schema di reazione per la microincapsulazione utilizzando la polimerizzazione interfacciale; b) diagramma schematico della formazione dello *shell* della capsula tramite agitazione meccanica.⁴⁰

In seguito, Yang *et al.*⁴¹ hanno riportato la microincapsulazione di un isocianato più reattivo, l'HDI (1,6-diisocianatoesano), sempre in sfere di poliuretano. Anche in questo caso è stata utilizzata la tecnica di polimerizzazione interfacciale in emulsione, all'interfaccia olio/acqua. Dall'analisi SEM si osserva che le microcapsule sono sferiche, ben disperse con una superficie esterna regolare e liscia (Figura 1.12). Infine sono state effettuate prove di resistenza alla corrosione di substrati metallici rivestiti con il materiale composito formato dalla resina epossidica con incorporate le microcapsule. I risultati mostrano che il substrato danneggiato non esibiva segni di corrosione, grazie al meccanismo di *self-healing* indotto dall'isocianato fuoriuscito dalle microcapsule.

In entrambi i processi di microincapsulazione riportati, è stata sfruttata la maggiore reattività di un prepolimero a base toluendiisocianato TDI per incapsulare l'isocianato selezionato quale *core* delle microcapsule. In questo modo è possibile osservare la formazione dello *shell* poliuretano attorno all'isocianato meno reattivo. Lo *shell* poliuretano, inoltre, conferisce quella resistenza necessaria per incapsulare agenti di *healing* reattivi come gli isocianati. D'altra parte le superficie liscia dei poliuretani non assicura una buona adesione alla matrice

in cui le sfere vengono incorporate. Poiché l'adesione della capsula alla matrice influisce sul processo riparativo, il passo successivo sarà quello di migliorare la dispersione e l'adesione delle particelle sferiche nella matrice e di rinforzare il composito.⁴²

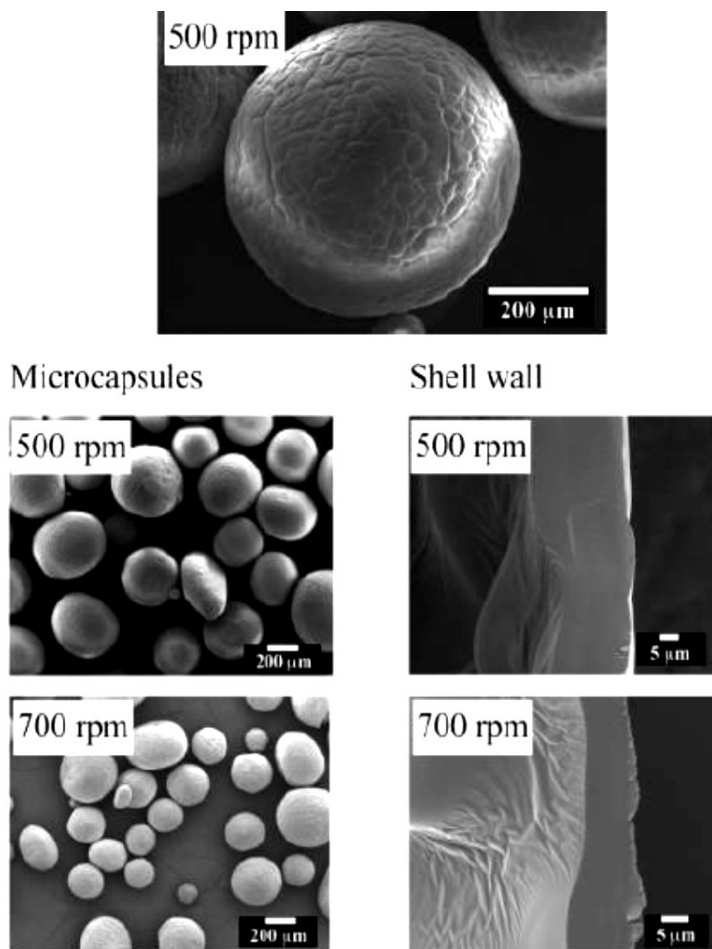


Figura 1.11 Immagini SEM di microcapsule di PU e relativo *shell*, sintetizzate a due differenti velocità di agitazione.⁴⁰

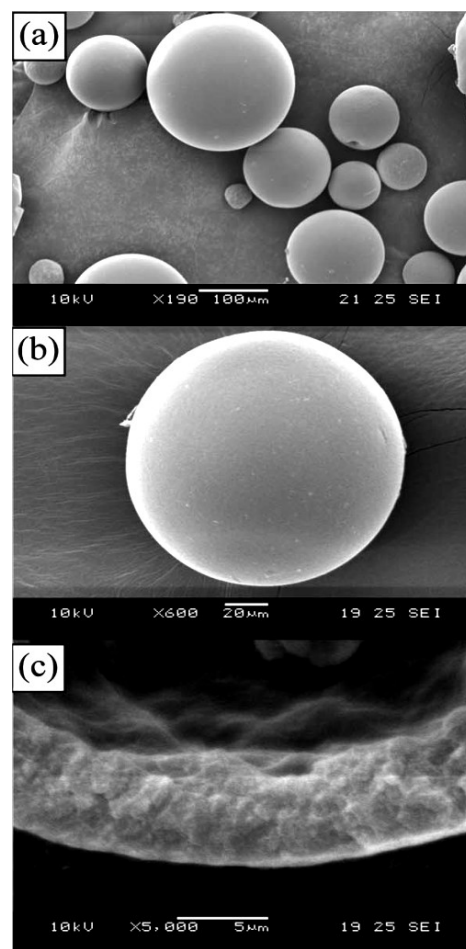


Figura 1.12 Morfologia delle microcapsule. a) forma sferica delle microcapsule, b) immagine ingrandita che mostra la superficie liscia esterna, c) profilo della parete.⁴¹

1.2.3.3 COMPORTAMENTO MECCANICO A COMPRESSIONE DELLE MICROCAPSULE

Affinché le microcapsule incorporate all'interno di una matrice possano svolgere il loro processo di *healing*, è necessario che vi sia prima di tutto uno stimolo meccanico che vada a romperle. Per avere questa rottura, la matrice deve essere uniforme e deve esserci un comportamento all'interfaccia matrice/capsula, tale da permettere la propagazione dello sforzo. Per avere un buon processo di *healing*, le capsule devono avere delle buone proprietà

meccaniche, come la resistenza a compressione, dipendenti dallo spessore della parete e dalle dimensioni. Uno spessore di parete troppo piccolo porterebbe ad avere una microcapsula troppo fragile, in cui l'agente di *healing* diffonderebbe all'esterno di essa. Uno spessore troppo elevato impedirebbe la rottura della microcapsula per determinati valori di sforzo. Lo spessore medio delle microcapsule varia al variare della natura polimerica della parete. In generale, come riportato in letteratura³⁰, si può passare da spessori di parete di alcune centinaia di nanometri ad alcuni micron.

Studiare il comportamento a compressione delle microcapsule significa verificare la qualità del prodotto finale, capire come esse reagiscono a uno stimolo meccanico e se quindi possono essere utilizzate all'interno di una matrice polimerica.

Nel corso degli anni, sono stati proposti e messi a punto diversi modelli che potessero descrivere il comportamento meccanico delle microcapsule. Lo studio si è concentrato sul regime elastico, così da poter valutare il modulo di Young della parete della capsula a partire dai dati sperimentali ottenuti e confrontandoli con le curve di carico simulate. Una limitazione di alcuni modelli proposti consiste nel non aver considerato gli effetti di flessione attraverso la parete in fase di deformazione, il che implica che lo spessore di questa (h) sia stato considerato molto piccolo in confronto al raggio (r) della microcapsula. L'omissione degli effetti di flessione non è significativa quando si è nel campo delle elevate deformazioni, per oggetti sferici che mostrano comportamento elastico in questo regime.

Molti altri oggetti sferici presentano un comportamento elasto-plastico, come le capsule di melamina-formaldeide^{43,44} e quelle di urea-formaldeide³⁰. Questo comportamento elasto-plastico limita fortemente il valore massimo della deformazione frazionale (ϵ) al di sotto del quale possono essere stimate le proprietà elastiche, tipicamente meno di 0,15. È di fatto all'interno di questo intervallo di deformazione che gli effetti di flessione diventano importanti. La deformazione frazionale è inerente allo spostamento dei piattini del macchinario rispetto al diametro iniziale della microcapsula, una volta che avviene il contatto tra questi e la parete della sfera.

Mercadè-Prieto⁴⁵ utilizza una modellazione a elementi finiti, usando il programma Abaqus®, per simulare la compressione di una singola microcapsula tra due piatti paralleli e ricavare un metodo per ricavare il valore del modulo elastico del materiale costituente il guscio. Il metodo viene poi applicato al caso di capsule di melamina-formaldeide riempite con esilsalicilato.

Il problema principale dei diversi modelli analitici proposti in precedenza è che questi sono molto approssimati e richiedono la conoscenza dello spessore di parete h . Vengono introdotte delle equazioni che suddividono la forza di compressione totale in due contributi, uno di

allungamento e uno di flessione. La prima soluzione è quella in cui si ha $h \ll r$ ($\frac{h}{r} \ll 1$) con andamento lineare rispetto a ε :

$$\left(\frac{F}{Erh}\right)_{stretching} = 4\pi\varepsilon^3$$

Equazione 1.1

dove F è la forza di compressione, E il modulo di Young e ν il coefficiente di Poisson.

Il secondo contributo ha un andamento cubico al crescere di ε :

$$\left(\frac{F}{Erh}\right)_{bending} = \frac{4}{\sqrt{3(1-\nu^2)}} \frac{h}{r} \varepsilon$$

Equazione 1.2

Quindi, la forza totale può essere stimata come la somma dei due termini come

$$\frac{F}{Erh} = \frac{4}{\sqrt{3(1-\nu^2)}} \frac{h}{r} \varepsilon + 4\pi\varepsilon^3$$

Equazione 1.3

I modelli analitici che non considerano la flessione, predicono che l'andamento di F/Erh dipenderà solamente dallo spostamento relativo. Non vi sarà quindi dipendenza dallo spessore di parete h .

Se il contributo dato dalla flessione è incluso, allora il profilo della forza dipenderà sia da ε che da h/r .

In sostanza, il modello permette la determinazione del prodotto ($E \cdot h$) a partire dai dati di compressione a bassi valori di deformazione ($\varepsilon \leq 0,1$).

Tutte le simulazioni, mostrate in questo modello, sono state fatte assumendo lo *shell* come incomprimibile (coefficiente di Poisson 0,5). La parete è stata inoltre modellizzata come materiale elastico lineare utilizzando il modulo di Young (E). Modelli non lineari sono stati utilizzati in precedenza, ma non sono stati riportati in questo caso, in quanto nel calcolo di E sono state effettuate solamente piccole compressioni (fino a deformazioni frazionali di 0,1). Il parametro chiave in questa analisi è il rapporto h/r , tra 0,33% e 14%. Le simulazioni FEM, inoltre, non tengono conto degli effetti viscoelastici, ritenuti non rilevanti in questo tipo di analisi.

La Figura 1.13 mostra l'andamento della forza normalizzata con quella a $\varepsilon=0,1$ in relazione alla deformazione frazionale, per differenti rapporti h/r tra 0,33% e 12,4%. Per ogni rapporto h/r si osserva come l'andamento della forza sia diverso, mettendo in risalto l'importanza del contributo di flessione. Per deformazioni maggiori, gli effetti dello spessore di parete

diventano meno importanti, incominciando a predominare il contributo di allungamento. Per piccoli valori di h/r l'andamento segue quello cubico, mentre per valori di h/r più elevati predomina l'effetto di flessione.

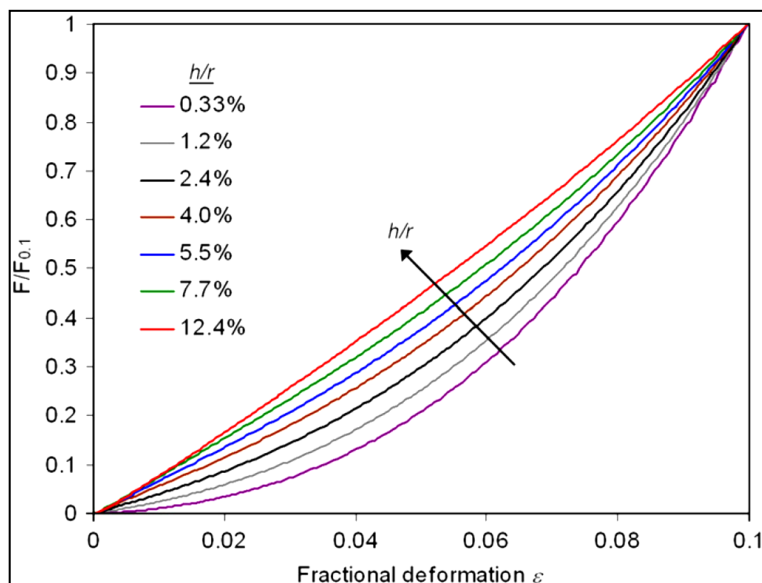


Figura 1.13 Forza di compressione normalizzata con quella a $\epsilon=0,1$ per microcapsule con differenti rapporti h/r .⁴⁵

In Figura 1.14, i risultati delle analisi FEM sono confrontati con le equazioni 1.2 e 1.3, discusse in precedenza per piccole deformazioni. La forza di flessione descritta nell'equazione 1.2 concorda con le deformazioni di ordine di grandezza pari allo spessore della parete, ad esempio $h/r=7,7\%$ per $\epsilon < 0,06$; mentre la forza complessiva descritta nell'equazione 3.3 è concorde per capsule di *shell* sottile, ad esempio $h/r=0,33\%$ per $\epsilon < 0,07$.

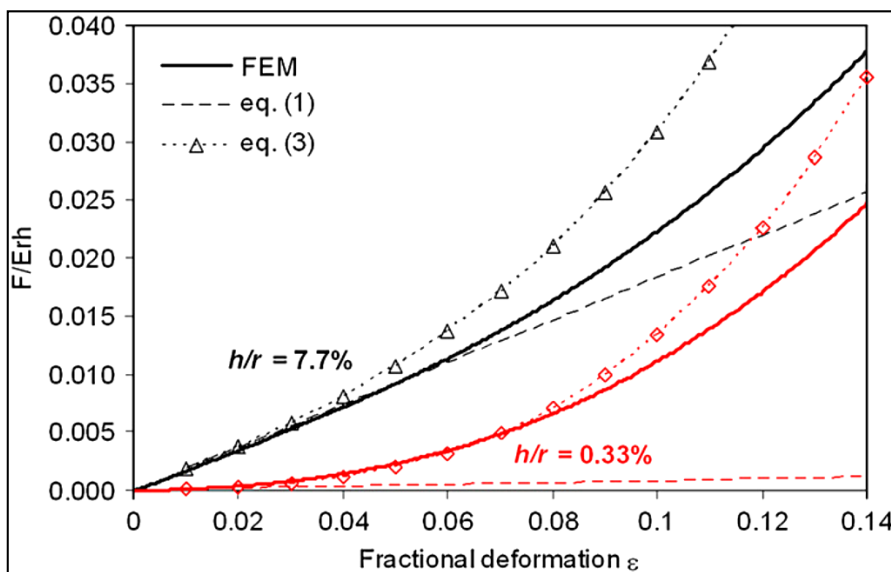


Figura 1.14 Confronto dei dati ricavati con analisi FEM per due rapporti h/r (linea continua) con quelli calcolati utilizzando l'equazione 1.2 (linea tratteggiata) e l'equazione 1.3 (linea a punti e tratteggiata).⁴⁵

Quindi le equazioni risultano valide per la stima delle proprietà elastiche, ma solo per piccole deformazioni.

Una semplificazione, introdotta per considerare la validità dell'Equazione 1.1, è quella che, al di fuori della zona di contatto, la forma della capsula rimanga sferica. Questa semplificazione è valida per capsule con parete sottile, per piccole deformazioni, ma non funziona per grandi deformazioni ($\varepsilon > 0,1$) e per capsule con spessore di parete maggiore. Se non si tiene conto del contributo di flessione, si sovrastima il valore di $E \cdot h$.

La determinazione delle proprietà elastiche richiede il confronto tra l'andamento sperimentale della forza e quello dato dalla simulazione, che come si nota in Figura 1.14, dipende dal rapporto h/r . Questo può essere determinato a priori se si conosce il valore di h . Spesso però, esperimenti di compressione sono realizzati senza conoscere lo spessore h della singola capsula. Tuttavia, il rapporto h/r può essere stimato confrontando le forze frazionali a differenti deformazioni con quelle di Figura 1.13. Il motivo per cui si sceglie di normalizzare le curve rispetto al valore della forza per $\varepsilon = 0,1$ è perché in questo caso la deformazione non è troppo ampia da determinare effetti di non elasticità. Dallo stesso grafico è stato selezionato il *range* di deformazione frazionale tra 0,03 e 0,08, poiché mostra la maggior dipendenza da h/r . I risultati del modello di Mercadè-Prieto portano all'Equazione 1.4:

$$E h_{\varepsilon} = \frac{\frac{F_{\varepsilon}}{r}}{a\varepsilon^2 + b\varepsilon + c}$$

Equazione 1.4

dove a , b e c sono funzioni polinomiali di h/r . Questo metodo ha il vantaggio di poter essere implementato in un foglio di calcolo senza l'utilizzo di programmi particolari, permettendo quindi una rapida valutazione di $E \cdot h$.

In Figura 1.15a si può osservare l'andamento sperimentale della forza, normalizzata rispetto al diametro delle capsule, in funzione della deformazione, per capsule di vari diametri. La normalizzazione è utile per un migliore confronto dei risultati sperimentali con i risultati derivanti dalla modellazione agli elementi finiti (FEM).

La Figura 1.15b mostra l'andamento della forza fino a deformazioni frazionali di 0,1. Si osserva un segnale molto rumoroso che aumenta l'incertezza nei valori stimati di h/r e $E \cdot h$. In aggiunta si hanno forze di valori diversi a seconda del *range* dimensionale, dovute dai rapporti h/r più grandi per capsule più piccole.

I risultati delle prove di compressione sono sintetizzati in Figura 1.16.

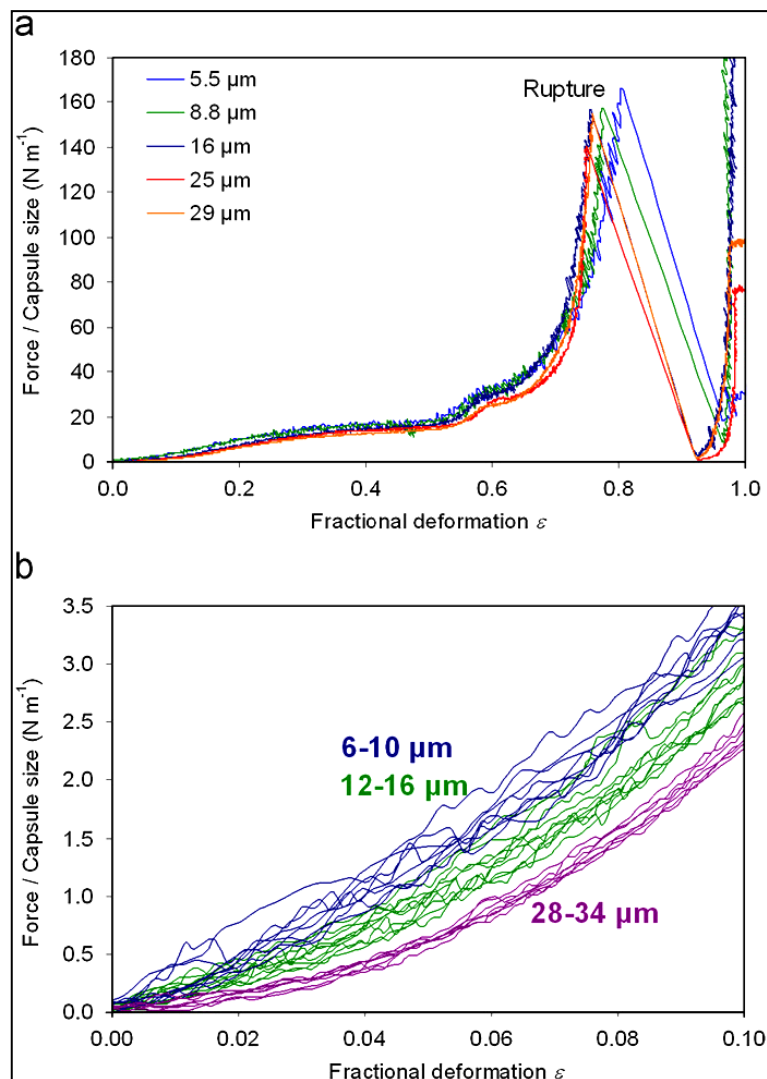


Figura 1.15 Curve di forza normalizzata in funzione della deformazione, al variare della dimensione delle capsule: a) Rottura per compressione e b) ingrandimento fino a $\varepsilon = 0,1$.⁴⁵

Come affermato in precedenza, il valore calcolato di h/r aumenta per capsule più piccole: da circa 1% per capsule di dimensioni maggiori, al 7% per quelle di diametro minore. Il prodotto $E \cdot h$ risulta essere indipendente dalla dimensione della capsula. Noto h/r si può calcolare lo spessore di parete per ogni capsula (Figura 1.16b)), indipendente dalla dimensione della microcapsula. Il valore di E ricavato risulta essere compreso nell'intervallo $1,6 \pm 0,3$ GPa. I valori stimati dello spessore di parete, indipendenti dalla dimensione della microcapsula, sono in ottimo accordo con misure di microscopia elettronica a trasmissione (TEM): 210 ± 3 nm. Nel presente lavoro di tesi, sono stati confrontati gli andamenti ottenuti sperimentalmente con quelli ottenuti dal modello, in modo da verificare la possibilità di ricavare il valore di modulo elastico e lo spessore della parete delle microcapsule.

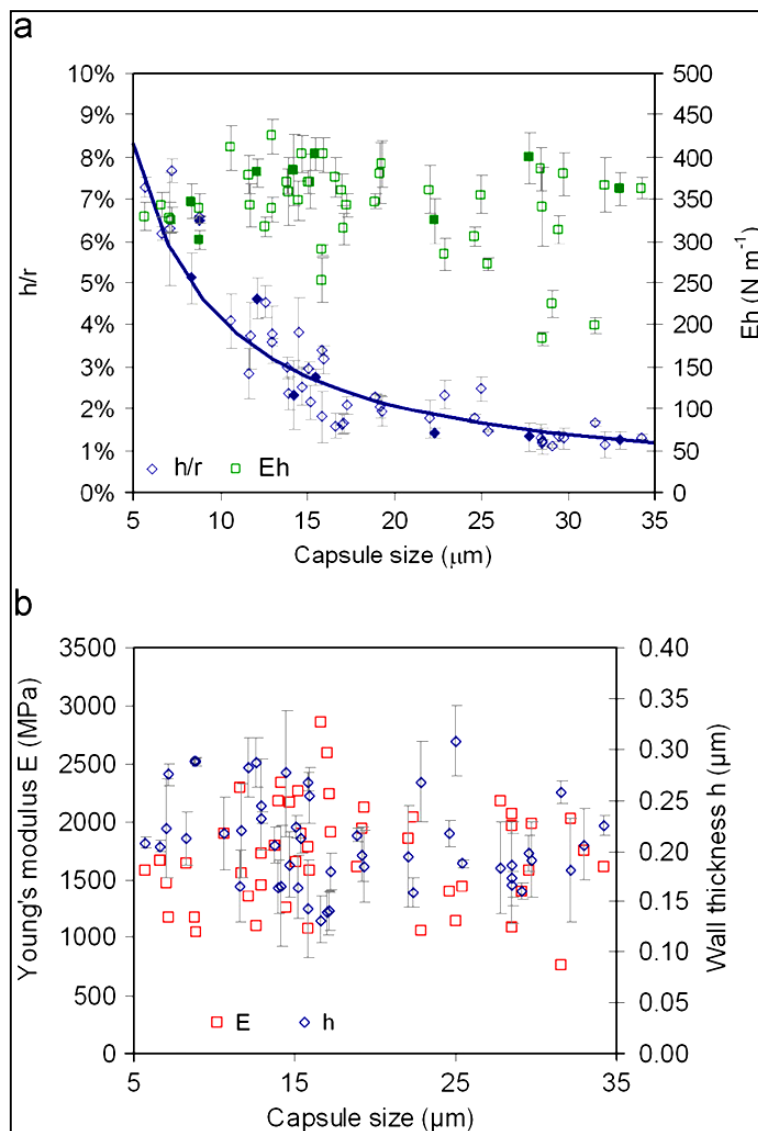


Figura 1.16 a) Valori stimati di h/r (\diamond) e $E \cdot h$ (\square) per ogni prova di compressione; la linea continua descrive il rapporto h/r teorico per uno spessore di parete medio di $0,2 \mu\text{m}$. b) Spessori di parete h stimati (\diamond) per ogni capsula, usando i profili di compressione, da cui calcolare E (\square).⁴⁵

1.3 MATERIALI SMART A RISPOSTA CROMATICA (STIMOLO MECCANICO)

I materiali *smart* a risposta cromatica sono molto interessanti dal punto di vista applicativo, in quanto permettono all'occhio umano di identificare la risposta di un materiale ad un dato stimolo esterno. Una risposta cromatica può segnalare e rendere visibile un eventuale danneggiamento meccanico all'interno di un materiale, prevenendo in alcuni casi catastrofici esiti. Sebbene nell'ultima decade, i materiali *self-healing* siano stati oggetto di una attenzione crescente della comunità scientifica raggiungendo risultati sorprendenti, nulla è stato riportato riguardo la combinazione delle proprietà di rilevamento del danno e di riparazione all'interno

di uno stesso materiale. Negli esseri umani un semplice taglio sulla pelle, che innesca il sanguinamento e la successiva riparazione, rappresenta un esempio illustrativo del cambiamento di colore e in parallelo dell'autoriparazione. Riuscire a trasferire lo stesso meccanismo all'interno di un materiale sintetico può comportare un'estensione della vita utile dello stesso, mantenendo l'integrità e la bellezza originale.

In un recente lavoro, Urban⁴⁶ descrive particelle colloidali di copolimero che, mediante coalescenza, formano un *film* in grado di cambiare colore inseguito a danneggiamento sulla sua superficie. Attraverso l'esposizione del materiale alla porzione visibile della radiazione elettromagnetica (~ 580 nm), alla temperatura, e /o ad atmosfere acide, non solo il danneggiamento meccanico viene riparato, ma svanisce anche il segno di colore rosso indicante il danno.

La Figura 1.17 illustra le immagini ottiche del *film* copolimerico non colorato (A-1), danneggiato meccanicamente con un intaglio di 10 μm di larghezza (A-2) e seguito da un'esposizione alla luce visibile o alla temperatura (A-3).

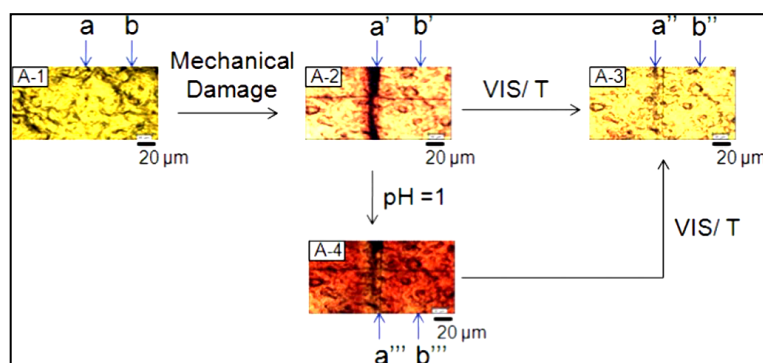


Figura 1.17 Immagini ottiche del *film* di copolimero: non danneggiato (A-1), danneggiato meccanicamente (A-2), dopo l'esposizione alla radiazione visibile o alla temperatura (A-3) e dopo l'esposizione ai vapori acidi (A-4).⁴⁶

Come si osserva in figura, l'area **a** (A-1) diventa di colore rosso dopo il danneggiamento meccanico (A-2-**a'**), ma quando è esposta alla radiazione visibile (~ 580 nm) o alla temperatura (95 °C) essa ritorna al suo stato originale, non danneggiato e non colorato di rosso (A-3-**a''**). L'area non danneggiata rimane inalterata durante l'intero processo. L'esposizione ai vapori acidi porta l'intero *film* a colorarsi di rosso (A-4), ma l'area danneggiata viene riparata e il colore originale può essere riottenuto esponendo il materiale alla radiazione visibile (~ 580 nm) o alla temperatura di 95 °C.

In aggiunta è stata effettuata una analisi meccanica della forza applicata al materiale in funzione dello spostamento (Figura 1.18). Dall'analisi svolta, si osserva come il materiale

abbia una resistenza meccanica minore dopo essere stato danneggiato, ma che, dopo aver subito il processo riparativo, riacquisisca proprietà meccaniche paragonabili a quelle originali.

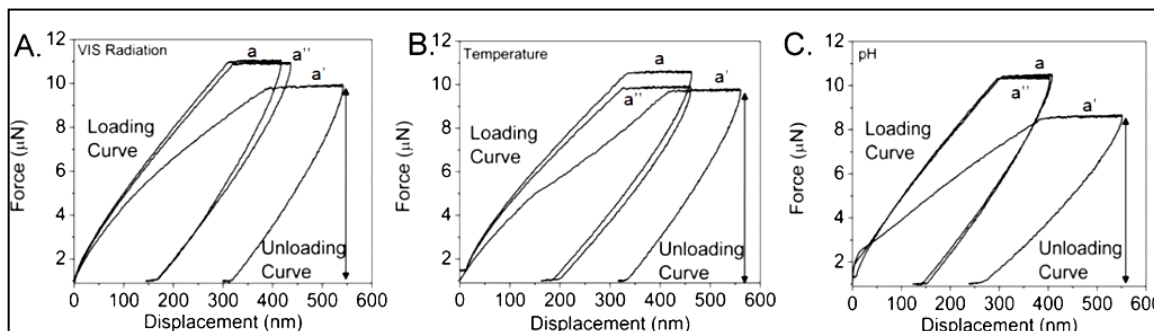


Figura 1.18 Forza in funzione dello spostamento per il *film* di copolimero: prima del danneggiamento (a), dopo il danneggiamento (a') e dopo la riparazione (a'') tramite esposizione alla radiazione visibile (A), alla temperatura (B) e all'ambiente acido (C).⁴⁶

Sottos *et al.* hanno descritto, in una recente pubblicazione⁴⁷, un materiale polimerico a base di polimetilacrilato (PMA), funzionalizzato con una molecola capace di dare una risposta mecano-chimica. Si tratta di uno spiro-pirano, una molecola ciclica in grado di subire una reazione reversibile elettrociclica di apertura di anello, con conseguente variazione di colore passando dalla forma ciclica spiranica alla forma aperta, merocianina (Figura 1.19). Il nuovo polimero funzionalizzato esibisce dunque una risposta termo- e foto-cromica, se sottoposto a trazione, evidenziando quindi lo stress meccanico a cui è sottoposto il materiale. Si tratta dunque di un materiale in cui è possibile la visualizzazione del danno grazie a una variazione di colore.

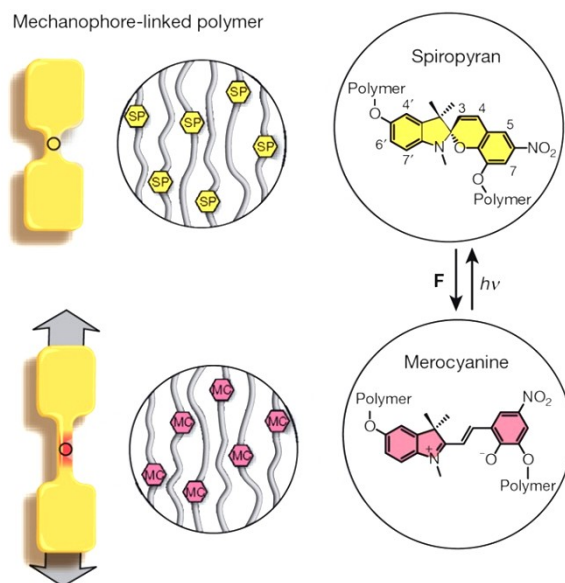


Figura 1.19 Materiale *smart* a risposta cromatica ottenuto da PMA con inserimento di molecole di spiroirano. Lo schema sintetico illustra la conversione della molecola spiroiranicca SP a merocianina MC mediante l'applicazione di una forza F; il processo inverso avviene per irraggiamento con luce visibile.⁴⁷

L'individuazione visiva di un danno meccanico può essere realizzato anche usando microcapsule, come dimostrato da Moore e collaboratori.⁴⁸ Il composto 1,3,5,7-cicloottatetraene (COT) è stato incapsulato in un doppio *shell* polimerico PU/PUF. Il COT è una olefina ciclica coniugata in grado di polimerizzare in presenza di un catalizzatore a base di rutenio dando origine al poliacetilene, una molecola intensamente colorata (Figura 1.20).

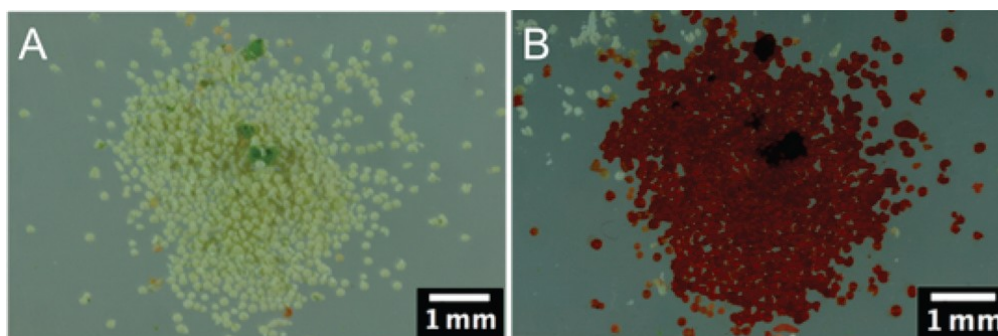


Figura 1.20 Immagine delle microcapsule (A) contenenti COT e (B) delle microcapsule rotte in presenza del catalizzatore di Grubbs-Love.⁴⁸

Le microcapsule contenenti COT sono state quindi inserite in una matrice polimerica poliacrilica PAA insieme al catalizzatore di Grubbs-Love. Quando il materiale composito viene danneggiato, le microcapsule si rompono e fuoriesce il cicloottatetraene che, a contatto con il catalizzatore, subisce polimerizzazione per metatesi con apertura di anello (ROMP). La formazione del poliacetilene evidenzia la formazione della cricca colorandola in rosso porpora (Figura 1.21).

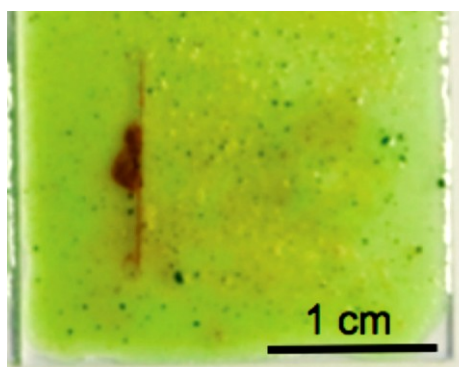


Figura 1.21 Immagine del materiale composito PAA contenente il 15% di microcapsule con COT e 1,5% di catalizzatore di Grubbs-Love, due minuti dopo l'esecuzione dell'intaglio.⁴⁸

L'approccio appena descritto potrebbe essere in linea di principio estentibile a materiali convenzionali di varia natura, trasformandoli in materiali *smart* a risposta cromatica per semplice introduzione di microcapsule contenenti un sistema cromoforico. Il limite del sistema basato sul cromoforo COT è che esso richiede un catalizzatore troppo costoso per essere utilizzato su ampia scala, che di conseguenza ne impedisce l'applicazione a livello industriale.

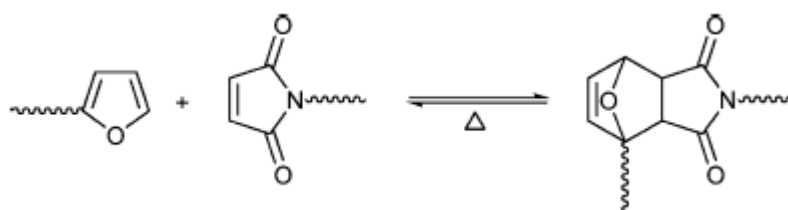
1.4 MATERIALI SMART A RISPOSTA NON CROMATICA (STIMOLO TERMICO)

L'idea di realizzare materiali *smart self-healing*, capaci di ripararsi autonomamente e per un numero teoricamente infinito di volte, ha alimentato la ricerca sui materiali rispondenti a uno stimolo termico. Questi materiali sono caratterizzati dalla presenza di un elevato numero di legami covalenti reversibili attivabili con il calore.

Inizialmente, legami reversibili non covalenti, quali legami idrogeno, van der Waals interazioni diolo-dipolo, *etc*, sono stati sfruttati nel tentativo di realizzare materiali autoriparanti⁴⁹. Legami di questo tipo sono risultati però troppo deboli per ottenere un reale processo di cura in un materiale.

In un materiale polimerico, è auspicabile che il processo di *healing* sia a carico di legami covalenti più forti in modo da garantire il ripristino delle caratteristiche strutturali di materiali con elevata densità di reticolazione, elevato modulo elastico e elevato carico a rottura, con un'eccellente resistenza ai solventi. Dunque reazioni reversibili termicamente e in particolare la reazione di Diels-Alder (DA), sono state studiate per la reticolazione di polimeri lineari con capacità autoriparante. La reazione DA risale al 1928, anno in cui Diels ed Alder⁵⁰, misero a punto una reazione che coinvolgeva l'addizione concertata di un diene coniugato con un dienofilo a formare un anello cicloesenico, contenente due nuovi legami carbonio-carbonio. Questa ciclo addizione è attivata termicamente ed è reversibile.

I primi polimeri termoreversibili sono stati realizzati a partire da polimeri lineari funzionalizzati con l'incorporazione di un diene e un dienofilo. Questi polimeri consistevano di legami covalenti stabili a formare il reticolo del *network* e legami covalenti reversibili capaci di realizzare il processo di riparazione in seguito a attivazione termica.⁵¹ Il materiale così ottenuto se lesionato può essere riparato sfruttando la reazione inversa alla DA. I legami reversibili del materiale danneggiato, sottoposto alla temperatura della retro-DA e successivamente riportato a temperatura ambiente, si riformano e sono in grado di ripristinare la struttura polimerica. Il sistema furano/maleimmide è stato il più studiato in quanto l'addotto DA che ne deriva (Schema 1.1) è reversibile a temperature relativamente basse (120-150 °C).



Schema 1.1 Equilibrio DA tra gruppi furano e maleimmide nella sintesi di una macromolecola termoreversibile.⁵¹

Nel 2002, Chen *et al.*⁵² fu il primo a descrivere un network macromolecolare reticolato via reazione DA e quindi con un alto numero di legami covalenti reversibili. È stata utilizzata una cicloadizione DA termicamente reversibile tra un multi-diene (multi-furano, F) e un multidienofilo (multimaleimmide, M). Più precisamente è stato usato un “tetrafurano” (4F) e una maleimmide con tre gruppi funzionali (3M) che per reazione termica formano un *network* altamente reticolato (3M4F) e termicamente reversibile tramite una reazione di retro-DA. La polimerizzazione avviene alla temperatura di 75 °C. Il modulo di Young e quello di Poisson sono rispettivamente 4,72 GPa e 0,349, paragonabili a quelli delle resine epossidiche e dei poliesteri insaturi presenti in commercio.

Per determinare l'efficienza della riparazione sono stati effettuati dei test su campioni del polimero 3M4F. Con una lama è stata creata una pre-cricca nel materiale, quindi il materiale è stato portato a rottura e attuata la riparazione tra 120 °C e 150 °C tenendo unite le due parti fratturate. In questo range di temperatura avviene la reazione di retro-DA, con formazione dei monomeri iniziali. Tramite un lento raffreddamento i monomeri polimerizzano nuovamente, con formazione dei legami DA. La zona riparata è stata poi analizzata tramite microscopia SEM. In Figura 1.22 si osserva il materiale riparato con evidenza della precedente rottura dovuta a un non perfetto accoppiamento delle due superfici fratturate. Dalle prove a trazione, eseguite sul materiale prima della frattura e dopo la riparazione, si ricava che l'efficienza di riparazione si attesta intorno al 50%, dopo un trattamento di 24 ore a 130 °C.

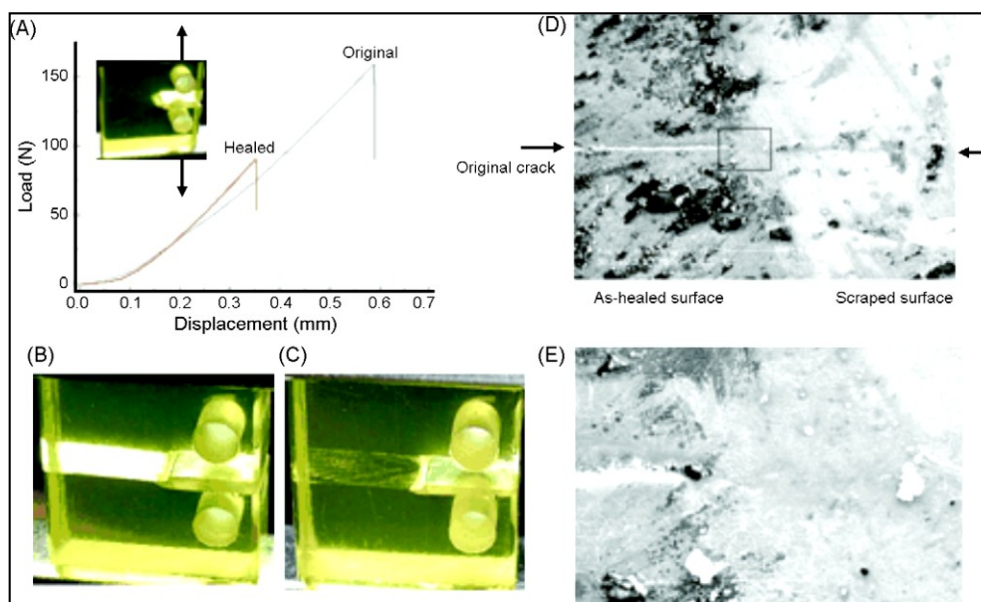
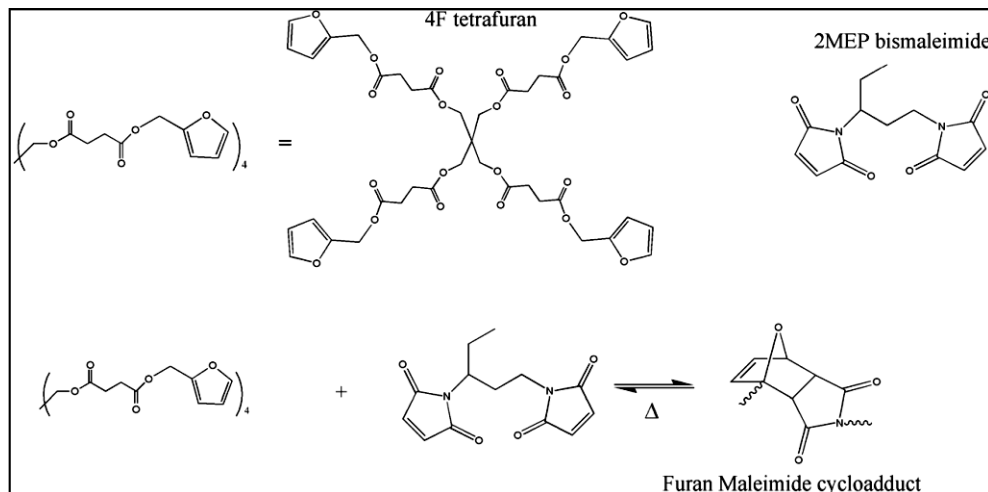


Figura 1.22 Efficienza di riparazione del materiale termoisolante. A) prove a frattura del campione vergine e riparato; B) campione prima del trattamento termico; C) campione dopo il trattamento termico; D) Immagine SEM della superficie del campione riparato; E) immagine (D) ingrandita.⁵²

Un materiale simile è stato sintetizzato nel 2007 da Plaisted e Nemat-Nasser⁵³. Si tratta di un polimero altamente reticolato, termicamente reversibile ottenuto da una molecola con quattro gruppi furano (4F), combinata in rapporto stechiometrico con una bismaleimide (2MEP, una bismaleimide), a formare un cicloaddotto (2MEP4F) (Schema 1.2).



Schema 1.2 Schematizzazione della reazione tra una molecola “multi-furanica” fatta reagire in rapporto stechiometrico con una molecola “multi-maleimidica” a dare il cicloaddotto 2MEP4F.⁵³

Il polimero è stato caratterizzato dal punto di vista meccanico, effettuando cicli ripetuti di frattura e riparazione stimolata termicamente.

Per le prove di frattura è stata utilizzata una geometria del campione che permettesse una propagazione controllata della cricca, così da non permettere la rottura del campione in due parti distinte, e poter meglio allineare le superfici fratturate prima del processo di *healing*. Il provino è detto DCDC (*double cleavage drilled compression*), e riportato in Figura 1.23.

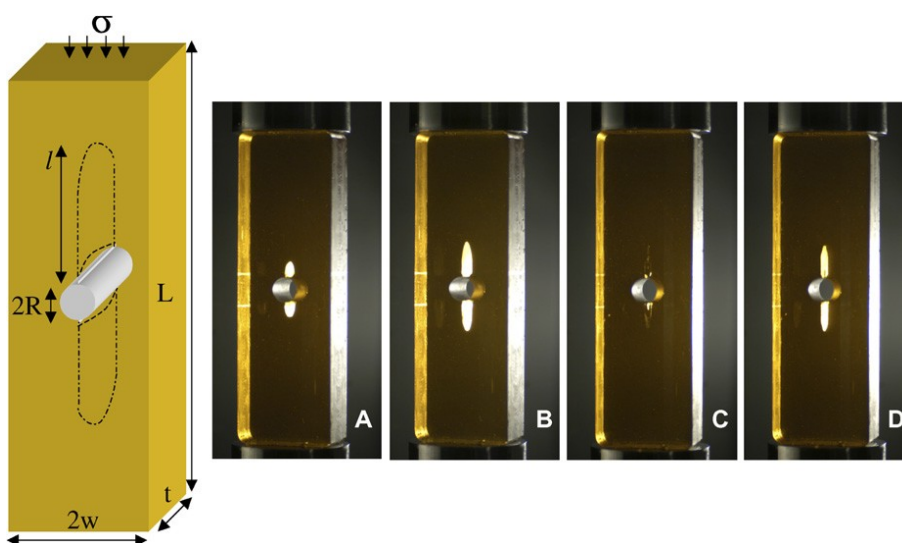


Figura 1.23 A sinistra è riportato uno schema della geometria del campione DCDC. Le linee tratteggiate rappresentano la localizzazione della pre-cricca e l'estensione della stessa durante la prova. A) campione vergine, con foro e precricca; B) campione dopo la prima frattura; C) campione dopo il primo trattamento di riparazione; D) campione dopo la seconda frattura.⁵³

In questo caso il processo di riparazione è stato effettuato a temperature più basse rispetto a quella in cui avviene la *retro-DA* (115 °C). Al di sopra di 115 °C, applicando una pressione per unire le superfici fratturate, il provino subisce un danneggiamento a *creep*. A 85 °C si osserva una parziale riparazione già dopo 30 minuti. Scaldando ulteriormente il materiale a 95 °C, ma senza applicare una pressione, viene recuperata la rigidità del materiale, senza danneggiarlo strutturalmente. I risultati indicano che il grado di riparazione non aumenta se si prolunga il ciclo termico per più di un'ora. Infatti simili efficienze di *healing* si ottengono sia per un ciclo di 10 ore a 85 °C seguito da 3 ore a 95 °C, che per un ciclo di 30 minuti a 85 °C seguito da 30 minuti a 95 °C. Di seguito vengono riportati i grafici di due prove meccaniche, con cicli di frattura e successiva riparazione ripetuti nel tempo (Figure 1.24 e 1.25). In entrambi i casi, il test consiste di cinque cicli ripetuti di frattura e riparazione, e la lunghezza della cricca è normalizzata rispetto al raggio del foro al centro del campione. Quello che cambia è il ciclo termico di *healing* applicato. Per il secondo provino, durante il primo *healing*, è stato utilizzato lo stesso ciclo termico del primo campione. *Healing 2* e *3* subiscono il seguente ciclo: 85 °C per un'ora con pressione, e 95 °C per un'altra ora senza pressione. Nell'*healing 4* si ha una ulteriore diminuzione dei tempi: 30 minuti a 85 °C con pressione, e 30 minuti a 95 °C senza pressione. Dai risultati è possibile osservare che, nonostante i diversi tempi di riscaldamento, si ottengano simili sforzi a rottura. Nel caso in cui non venga effettuato il riscaldamento a 95 °C, si ha uno sforzo a rottura minore, il che indica un non completo processo riparativo ("*heal 5*" in Figura 1.25).

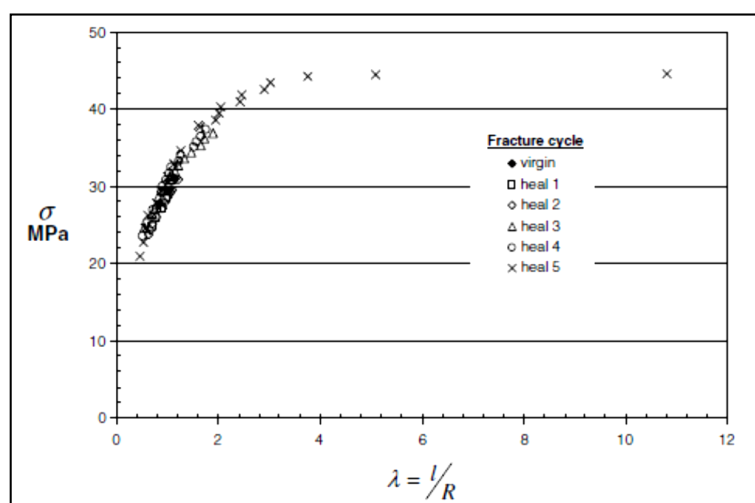


Figura 1.24 Andamento sforzo-lunghezza della cricca normalizzata, per cinque cicli frattura-riparazione. Trattamento termico: 10 ore a 85 °C applicando una pressione, 3 ore a 95 °C senza applicazione di pressione.⁵³

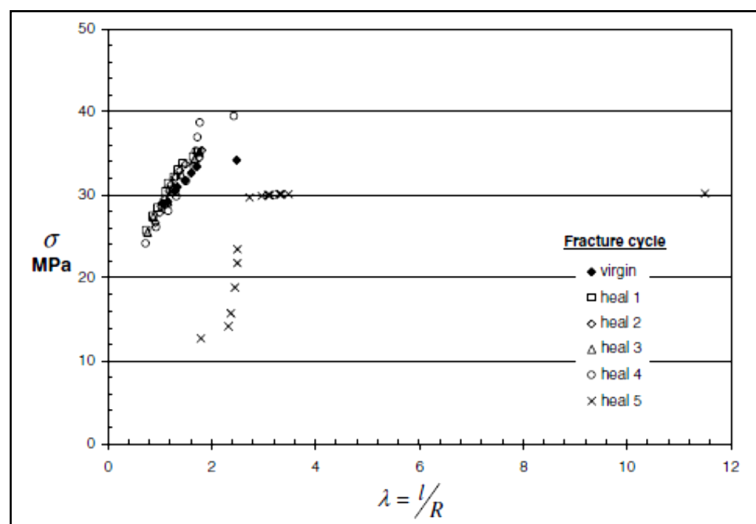


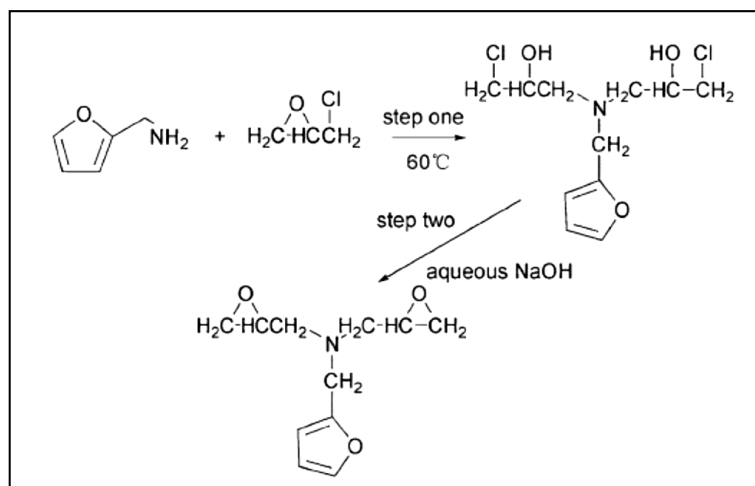
Figura 1.25 Andamento sforzo-lunghezza della cricca normalizzata, per cinque cicli frattura-riparazione per il provino 2.⁵³

Tutto ciò è in contrasto con il fenomeno di *healing* osservato nei polimeri termoplastici. Infatti, a differenza di questi, il processo di riparazione del polimero 2MEP4F avviene rapidamente e non ha una dipendenza dal tempo. Non vi è quindi una dipendenza dalla diffusione delle catene polimeriche all'interfaccia delle superfici fratturate.

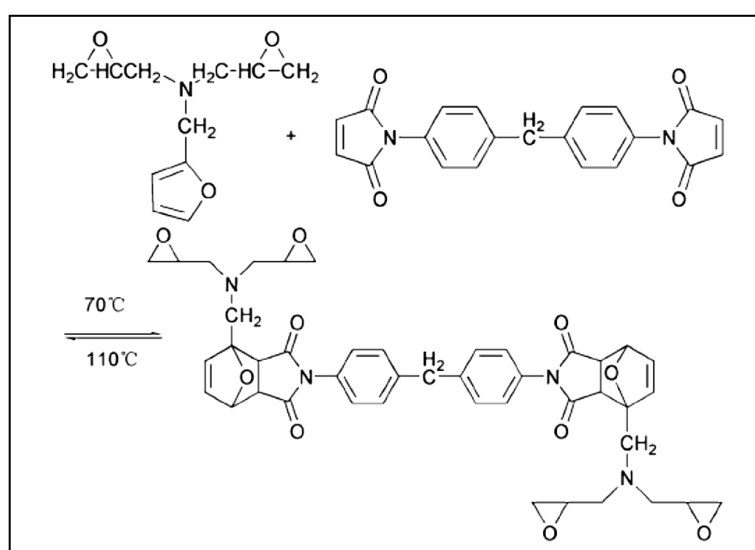
In uno studio più recente, Tian *et al.*⁵⁴, descrive un materiale avente le caratteristiche meccaniche di una resina epossidica, e quelle di reversibilità tipiche di un addotto DA. In questo caso è possibile applicare un ciclo termico di riparazione a temperatura superiore a quella della *retro*-DA, in quanto il materiale non viene danneggiato strutturalmente grazie alla stabilità termica impartita dai legami covalenti della resina epossidica. Infatti, le reazioni che coinvolgono i gruppi epossidici e gli induritori sono generalmente irreversibili.

La resina epossidica, N,N-diglicidil-furfurilamina (DGFA) sintetizzata, contiene contemporaneamente gruppi epossidici e furanici (Schema 1.3). I gruppi epossidici sono in grado di reagire con un generico agente di cura, come una anidride, per formare il reticolo epossidico, fornendo un materiale con eccezionali proprietà meccaniche e resistenza termica. Come anidride è stata utilizzata l'anidride metilesaidroftalica (MHHPA). Nel contempo, i gruppi furano possono reagire con la N,N'-(4,4'-difenilmetano)bismaleimide (DPMBMI), introducendo legami DA termicamente reversibili all'interno della resina (Schema 1.4).

Una verifica dell'avvenuta reazione DA è fornita dall'analisi FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), in cui il prodotto ottenuto dopo 24 ore a 66 °C mostra un picco a 1771 cm⁻¹, specifico dell'addotto DA delle maleimmidi (Figura 1.26).



Schema 1.3 Schema della sintesi del DGFA.⁵⁴



Schema 1.4 Reazioni di DA e *retro*-DA tra DGFA e DPMBMI.⁵⁴

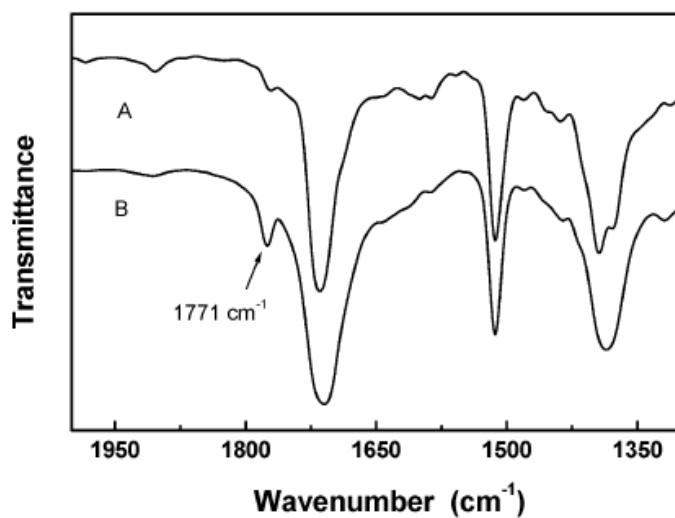


Figura 1.26 Spettro FTIR di (A) DGFA + DPMBMI e (B) DGFA + DPMBMI trattato a 66 °C per 24 ore.⁵⁴

Confrontando le proprietà meccaniche del materiale sintetizzato con quelle di un generico bisfenolo-A curato con MHHPA, si osserva come siano molto simili (Tabella 1.8). Inoltre, è stato osservato, tramite analisi DSC, che la temperatura in cui avviene la reazione di *retro-DA* è minore di quella di transizione vetrosa della resina DGFA/MHHPA.

Properties	DGFA/MHHPA/ DPMBMI crosslinked polymer	Bisphenol-A epoxy cured by MHHPA ²⁷
Young's modulus (GPa)	2.5	1.8
Tensile strength (MPa)	53	65
Elongation at break (%)	1.5	—
Flexural modulus (GPa)	4.6	2.6
Flexural strength (MPa)	110	128

Tabella 1.8 Proprietà meccaniche dei due sistemi epossidici a confronto.⁵⁴

Un ulteriore sviluppo in questo settore è riportato in un lavoro di Park et al.⁵⁵, in cui viene sintetizzato un sistema bismaleimide/tetrafurano (2MEP4F) quale materiale polimerico, e fibre di carbonio al suo interno.

Il materiale ottenuto è stato sottoposto a delaminazioni indotte e deformazioni permanenti, utilizzando una prova meccanica a flessione in tre punti. I danneggiamenti nella matrice, come la delaminazione, sono riparati utilizzando un riscaldamento elettrico resistivo attraverso le fibre di carbonio. Poiché l'*healing* è limitato alla zona del materiale polimerico termicamente riparabile, la resistenza meccanica del composito non è recuperabile se vengono danneggiate anche le fibre di carbonio. L'efficienza di *healing* dipende dalla grandezza del danneggiamento, dalla temperatura e dalla pressione esercitata sul materiale. Più a lungo viene tenuto alla temperatura in cui avviene la *retro-DA*, maggiore sarà il recupero delle proprietà meccaniche.

CAP. 2 MATERIALI E METODI

2.1 MATERIALI

2.1.1 MICROCAPSULE PER SELF-HEALING

La sintesi delle microcapsule consiste in una polimerizzazione in emulsione olio/acqua (Figura 2.1), utilizzando la tecnica della polimerizzazione *in situ*, la polimerizzazione interfacciale, oppure entrambe, a seconda della morfologia desiderata. Durante il mescolamento dei diversi componenti si ottengono delle goccioline di fase organica sospese in acqua su cui far avvenire la reazione di polimerizzazione e ottenere delle capsule formate da una parete (*shell*) e da un liquido al suo interno (*core*), schematizzate in Figura 2.2.

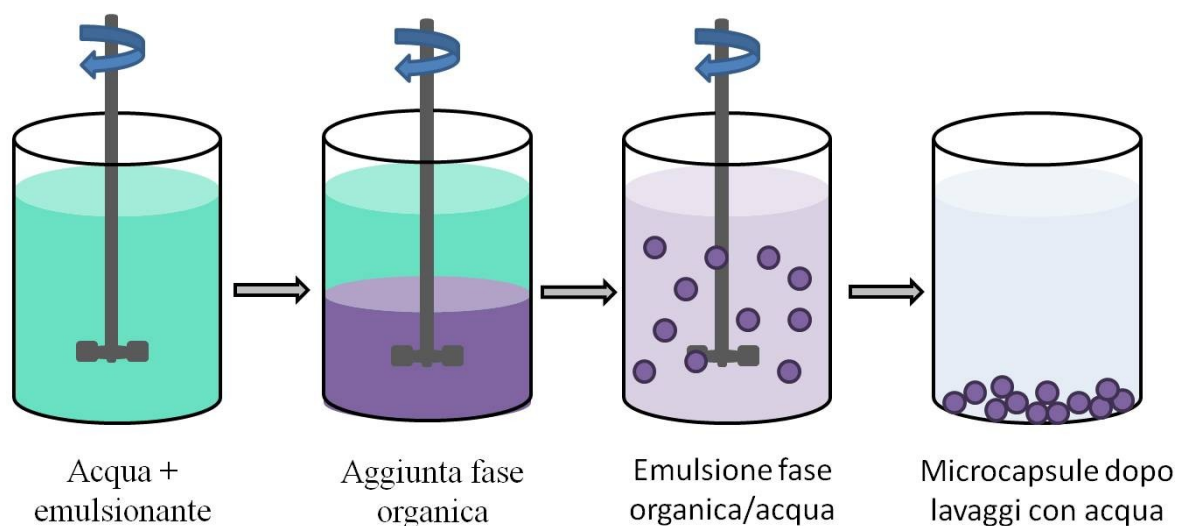


Figura 2.1 Schema della sintesi delle microcapsule in una emulsione fase organica/acqua.

Nel seguente lavoro di tesi sono state sintetizzate microcapsule di poliuretano (PU) riempite con isoforone diisocianato (IPDI) o con un isocianato-silano (IPTS), e di poliurea (PU) o poliuretano-poli(urea-formaldeide) (PU-UF) riempite con isoforone diisocianato (IPDI).

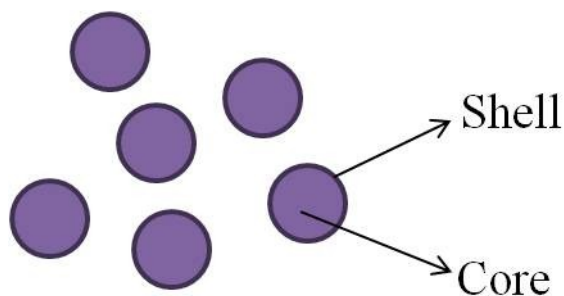


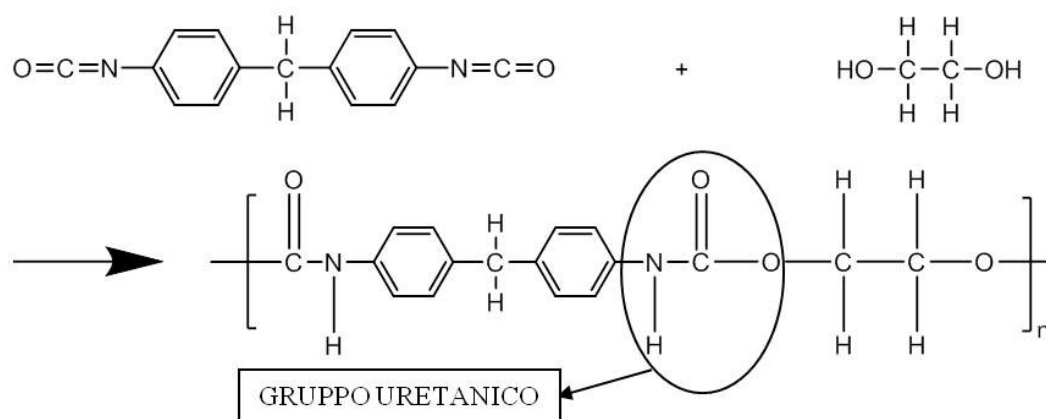
Figura 2.2 Microcapsule ottenute dalla sintesi.

2.1.1.1 MATERIALI PER LO SHELL

RESINA POLIURETANICA

Con il termine poliuretano si indica una vasta famiglia di polimeri in cui la catena polimerica è costituita dalla ripetizione di legami uretanici $-\text{NH}-(\text{CO})-\text{O}$ formatisi dalla reazione tra alcoli, con due o più gruppi idrossilici (dioli o polioli), e isocianati, con più gruppi isocianici per molecola (Schema 2.1).

Questa reazione è considerata un'eccezione alla tipica suddivisione tra reazioni di poliaddizione e policondensazione, in quanto essa, pur non presentando prodotti secondari, viene classificata come reazione di condensazione, a causa della sua cinetica.

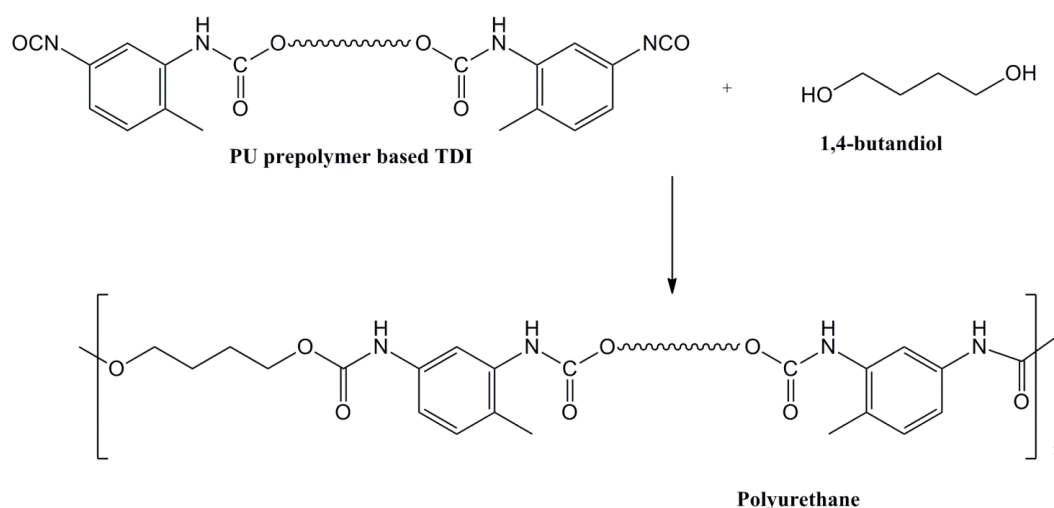


Schema 2.1 Schema della reazione di formazione di un poliuretano a partire da un isocianato e un diolo.

Vi sono diverse tipologie di poliuretano a seconda dell'applicazione. Poliuretani in forma di vernici, fibre tessili, elastomeri, schiume rigide o flessibili sono alcuni esempi di come la scelta di monomeri bifunzionali o trifunzionali e della loro combinazione possa far variare il prodotto finale ottenuto. Solitamente i polioli utilizzati nella sintesi sono sostanze poliossidriliche con peso molecolare che va da 400 a 6000 g/mol e con funzionalità (gruppi ossidrilici reattivi per molecola) comprese tra 2 e 8. I diisocianati utilizzati possono essere di tipo aromatico, alifatico o cicloalifatico. Un esempio è il toluene diisocianato (TDI, miscela di isomeri). Un poliolo e un diisocianato reagiscono tra di loro a dare un prepolimero, caratterizzato da una propria distribuzione di pesi molecolari e da una percentuale di gruppi $-\text{NCO}$ presenti.

A seconda degli usi e quindi delle proprietà che si vogliono ottenere, è possibile realizzare una estensione di catena utilizzando un secondo diolo di basso peso molecolare, come ad esempio l'1,4-butandiolo ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), utilizzato in questo lavoro di tesi (Schema 2.2).

Commercialmente ci sono diversi prepolimeri a seconda del peso e dei gruppi –NCO presenti. In questa tesi è stato utilizzato il DESMODUR® L75 (Bayer MaterialScience), ovvero un poliisocianato aromatico basato sul toluene diisocianato (TDI) e che presenta un peso equivalente pari a circa 315 g/eq, un contenuto di NCO pari a $13,3 \pm 0,4 \%$ e viene fornito al 75% in etilacetato. Generalmente è compatibile con molti poliesteri, polieteri e poliacrilati, e può essere usato in combinazione con altre sostanze contenenti gruppi idrossilici a dare rivestimenti e adesivi poliuretanic bicomponenti che si asciugano all'aria. Sistemi reticolati con il DESMODUR® L75 possono essere usati come rivestimenti per pavimentazioni, metalli, carta, plastiche e substrati minerali. Assicura buona adesione a molti materiali, specialmente plastici, e il suo colore trasparente ne permette l'utilizzo nel *packaging* come adesivo tra *films* di plastica trasparenti.

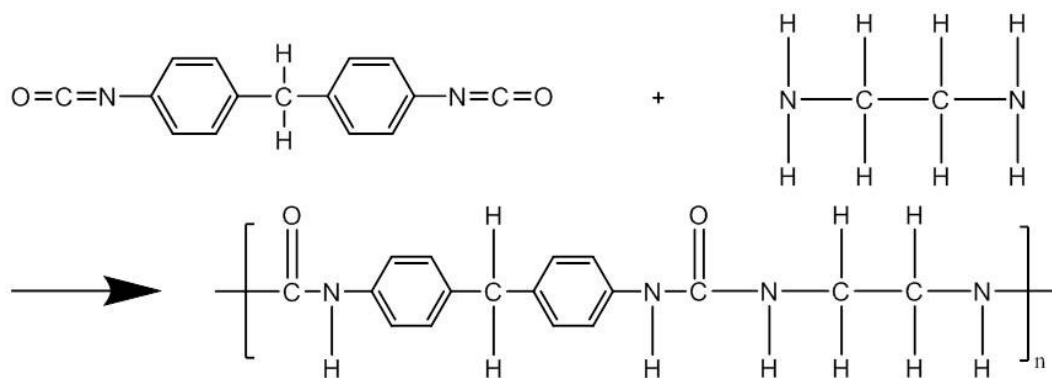


Schema 2.2 Schema della reazione di formazione di un poliuretano a partire da un prepolimero di TDI e 1,4-butandiol.

RESINA POLIUREICA

La reazione di polimerizzazione della poliurea è molto simile a quella che porta alla formazione dei poliuretani. Invece dei polioli, gli isocianati reagiscono con le ammine, più nello specifico una diammina (Schema 2.3).

La reazione effettuata con le ammine conferisce al sistema alcuni vantaggi derivanti soprattutto dalla velocità della reazione che si produce. Ciò è importante soprattutto per quanto riguarda le applicazioni a spruzzo in presenza di temperature molto basse e di umidità. Nel nostro caso sono state utilizzate come ammine la dietilentriammina (DETA) e la trietilentetrammina (TETA).



Schema 2.3 Schema della reazione di formazione di una poliurea a partire da un isocianato e una diammina.

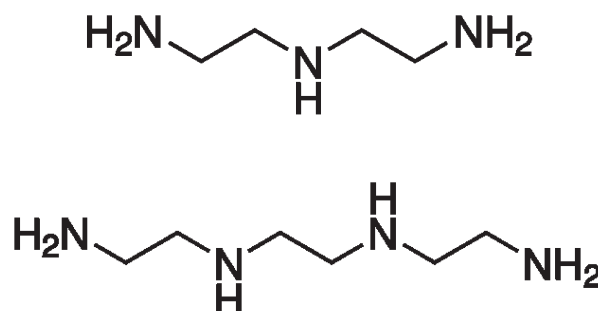
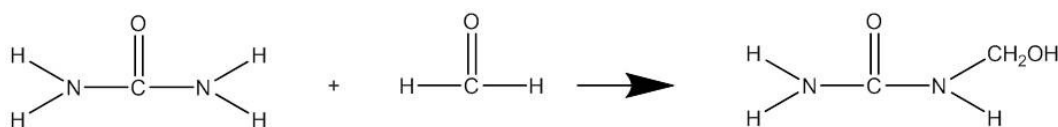


Figura 2.3 Struttura chimica della dietiletriammina (DETA) e della trietilentetrammina (TETA).

RESINA UREA-FORMALDEIDE

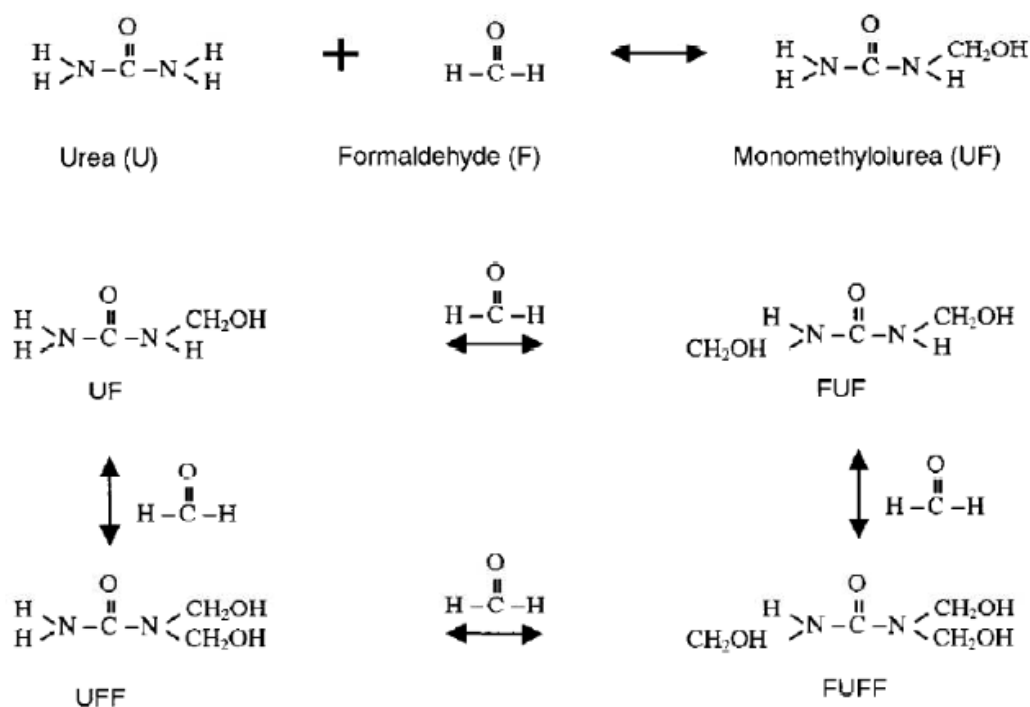
La resina urea-formaldeide, nota anche come resina urea-metanale, chiamata così per la sua via di sintesi comune e struttura generale, è una resina termoindurente non trasparente composta da urea e formaldeide, riscaldata in presenza di una base debole come ammoniaca o piridina (Schema 2.4). Questo tipo di resina viene utilizzata negli adesivi, nei rivestimenti, negli MDF, e negli oggetti stampati. Un uso abituale della resina urea-formaldeide è la sua applicazione, ad esempio, su compensati, impiallaccature e assemblati.



Schema 2.4 Schema della reazione di formazione di urea-formaldeide a partire da urea e formaldeide.

A seconda delle diverse condizioni di reazione si possono ottenere molteplici strutture condensate. Importante è la presenza della formaldeide che da un lato è necessaria per la reazione di indurimento, ma dall'altro produce emissioni nocive. Mentre nella fase di applicazione le resine UF sono solubili o disperdibili in acqua, una volta avvenuto l'indurimento non possono più essere sciolte o deformate.

La reazione tra urea e formaldeide è un processo che può essere visto come a due *step*, ovvero una metilazione alcalina seguita da una condensazione acida. La metilazione è la reazione di addizione di molecole di formaldeide bifunzionale ad una molecola di urea a dare metilol-uree. Aggiungendo quattro molecole di formaldeide si ottiene una tetrametilolurea, secondo lo schema di reazione sotto rappresentato (Schema 2.5).

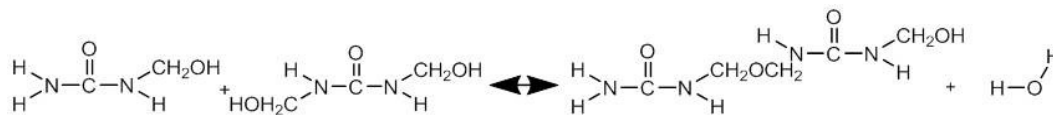


Schema 2.5 Reazioni di metilolazione.

In base alla quantità di formaldeide usata in rapporto a quella di urea, si possono ottenere specie diverse. All'aumentare della prima, si ottiene un numero elevato di gruppi metilolo. Il polimero UF viene a formarsi a seguito della reazione di condensazione in condizioni acide, ovvero quando i gruppi metilolo, l'urea e la formaldeide reagiscono a dare molecole lineari o in parte ramificate, aventi pesi molecolari da medi a elevati. Basse temperature e pH debolmente acidi favoriscono la formazione di legami a ponte metilen-etere (-CH₂-O-CH₂-), mentre temperature elevate e pH più acidi portano a legami metilenici più stabili (-CH₂-). Siccome un ponte etere è meno stabile di un ponte etilenico ed ha bisogno di due molecole di formaldeide che reagiscano tra loro, se ne evita la formazione utilizzando un basso contenuto di formaldeide.

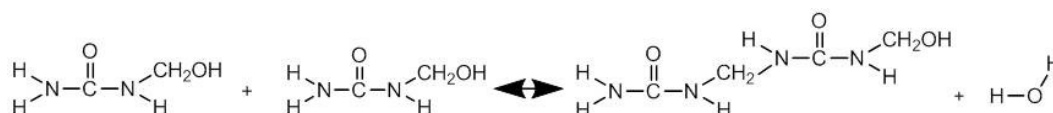
Esistono due tipi di reazione che portano alla formazione di UF (Schemi 2.6 e 2.7):

1. Reazione tra due metilol-gruppi, che porta a legami dimetilen-etere (-N-CH₂-O-CH₂-N-).



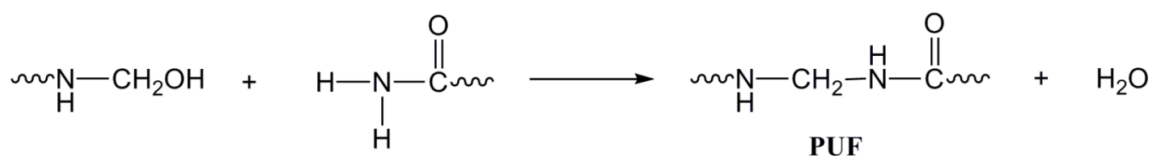
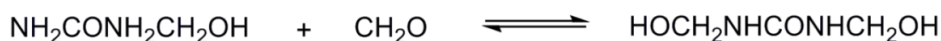
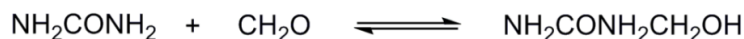
Schema 2.6 Reazione tra due metilol-gruppi.

2. Reazione tra due molecole di monometilolurea, a dare legami metilenici (-N-CH₂-N-).



Schema 2.7 Reazione tra due molecole di monometilolurea.

Nel lavoro di tesi, durante la sintesi delle microcapsule sono stati usati il cloruro di ammonio come iniziatore di reazione e il resorcinolo come agente in grado di aumentare la densità di reticolazione della poli(urea-formaldeide), migliorando in questo modo le proprietà meccaniche delle capsule.



Schema 2.8 Schema della reazione di formazione di poli(urea-formaldeide) a partire da urea e formaldeide.

2.1.1.2 MATERIALI PER IL CORE

ISOFORONE DIISOCIANATO (IPDI)

L'isoforone diisocianato (5-isocianato-1-isocianometil-1,3,3-trimetil-cicloesano) o IPDI (Figura 2.4), è un isocianato alifatico, non usato nella produzione di schiume poliuretaniche ma piuttosto in applicazioni speciali quali *coatings* resistenti all'abrasione e alla degradazione dalla luce UV. Queste proprietà sono particolarmente necessarie per le pitture da esterno.

La principale caratteristica degli isocianati è l'alto grado di reattività del gruppo isocianico -NCO con i gruppi contenenti idrogeno attivo, con cui formano composti uretanici stabili attraverso reazioni esotermiche.

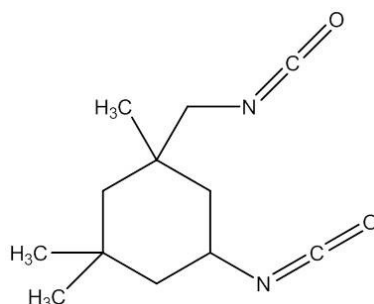


Figura 2.4 Struttura chimica dell'IPDI.

A causa della scarsa solubilità, gli isocianati reagiscono piuttosto lentamente in acqua in assenza di catalisi ed a temperature inferiori a 50°C. Con l'aumento della temperatura la reazione diventa più rapida fino ad assumere caratteristiche violente. La reazione avviene secondo due stadi. Il primo stadio passa attraverso la sintesi di acidi carbammici instabili e porta alla formazione di ammine ed anidride carbonica. Tale reazione, esotermica, può essere catalizzata da acidi, basi, ammine terziarie e composti organometallici (contenenti stagno).

In presenza di un eccesso di isocianato, l'idrolisi (reazione 1) è seguita dalla rapida reazione dell'ammina con il gruppo isocianato appartenente ad un'altra molecola (reazione 2): si producono uree insolubili variamente sostituite. La resa sperimentale della reazione complessiva degli isocianati con l'acqua è del 20% in ammina e dell'80% in urea.

Nella produzione delle schiume poliuretaniche, l'acqua viene utilizzata come "agente espandente": si sfrutta la CO₂ che si sviluppa nella reazione acqua isocianato come gas rigonfiante della struttura a celle delle schiume espanse.

La reattività nei confronti dell'acqua può portare a conseguenze pericolose se il contatto avviene in contenitori chiusi, a causa dell'aumento di pressione dovuto alla produzione di CO₂.

ISOCIANATO-SILANO: (3-ISOCIANATOPROPIL TRIETOSSISILANO) (IPTS)

L'isocianato-silano è un isocianato alla cui catena alifatica è attaccato un gruppo silano (Figura 2.5). È stato utilizzato questo composto, in quanto il gruppo silano è in grado di ancorare il gruppo uretanico alla superficie del lamierino metallico su cui viene fatta la deposizione della resina con le microcapsule incorporate. In questo modo si evita che l'agente di *healing* venga disperso in zone al di fuori di quella danneggiata quando viene immerso il lamierino in soluzione di NaCl per le prove di corrosione.

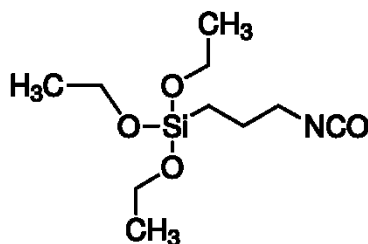


Figura 2.5 Struttura chimica dell'isocianato-silano.

Per velocizzare il processo di polimerizzazione dell'isocianato-silano in alcuni casi è stato utilizzato un catalizzatore, il dibutil stagno dilaurato, della Sigma-Aldrich.

2.1.1.3 PROCESSO DI SINTESI DI MICROCAPSULE CON IPDI

Di seguito vengono illustrati le tipologie di microcapsule che sono state sintetizzate in questo lavoro di tesi:

- microcapsule di poliuretano (PU) riempite con isoforone diisocianato (IPDI);
- microcapsule di poliuretano (PU/PUF) riempite con isoforone diisocianato (IPDI);
- microcapsule di poliurea (PUrea) riempite con isoforone diisocianato.
- microcapsule di poliuretano (PU) con un isocianato-silano (IPTS).

Il processo di microincapsulazione viene eseguito in un reattore flangiato a quattro colli, utilizzando un agitatore meccanico con un *impeller* in acciaio a sei vie del tipo Rushton e un criostato a ricircolo esterno in controllo di temperatura.



Figura 2.6 *Impeller* a sei vie di tipo Rushton utilizzato per la sintesi delle microcapsule nell'emulsione acqua/fase organica.

MICROCAPSULE CON SHELL PU (POLIURETANO) CONTENENTI IPDI E IPTS

Nella sintesi delle microcapsule di PU viene utilizzata la tecnica di polimerizzazione interfacciale.

A temperatura ambiente vengono mescolati 120 ml di acqua deionizzata e 13,5 g di gomma arabica. Questa funge da tensioattivo, aiutando la formazione delle goccioline di fase organica

nell'emulsione in acqua. Mantenendo in costante agitazione la miscela di reazione e impostando la temperatura del criostato a 70 °C, arrivati alla temperatura di 50 °C, vengono sciolti nella soluzione 9 g di DESMODUR ® L75, 27 g di IPDI (o IPTS), precedentemente mescolati in 20 ml di clorobenzene e 6,3 g di 1,4-Butandiolo. A 70 °C si mantiene in agitazione la soluzione per 1 ora e 30 minuti a 550 rpm. Al termine si interrompe la reazione, si porta il sistema a temperatura ambiente e le capsule formatesi vengono separate dalla sospensione acquosa tramite filtrazione su *buchner* sotto vuoto e lavate più volte con acqua per rimuovere eventuali residui e reagenti sospesi non incapsulati. Le capsule vengono seccate sotto vuoto a 40 °C per una notte e infine setacciate.

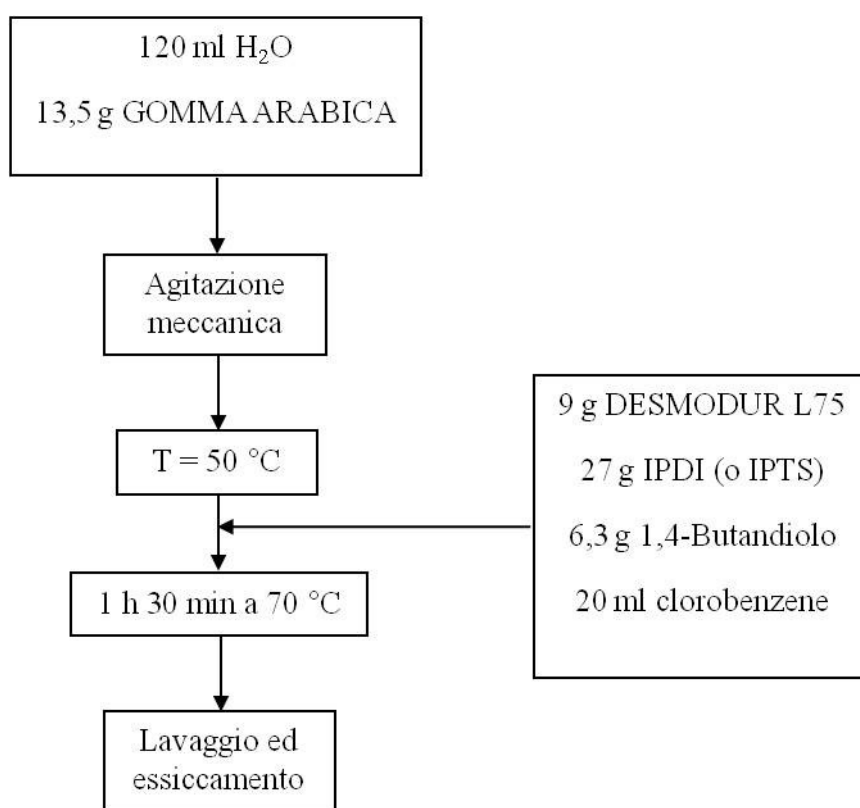


Figura 2.7 Schematizzazione della reazione di microincapsulazione per l'ottenimento di microcapsule di PU.

MICROCAPSULE CON SHELL PU/PUF (POLIURETANO/POLI(UREA-FORMALDEIDE) CONTENENTI IPDI

La sintesi di microcapsule di poliuretano/poli(urea-formaldeide) (PU/UF) incorpora entrambi i componenti dello shell in un unico processo. Diversamente da quanto descritto nel paragrafo precedente, la procedura per la sintesi di microcapsule PU/UF è stata modificata utilizzando contemporaneamente la tecnica di microincapsulazione in situ di poli(urea-formaldeide) e quella interfacciale, che prevede l'utilizzo di un prepolimero PU disponibile commercialmente, il DESMODUR ® L75 descritto in precedenza. Un utilizzo combinato delle due pareti garantisce una stabilità a lungo termine a temperatura ambiente e aumenta la capacità di contenere liquidi che diffonderebbero velocemente dalle microcapsule UF.²⁷ Inoltre, nella fase iniziale viene utilizzata, come tensioattivo, la gomma arabica. La reazione avviene seguendo lo schema di seguito proposto.

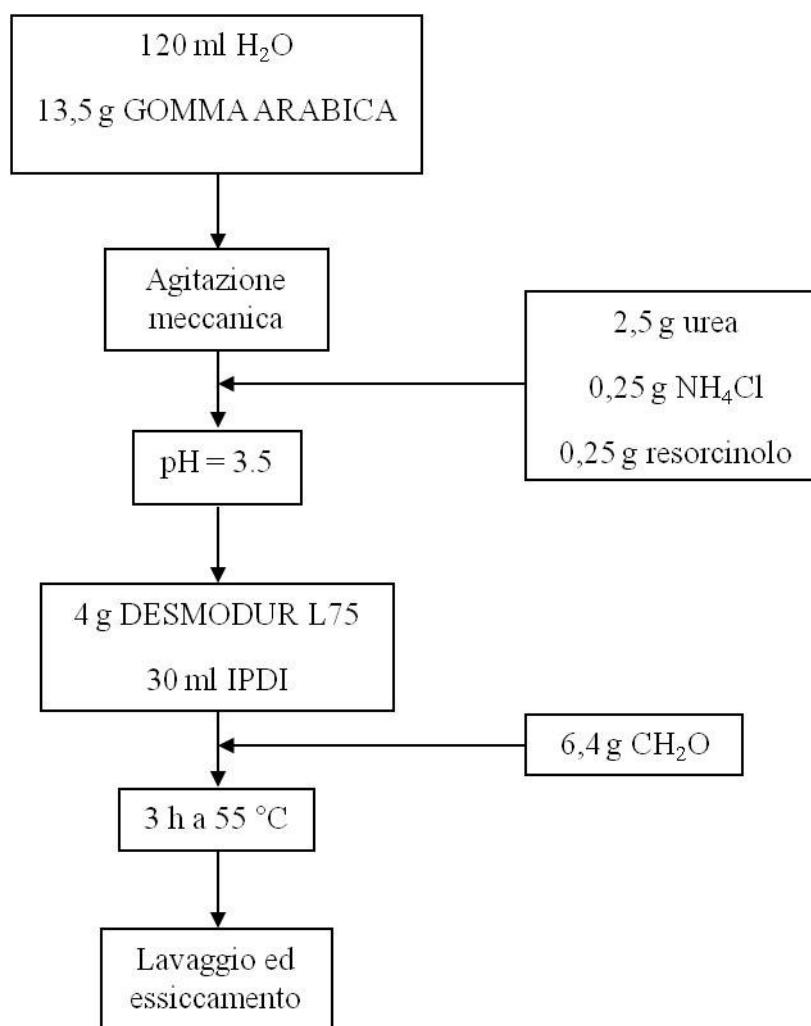


Figura 2.8 Schematizzazione della reazione di microincapsulazione per l'ottenimento di microcapsule di PU/UF.

MICROCAPSULE CON SHELL PUrea (POLIUREA) CONTENENTI IPDI

L'apparato sperimentale è lo stesso utilizzato nei due paragrafi precedenti. A temperatura ambiente vengono mescolati 120 ml di acqua deionizzata e 13,5 g di gomma arabica. Mantenendo in agitazione la miscela di reazione a 550 rpm, si aggiungono 9 g di DESMODUR ® L75 e 27 g di IPDI precedentemente miscelati in clorobenzene. Si imposta la temperatura a 70 °C. A 50 °C vengono aggiunti 7,2 g di dietiletriammina (DETA). A 70 °C si lascia reagire per un'ora mantenendo costante l'agitazione. Si interrompe la reazione, si riporta la miscela di reazione a temperatura ambiente e le capsule formatesi vengono separate dalla sospensione acquosa tramite filtrazione su *buchner* sotto vuoto e lavate più volte con acqua.

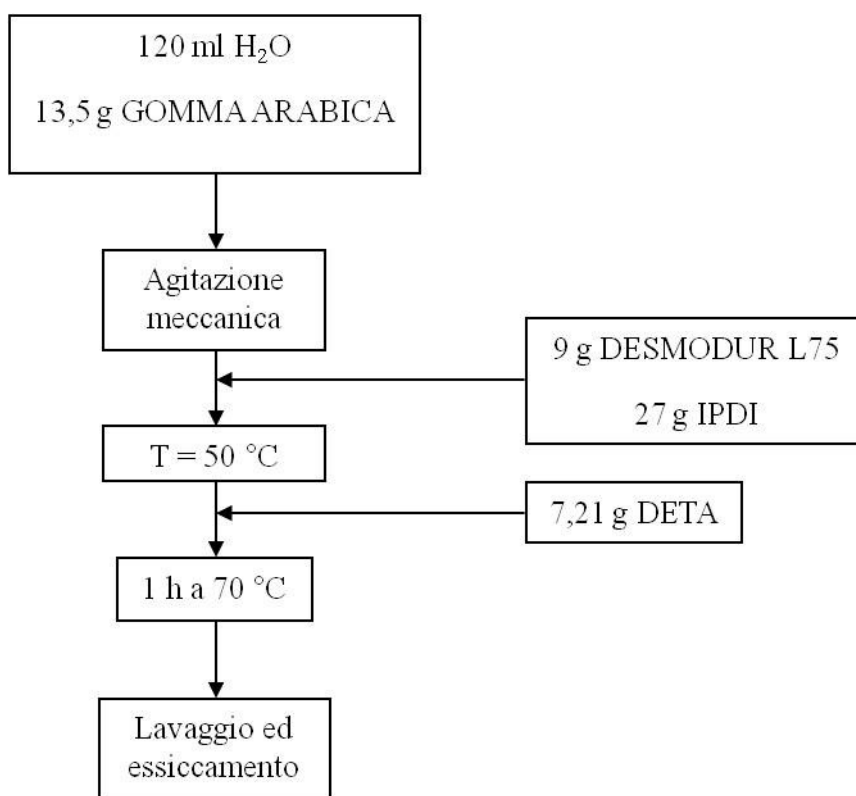


Figura 2.9 Schematizzazione della reazione di microincapsulazione per l'ottenimento di microcapsule di PUrea.

2.1.2 MATRICE TERMOINDURENTE PER MATERIALI SELF-HEALING

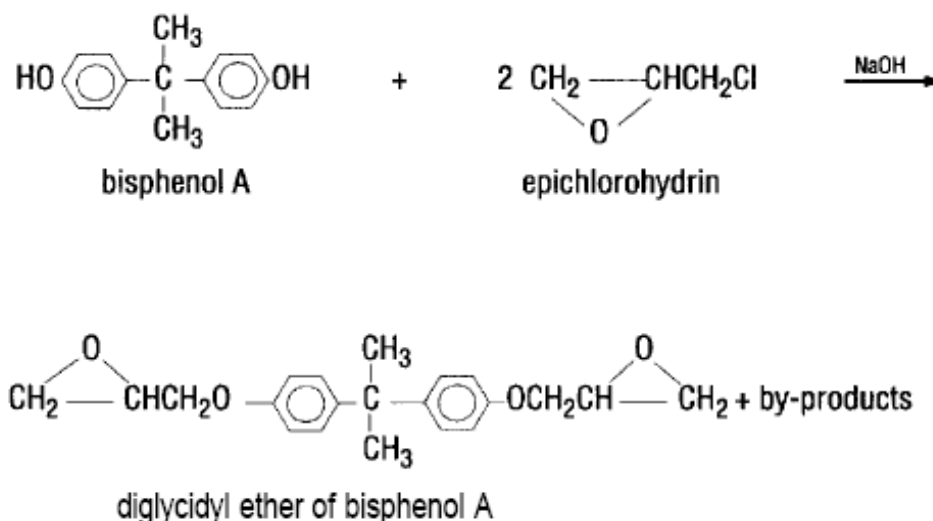
2.1.2.1 RESINA EPOSSIDICA

Le resine epossidiche, chiamate anche poliepossidi, sono una classe di prepolimeri e polimeri reattivi che contengono gruppi epossidici. Le resine epossidiche possono reagire sia con se stesse attraverso una omopolimerizzazione catalitica, o con un'ampia gamma di co-reagenti quali ammine polifunzionali, acidi, fenoli, alcoli e tioli. Questi co-reagenti sono spesso definiti agenti indurenti, e la reazione di reticolazione è comunemente chiamata curing. Da questa reazione si ottengono polimeri termoindurenti, spesso con proprietà meccaniche elevate, resistenza alla temperatura e agli agenti chimici. Le resine epossidiche hanno un'ampia varietà di applicazioni, che includono rivestimenti protettivi per metalli, applicazioni strutturali in circuiti stampati, laminati, semiconduttori, compositi strutturali e adesivi. Le resine epossidiche commerciali possono essere formate da catene alifatiche, ciclo alifatiche o aromatiche e sono disponibili in un ampio intervallo di pesi molecolari variabile da alcune centinaia ad alcune decine di migliaia.

Le resine epossidiche sono vetrose a temperatura ambiente e vengono quindi miscelate con diluenti per abbassare la viscosità a livelli adeguati per l'impregnazione delle fibre. I diluenti sono stirene monomero e stirene ossido. La viscosità di una resina epossidica senza diluente può variare moltissimo, e a causa di ciò si può presentare in forma liquida o solida. Solitamente queste resine sono caratterizzate dalla presenza di gruppi epossido, ovvero sono costituite da una catena lineare di molecole alle cui estremità trovano posto i gruppi epossidici con i quali reagiscono gli agenti leganti durante la polimerizzazione. I gruppi ad anello contribuiscono ad aumentare la rigidità e la resistenza al calore delle resine. Il processo di polimerizzazione nel quale vengono utilizzati agenti induritori, è notevolmente diverso da quello di altre resine.

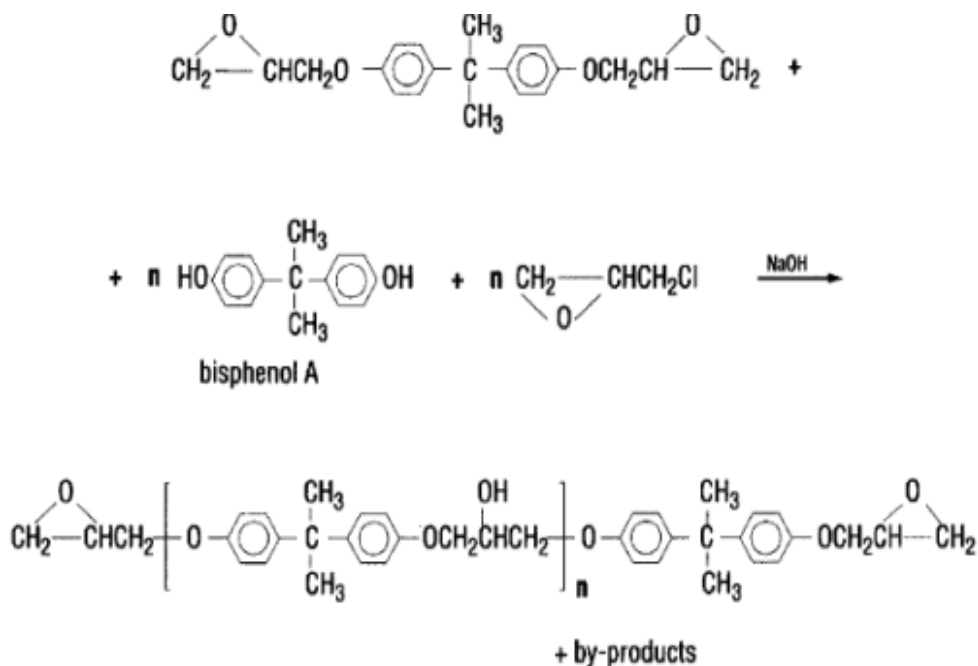
La più comune e importante classe di resine epossidiche si ottiene dalla reazione dell'epicloridrina (EHC) con il bisfenolo A (BPA, 2,2bis(pidrossifenil) propano) in presenza di una base come catalizzatore, a dare il diglicidil etero del bisfenolo A (DGEBA).

La più semplice resina appartenente a questa classe si ottiene dalla reazione di due molecole di epicloridrina con una del bisfenolo A. Si tratta di una resina trasparente bi funzionale (DGEBA) costituita da due gruppi epossidici terminali (Schema 2.9).



Schema 2.9 Sintesi del DGEBA.

Durante la reazione possono verificarsi due tipi di reazioni secondarie che aumentano la complessità del prodotto di condensazione rispetto al semplice DGEBA. L'atomo di idrogeno attivo in un'altra molecola di bisfenolo A può aggiungersi all'anello ossiranicco (Schema 2.10), ottenendo resine che sono in realtà miscele in cui "n" varia da 0 a 25.



Schema 2.10 Reazioni secondarie durante la sintesi del DGEBA.

La viscosità della resina aumenta con n, e quando n è maggiore o uguale a 2 il prodotto ottenuto è solido. Il prodotto commercialmente più importante è una miscela composta principalmente da DGEBA puro e da piccole quantità di oligomeri. La composizione è costituita da 87-88% di diglicidil etero con n=0, dall'11% con n=1, e 1-2% con n=2. Questo fornisce una resina con un peso molecolare medio di circa 370, preparata utilizzando un

rapporto molto alto di epichloridrina rispetto al bisfenolo per ridurre al minimo la reazione secondaria. I prodotti ottenuti hanno un peso equivalente epossidico di 180-200 e una viscosità a 25 °C di 10000-18000 cP. Esempio di questo materiale è l'Epon 828.

Nel presente lavoro di tesi sono state utilizzate diversi tipi di resina epossidica, a seconda dell'applicazione finale che doveva assumere il materiale.

Nel caso di rivestimenti compositi, quindi nelle deposizioni, sono state utilizzate due diverse resine, l'Epover trasparente serie 0527 gentilmente offerta dalla ditta Franchi&Kim SpA, e il diglicidiletere del bisfenolo A (DGEBA).

La resina commerciale Epover 0527 è una resina epossidica poliamminica bicomponente. È una resina dotata di una buona durezza superficiale, resistente ad acidi ed alcali deboli. Può essere utilizzata come fondo con ottime caratteristiche aggrappanti su supporti metallici e non. Se esposto ai raggi UV tende a sfarinare ed ingiallire, senza per questo perdere le sue caratteristiche essenziali. La differenza con il DGEBA è che quest'ultima è una resina a secco bicomponente, mentre l'Epover è a base solvente. Questo è un aspetto importante di cui tenere conto quando devono essere inglobate le microcapsule all'interno della matrice epossidica. Infatti il solvente potrebbe interagire con la parete della microcapsula, danneggiandola, facendo fuoriuscire il suo contenuto prima del tempo. Nel nostro caso, come verrà descritto nel capitolo 3, tutte le tipologie di microcapsule da noi sintetizzate, sono state immesse con successo in questo tipo di matrice, omogeneizzandosi bene al suo interno e senza rompersi.

2.1.2.2 AGENTI INDURENTI E PROCESSO DI CURING

In generale, le resine epossidiche che non subiscono il processo di *curing* hanno deboli proprietà meccaniche, chimiche e di resistenza al calore. Tuttavia, buone proprietà sono ottenute dalla reazione della resina epossidica lineare con indurenti idonei a formare strutture reticolate tridimensionali termoindurenti. Il processo è solitamente definito *curing*, ed è una reazione esotermica che in alcuni casi, se non controllata, produce sufficiente calore da causare una degradazione termica della resina stessa.

Il *curing* può essere ottenuto facendo reagire l'epossido con se stesso (omopolimerizzazione) oppure formando un copolimero con gli indurenti. In linea teorica ogni molecola contenente un idrogeno reattivo può reagire con il gruppo epossido della resina epossidica. Le classi più comuni di agenti indurenti sono, in ordine di reattività, i fenoli, le anidridi, le ammine aromatiche, le ammine ciclo alifatiche, le ammine alifatiche e i tioli. Anche gli alcoli e gli

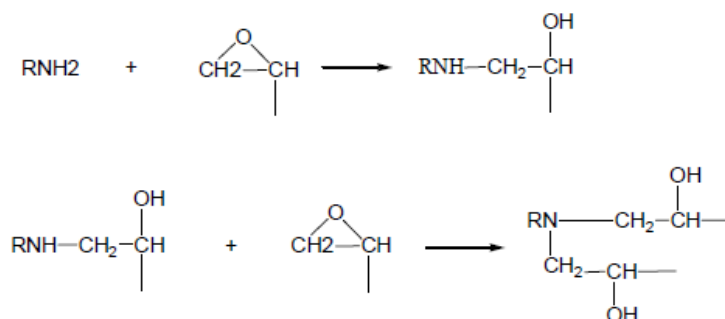
acidi si inseriscono in questo gruppo. Le reazioni di reticolazione coinvolgono sia i gruppi epossidici sia i gruppi idrossilici secondari e possono essere di tre diversi tipi:

1. Reazione del gruppo epossidico con reticolanti come ammine, anidridi o poliammido-ammine;
2. Reazione del gruppo idrossilico con reticolanti come metiloli, fenoli o isocianati;
3. Reazione di copolimerizzazione con altri monomeri/oligomeri epossidici.

Gli agenti reticolanti appena citati possono comportarsi come catalizzatori, agendo come iniziatori in reazioni di omopolimerizzazione o come acceleranti in presenza di un altro induritore, oppure come induritori se agiscono come un comonomero nel processo di reticolazione. I catalizzatori sono composti (acidi e basi di Lewis) che promuovono sia l'apertura di un anello sia la reazione di reticolazione. La maggior parte degli epossidi vengono reticolati attraverso un meccanismo di apertura d'anello con un iniziatore anionico, in presenza di un nucleofilo. Gli induritori sono composti con atomi di idrogeno reattivi come le ammine primarie e secondarie, fenoli, tioli e acidi carbossilici.

Gli induritori amminici sono usati in compositi usati per materiali strutturali ad elevate prestazioni e adesivi. Le ammine primarie reagiscono più velocemente di quelle secondarie (velocità circa doppia), e avendo due atomi di idrogeno attivi possono reagire con due gruppi epossidici formando un alcol secondario e un'ammina secondaria. L'ammina secondaria può reagire ulteriormente con l'eossido a formare un'ammina terziaria ed un altro gruppo idrossilico (Figura 2.11).

Le ammine secondarie a differenza di quelle primarie possono reagire con un solo gruppo funzionale, mentre quelle terziarie non sono in grado di reagire con il gruppo epossidico, ma possono agire come catalizzatori.



Schema 2.11 Reazione delle ammine primarie e secondarie con un gruppo epossidico.

L'uso di un'ammina difunzionale o polifunzionale forma un network reticolato tridimensionale. Anche le ammine ciclo alifatiche e aromatiche possono essere usate come

induritori epossidici. Il tipo di ammina influenza le proprietà di processo come la viscosità e la reattività, e le proprietà del prodotto finale quali la resistenza meccanica e al calore. Le ammine aromatiche formano reticoli più rigidi rispetto alle ammine alifatiche, quindi aumentano la resistenza alla temperatura. Nonostante questo esse sono state sostituite dalle più sicure ammine alifatiche o cicloalifatiche.

I polimeri che si ottengono dal processo di *curing* vengono chiamati polimeri termoindurenti e sono insolubili in solvente e infusibili. Questo comporta una serie di vantaggi, come la resistenza chimica e buone proprietà meccaniche del polimero ad elevate temperature, ma anche di svantaggi, in quanto una volta che il polimero si è formato, il processo non è reversibile e non si possono ottenere altri prodotti.

In questo lavoro di tesi sono state utilizzate resine bicomponente, il che implica che i due componenti (base e induritore), una volta messi a contatto, incominciano a reagire a temperatura ambiente. Ciò comporta un aumento della viscosità che porta alla gelificazione, ovvero il passaggio dallo stato fluido (sol) a quello di gel privo di scorrimenti viscosi.

Sono stati utilizzati quattro diversi induritori amminici:

1. Dietilentriammina (DETA):

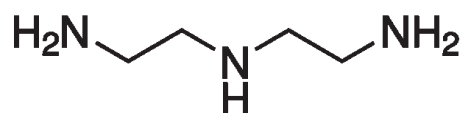


Figura 2.10 Struttura chimica della DETA.

La DETA è una delle ammine più utilizzate come induritore per resine epossidiche in quanto ha un alto contenuto di idrogeni attivi che reagiscono con il ponte epossidico a temperatura ambiente. La DETA è stata da noi utilizzata come induritore amminico della resina epossidica DGEBA della Sigma-Aldrich, che ha un peso equivalente di 174. Nella miscelazione il rapporto in peso tra DETA e resina epossidica è stato di 12:100. Questo rapporto deriva dal calcolo delle funzionalità dei due componenti mostrato in Tabella 2.1. Il valore 12 è ottenuto dalla proporzione:

$$100 \text{ g} : 174 \text{ g/eq} = x \text{ g} : 20,6 \text{ g/eq}$$

Da cui $x = 12 \text{ g}$

	Peso Molecolare	Numero di funzionalità	g/equivalenti	g
DGEBA (comp A)	340	2	174	100
DETA (comp B)	103	5	20,6	12

Tabella 2.1 Dati per il calcolo dei rapporti tra componente A e B.

Uno dei problemi riscontrati durante la miscelazione riguarda la presenza di un'elevata quantità di bolle d'aria che si ritrova poi nella matrice finale. A tal fine si esegue un trattamento termico in stufa da vuoto del DGEBA per circa un'ora, in modo da eliminarne la maggior parte. Il ciclo di reticolazione applicato consiste in 24 ore a temperatura ambiente seguite da 2 ore a 80 °C.

2. Trietilentetrammina (TETA):

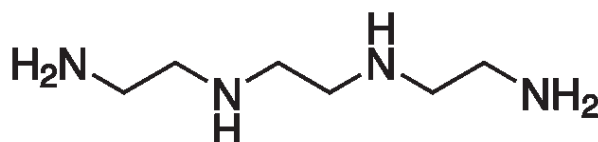


Figura 2.11 Struttura chimica della TETA.

La TETA è un altro tipo di induritore amminico utilizzato, in quanto ha anch'esso un elevato numero di idrogeni attivi. È stata da noi utilizzata come induritore della resina epossidica N,N-Diglicidil-4-glicidilossidianilina (DGGO), della Sigma-Aldrich. Nella miscelazione il rapporto in peso tra la TETA e l'epossido è stato di 32:100.

In questo caso i problemi riscontrati sono la presenza di bolle d'aria all'interno dell'epossido e l'aumento della temperatura dovuto all'aggiunta dell'ammina. Per risolvere il primo problema si utilizza un bagno di acqua e ghiaccio al di sotto del pallone di reazione, mentre per risolvere il secondo la reazione viene fatta avvenire sotto vuoto. Il ciclo di reticolazione applicato consiste in 24 ore a temperatura ambiente seguite da 2 ore a 80 °C.

3. Polioossipropilendiammina (JEFFAMMINA D400):

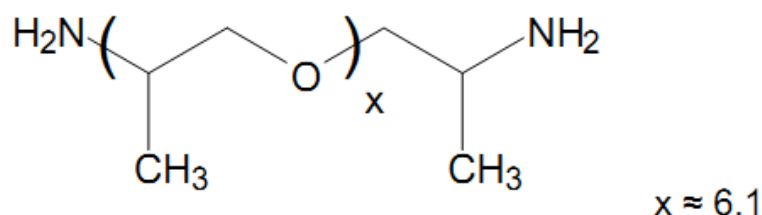


Figura 2.12 Struttura chimica della Jeffammina D400.

La JEFFAMMINA D400 è una polieterammina caratterizzata dalla ripetizione dell'unità ossipropilenica nel *backbone*. Essa è un'ammina primaria, con un peso molecolare medio di circa 430 g/mol. I suoi vantaggi sono l'assenza di colore, la bassa viscosità, la bassa tensione di vapore e la completa miscibilità con una grande varietà di solventi. È un agente di *curing* che garantisce un incremento di flessibilità e tenacità della matrice. Il rapporto di miscelazione tra JEFFAMMINA e DGEBA è stato di

66:100. Il rapporto è ottenuto dal calcolo delle funzionalità dei due componenti, mostrato in Tabella 2.2.

	Peso Molecolare	Numero di funzionalità	g/equivalenti	g
DGEBA (comp A)	340	2	174	100
JEFFAMMINA D-400 (comp B)	430	4	115	66

Tabella 2.2 Dati per il calcolo dei rapporti tra componente A e B.

Anche in questo caso la base è un DGEBA della Sigma-Aldrich. Il ciclo di reticolazione migliore sperimentato e valutato tramite DSC consiste in 24 ore a temperatura ambiente e 2 ore a 80 °C. La qualità della matrice ottenuta è ottimale per quanto riguarda la presenza di bolle e la trasparenza.

4. Catalizzatore EPOVER S. 0900

Questo tipo di induritore è stato gentilmente fornito dalla ditta Franchi&Kim SpA come è avvenuto per la base di tipo epossidica. In Tabella 2.3 è posto il rapporto di miscelazione dei due componenti.

	Rapporto miscelazione (in peso)	Rapporto miscelazione (in volume)
COMPONENTE A	100	66
COMPONENTE B	50	34

Tabella 2.3 Dati per il calcolo dei rapporti tra componente A e B.

Dopo il mescolamento dei due componenti, il ciclo di reticolazione consiste in 24 ore a temperatura ambiente e 24 ore a 50 °C.

2.1.3 PREPARAZIONE DEL COMPOSITO PER MATERIALI SELF-HEALING

In questo lavoro di tesi sono stati realizzati compositi costituiti dalle matrici e microcapsule descritte nei paragrafi precedenti. Nella realizzazione del composito contenente le microcapsule, è risultata di fondamentale importanza la miscelazione delle microcapsule nella matrice in fase liquida, realizzata in modo da evitare la rottura delle stesse. L'elevata viscosità

della matrice ha costituito un'ulteriore difficoltà nel processo di preparazione. Per risolvere queste difficoltà, nella fase di miscelazione è stata utilizzata un'asta di vetro con un *impeller* di tipo assiale. La velocità di agitazione ottimale in tutti i casi di seguito proposti è stata di 150 rpm.

Mescolate le capsule all'interno della matrice, è stata poi effettuata la deposizione su tre diversi substrati:

- Su un vetrino, previamente pulito con acqua, sapone e acetone: del composto è stato opportunamente steso su un vetrino tramite una barra stendifilm da 200 μm , ottenendo rivestimenti di circa 150 μm di spessore di film secco.
- All'interno di piattini di Teflon, in modo da evitare problemi di adesione, ottenendo dischi di materiale composito di circa un centimetro di spessore; con questa deposizione è possibile effettuare sul materiale in *bulk* osservazioni al microscopio ottico e valutare l'*healing* del materiale.
- Su lamierini metallici (ferro o alluminio), per effettuare prove di corrosione, o di adesione nel caso dell'adesivo commerciale DP760 e di quello da noi sintetizzato.

Una volta deposto, il materiale è stato indurito mediante il processo di *curing* descritto nel paragrafo precedente. Successivamente, tramite analisi DSC, si è stato accertato che nel *range* di temperature del *curing* non si verificasse alcun danneggiamento delle capsule all'interno della matrice. Il loro degrado è stato invece osservato a temperature ben al di sopra dei 200 °C.

Nella preparazione del composito, la miscelazione di matrice e microcapsule varia a seconda del tipo di microcapsule e della matrice considerata.

2.1.3.1 COMPOSITO CON MICROCAPSULE CONTENENTI IPDI

La sequenza dei materiali da aggiungere in questo caso è:

1. DGEBA, dopo averlo tenuto in stufa da vuoto a 40 °C per circa un'ora, in modo da renderlo liquido ed eliminare eventuali bolle d'aria presenti (oppure è stato usato il componente A dell'EPOVER);
2. Dibutil stagno dilaurato, come catalizzatore, aggiunto al 50% in peso rispetto all'IPDI contenuto nelle microcapsule;
3. Microcapsule riempite con IPDI, aggiunte al 20% in peso rispetto alla base epossidica della matrice;

4. Induritore amminico, JEFFAMMINA D400 (oppure DETA o componente B dell'EPOVER).

2.1.3.2 COMPOSITO CON MICROCAPSULE CONTENENTI ISOCIANATO-SILANO

Nel caso di microcapsule riempite con isocianato-silano l'ordine di aggiunta è il seguente:

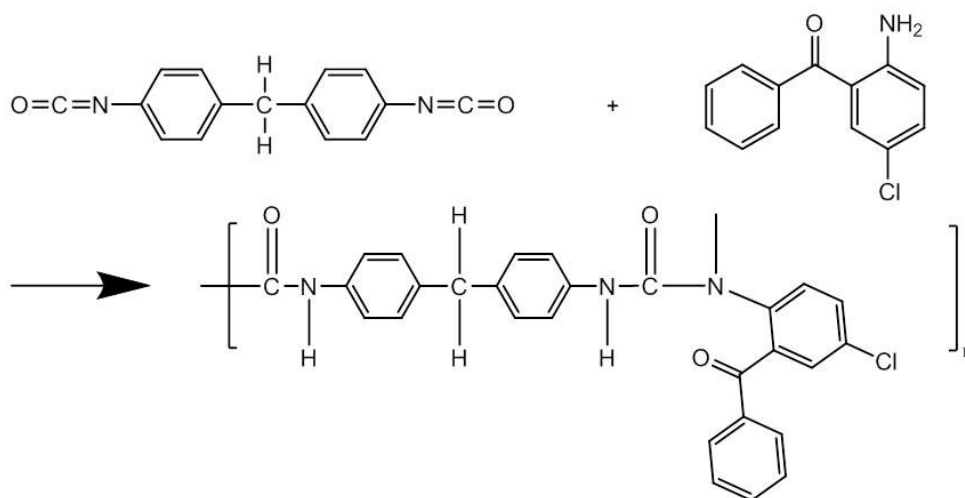
1. Componente A del prodotto commerciale EPOVER (o N,N-Diglicidil-4-glicidil ossidianilina nel caso dell'applicazione come adesivo);
2. Dibutil stagno dilaurato come catalizzatore, aggiunto al 50% in peso rispetto all'isocianato-silano contenuto nelle microcapsule;
3. Microcapsule contenenti l'isocianato-silano, e aggiunte al 20 % in peso rispetto alla base epossidica della matrice;
4. Induritore amminico, componente B del prodotto commerciale EPOVER (o TETA nel caso di utilizzo come adesivo).

2.1.4 MICROCAPSULE PER MATERIAL SMART A RISPOSTA CROMATICA

2.1.4.1 MATERIALE PER LO SHELL

RESINA POLIUREICA

Nella formazione dello *shell* poliureico per le microcapsule da inserire in matrice negli smart materials a risposta cromatica, è stata utilizzata un'ammina in grado di assorbire la radiazione UV e non farla così diffondere all'interno della capsula.



Schema 2.12 Schema della reazione di formazione di poliurea a partire da un isocianato (Desmodur L75) e una ammina (2-Ammino-5-clorobenzofenone).

L'ammina in questione è la 2-Ammino-5-clorobenzofenone, che con il suo gruppo amminico permette la polimerizzazione e quindi la formazione di uno *shell* anti-UV.

2.1.4.2 MATERIALI PER IL CORE

OLIO DI GIRASOLE

L'olio di girasole, gentilmente fornitoci dalla ditta Benasedo SpA, è un olio vegetale in grado di polimerizzare in presenza di ossigeno, per via radicalica, attraverso l'apertura dei doppi legami in esso presenti, con formazione di un network.

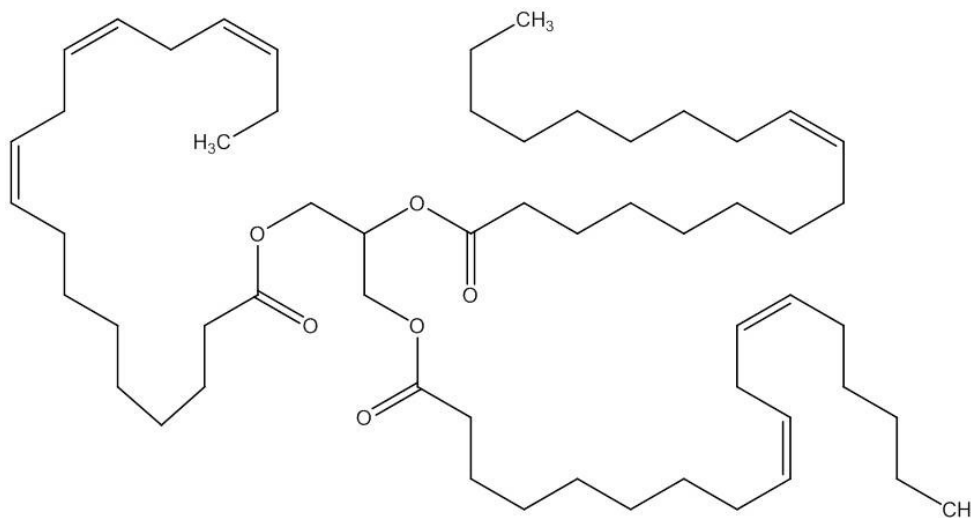


Figura 2.13 Struttura chimica dell'olio di girasole.

L'olio di girasole è composto da legami⁵⁶:

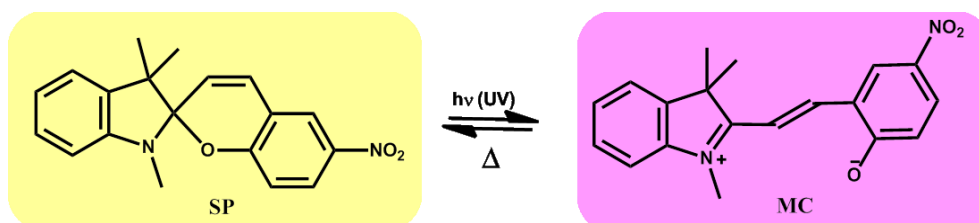
- Monoinsaturi (22,8 %);
- Polinsaturi (65,2 %);
- Saturi (12,0 %).

1',3'-DIIDRO-1',3',3'-TRIMETIL-6-NITROSPIRO[2H-1-BENZOPIRANO-2,2'-(2H)-INDOLO]

Le molecole fotocromiche possono essere reversibilmente isomerizzate tra due forme stabili termicamente attraverso l'esposizione alla luce di differenti lunghezze d'onda. Tramite isomerizzazione, proprietà quali energia di eccitazione (colore), potenziali redox, distribuzione di carica e struttura cambiano significativamente.

Il seguente composto è un colorante, che tramite irraggiamento UV, passa dall'isomero ciclico (spiropirano) di colore verde scuro, all'isomero di forma "aperta" (merocianina) di colorazione violacea (Schema 2.13). Lo spettro di assorbimento dei due isomeri è rappresentato in Figura 2.14. Essendo una reazione reversibile, dopo poco tempo di esposizione alla luce visibile il composto ritorna alla forma ciclica. Il colorante è stato

incapsulato insieme all'olio, che funge da *carrier*. In questo modo alla rottura delle microcapsule, causata da un danneggiamento meccanico nella matrice polimerica, il colorante è in grado di diffondere all'interno della cricca. L'interazione successiva con una radiazione UV permette l'identificazione del danno nel materiale grazie appunto al cambiamento di colore.



Schema 2.13 Reazione fotochimica di conversione dello spiropirano SP in merocianina MC.

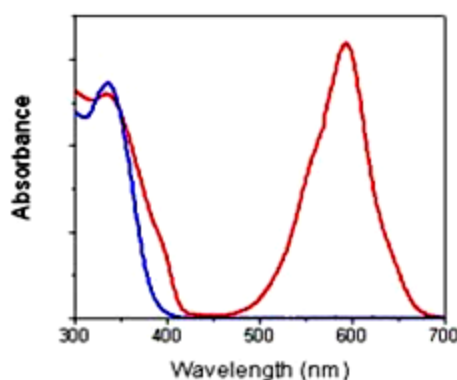


Figura 2.14 Spettro di assorbimento dell'isomero SP (blu) e MC (rosso).

2.1.4.3 PROCESSO DI SINTESI DI MICROCAPSULE CON COLORANTE MICROCAPSULE PU (POLIUREA) CON OLIO, COLORANTE E SHELL ANTI-UV

L'apparato sperimentale è lo stesso utilizzato per le altre microcapsule sintetizzate. A temperatura ambiente vengono mescolati 120 ml di acqua deionizzata e 13,5 g di gomma arabica. Mantenendo in agitazione la miscela di reazione a 550 rpm, si aggiungono nell'ordine 9 g di DESMODUR® L75 miscelato in 8 ml di clorobenzene e 40 ml di olio di girasole con il colorante. Il colorante aggiunto è il 1',3'-diidro-1',3',3'-trimetil-6-nitrospiro[2H-1-benzopirano-2,2'-(2H)-indolo] all'1% in peso rispetto all'olio. Si imposta la temperatura a 70 °C. A 50 °C vengono aggiunti 3,53 g di 2-Ammino-5-clorobenzofenone, sciolti in 15 ml di clorobenzene. A 70 °C si lascia reagire per un'ora mantenendo costante l'agitazione. Si interrompe quindi la reazione, si riporta la miscela a temperatura ambiente e le capsule formatesi vengono separate dalla sospensione acquosa tramite filtrazione su *buchner* sotto vuoto e lavate più volte con acqua.

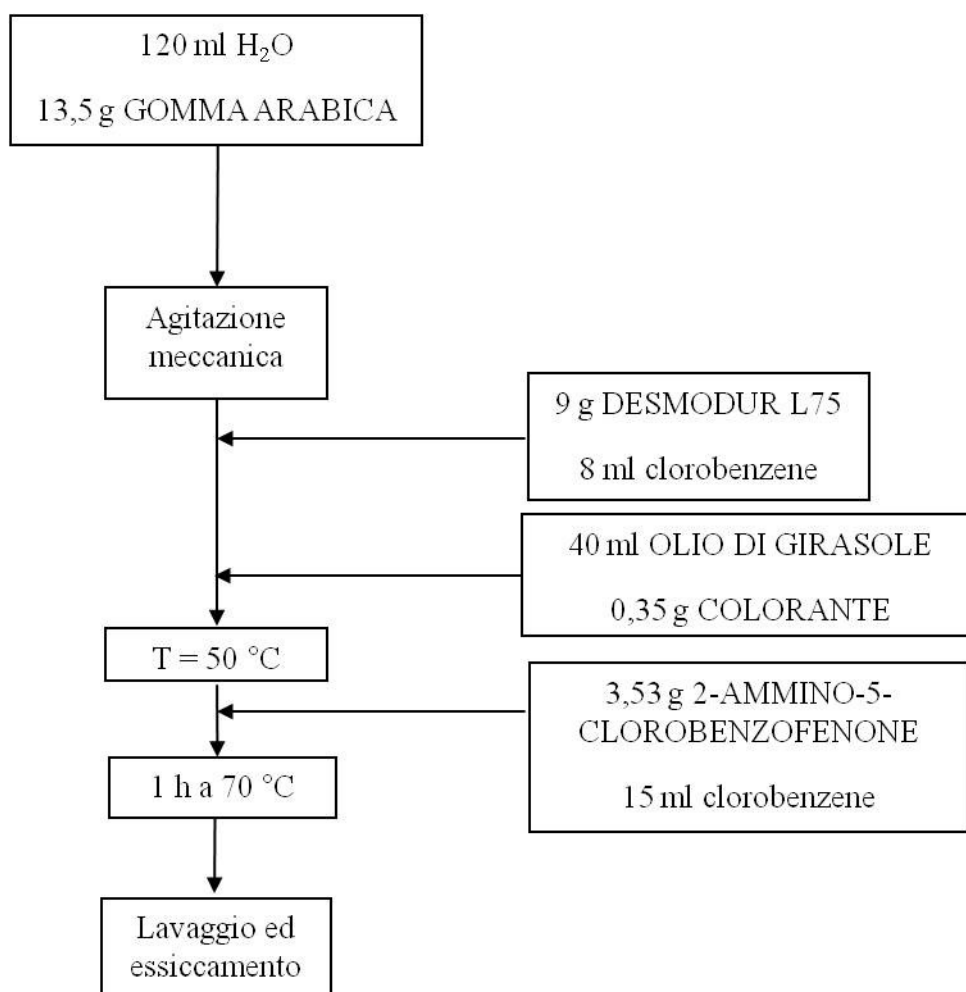


Figura 2.15 Schematizzazione della reazione di microincapsulazione per l'ottenimento di microcapsule di PU (poliurea) con shell anti-UV.

2.1.5 MATRICE ACRILICA PER MATERIALI A RISPOSTA CROMATICA

Come *carrier* per preparare lo *smart coating* microincapsulato, è stato scelto un fotopolimero di polietilen glicole metacrilato. Il rivestimento è composto da tetraetilen glicole metacrilato (TAEGMA) e pentaetilen glicole monometacrilato (PEGMA), entrambi della Sigma-Aldrich. Il fotoiniziatore utilizzato è stato il Darocur 1173 (2-idrossi-2-metil-1-fenil-propan-1-one), della Ciba. Il rapporto in peso utilizzato è stato 90,5 : 6 : 3,5 (% wt), rispettivamente.

Le microcapsule riempite con il colorante (circa 15 % in peso rispetto agli oligomeri di metacrilato) sono state disperse nella miscela di polimerizzazione attraverso un *impeller* assiale di vetro. Il tutto è stato poi versato in uno stampo in silicone, e fatta avvenire la fotopolimerizzazione attraverso l'utilizzo del bromografo nella regione UV-A.

2.1.5.1 PREPARAZIONE DEL MATERIALE COMPOSITO A RISPOSTA CROMATICA

Nel caso di microcapsule riempite con olio di girasole, i passaggi per la realizzazione del composito sono i seguenti:

1. Matrice acrilica costituita da un componente A (TAEGMA), un componente B (PEGMA) e un induritore (DAROCUR) nei rapporti descritti in precedenza.
2. Microcapsule contenenti olio. Generalmente vengono aggiunte al 15% in peso rispetto al componente A+B;
3. Processo di reticolazione effettuata al bromografo (luce UV a 365 nm) per un tempo variabile di 3-5 minuti.

2.1.6 ADESIVO

Per la parte relativa alle resine epossidiche utilizzate come adesivo, sono stati utilizzati come materiali l' N,N-Diglicidil-4-Glicidilossianilina (DGGO) come base epossidica e la Trietilentetrammina (TETA) come agente induritore (Figure 2.16 e 2.17). Questa resina è stata poi caratterizzata e confrontata con quella commerciale della 3M, il DP760, formato anch'esso da due componenti. Entrambe le parti, A e B, sono chiamate SCOTCH-WELD BRAND DP760 e contengono rispettivamente la TETA e la resina epossidica in percentuali intorno al 60%, il resto sono additivi.

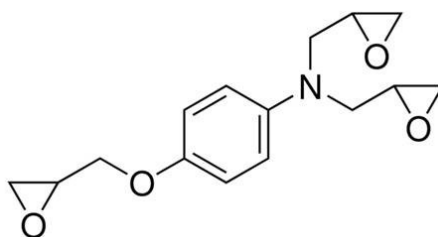


Figura 2.16 Struttura chimica di DGGO.

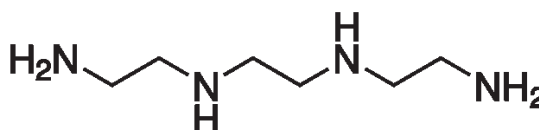


Figura 2.17 Struttura chimica della TETA.

Nel lavoro di tesi sono stati messi a confronto i due tipi di adesivo. In un primo momento sono state confrontate le proprietà di adesione dei due adesivi tal quali. In seguito, al primo adesivo sono state miscelate le microcapsule contenenti IPTS, in modo tale che si potessero confrontare, attraverso una prova meccanica, le proprietà adesive prima e dopo il processo di *healing*.

2.1.6.1 PREPARAZIONE DELL' ADESIVO

Per la preparazione del nostro adesivo sono stati utilizzati, come già accennato, DGGO come base epossidica e la Trietilentetrammina (TETA) come agente induritore. Il rapporto in peso tra l'ammina e l'eossido è pari al 32% w/w.

L'eossido pesato viene posto in un pallone a tre colli da 250 ml e messo in agitazione meccanica tramite *impeller* di vetro a 50 rpm. Durante questa fase il pallone è posto in un cristallizzatore con acqua e ghiaccio e messo in depressione (sotto vuoto) per circa mezzora, per eliminare le bolle d'aria presenti al suo interno. Dopo di che si aggiunge l'ammina e subito dopo le capsule al 15% in peso rispetto al peso dell'eossido. Il sistema viene nuovamente messo in depressione e quindi in agitazione per altri 30 minuti a 50 rpm. Tolto l'agitatore meccanico, il sistema viene messo in depressione per 45 minuti, a degasare. Infine, il materiale viene colato nello stampo o steso su substrati in metallo per ottenere i provini con cui effettuare in seguito le prove meccaniche di compressione e frattura. Il prodotto ottenuto è infine sottoposto a un ciclo termico di 24 ore a temperatura ambiente e 2 ore a 80 °C.

In particolare, per le prove di compressione, il materiale, con e senza capsule, viene versato in piccoli stampi di forma cilindrica.

Oltre alle prove di compressione appena citate, sono state effettuate anche prove meccaniche DCB (*Double Cantilever Beam*) in modo I e II, e DCB con adesivo in bulk per valutare l'effetto di *healing* sull'adesivo.

2.1.7 MATERIALE RISPONDENTE A UNO STIMOLO TERMICO (DIELS-ALDER)

2.1.7.1 MATERIALI UTILIZZATI

Nella sintesi sono stati utilizzati:

- N,N-Diglicidil-4-glicidilossianilina (DGGO) come epossido trifunzionale (Figura 2.18);

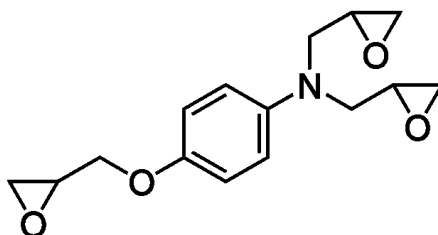


Figura 2.18 Struttura chimica di DGGO.

- Diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA) come epossido bifunzionale (Figura 2.19);

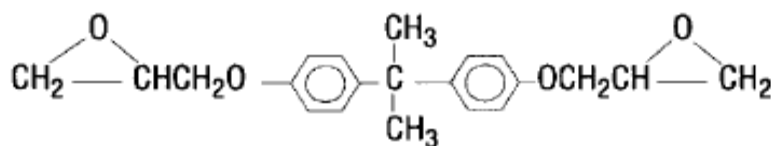


Figura 2.19 Struttura chimica di DGEBA.

- Furfurilammina (FA) come ammina in grado di reagire con gli anelli epossidici (Figura 2.20);

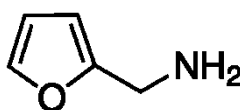


Figura 2.20 Struttura chimica di FA.

- 1,1'-(Metilendi-4,1-fenilene) bismaleimmide (BISM) per dare l'addotto di Diels-Alder (Figura 2.21);

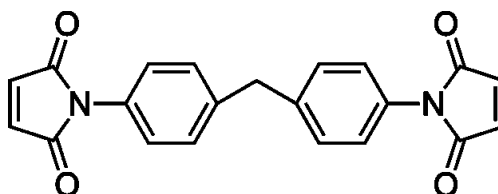


Figura 2.21 Struttura chimica di BISM.

I reagenti sono stati utilizzati secondo precisi rapporti molari riassunti nelle tabelle seguenti. Nella reazione tra l'eossido e l'ammina a dare il "trifurano" (TF) sono utilizzate le seguenti quantità:

	g	Peso Molecolare	Moli
DGGO	12 g	277 g/mol	0,04 mol
FA	12,6 g	97 g/mol	0,13 mol

Tabella 2.4 Dati per il calcolo dei rapporti tra DGGO e FA.

Per ottenere il "difurano" (DF), sono state utilizzate le seguenti quantità riportate in Tabella 2.5:

	g	Peso Molecolare	Moli
DGEBA	10,3 g	340 g/mol	0,03 mol
FA	5,7 g	97 g/mol	0,06 mol

Tabella 2.5 Dati per il calcolo dei rapporti tra DGEBA e FA.

Le quantità utilizzate nella formazione dell'addotto di Diels-Alder (DA) sono riportate di seguito. Per ottenere la reazione dei tre gruppi furanici, la bismaleimmide, che possiede due gruppi funzionali, deve reagire in rapporto molare 3/2 rispetto al TF.

	g	Peso Molecolare	Moli
TF	1 g	568,67 g/mol	1,76 mmol
BISM	1,02 g	388,35 g/mol	$3/2 (1,76 \text{ mmol}) = 2,64 \text{ mmol}$

Tabella 2.6 Dati per il calcolo dei rapporti tra TF e BISM.

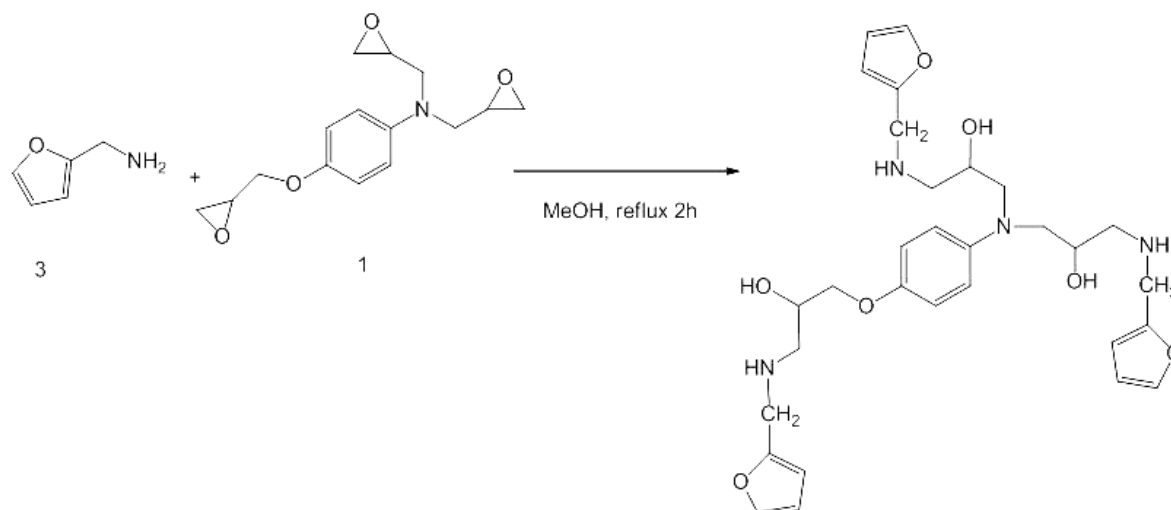
Nel processo di formazione dell'addotto DA, utilizzando DF, TF e BISM, sono state utilizzate le quantità riportate in Tabella 2.7:

	g	Peso Molecolare	Moli
DF	0,92 g	534,41 g/mol	1,72 mmol
TF	1 g	568,67 g/mol	1,76 mmol
BISM	1,67 g	388,35 g/mol	4,30 mmol

Tabella 2.7 Dati per il calcolo dei rapporti tra il TF, DF e BISM.

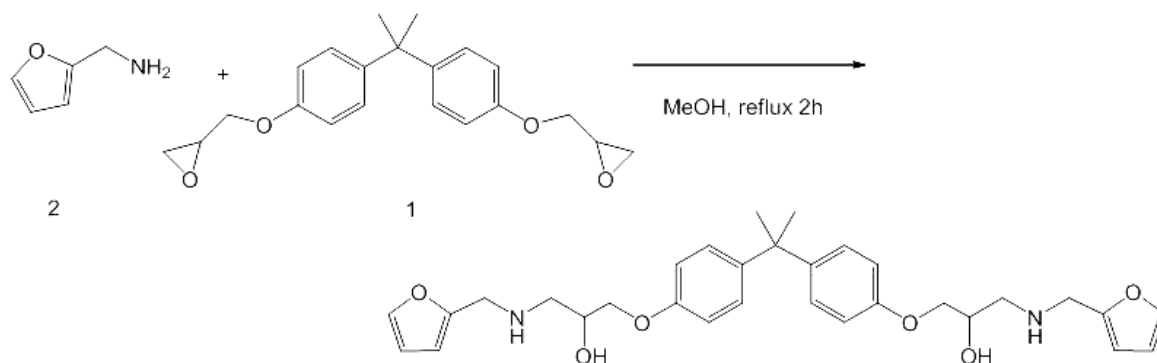
2.1.7.2 PROCESSO DI SINTESI

L'apparato utilizzato per la sintesi del "trifurano" consiste in un pallone a tre colli in un bagno ad olio, con ricadere a bolle, in atmosfera di azoto. Si versano 12 g di epossido nel pallone, si aggiungono 20 ml di metanolo. Aggiunta un ancoretta magnetica si lascia in agitazione per 15 minuti. In seguito vengono addizionati 12,6 g di ammina. Si scalda il sistema a 85 °C, mantenendo l'agitazione e l'atmosfera di azoto. Formate le prime gocce di riflusso si copre il sistema con carta argentata per trattenere il calore, e si lascia reagire per 3 ore. Finita la reazione si trasferisce il prodotto in un pallone a un collo tarato, si estrae il solvente sotto vuoto, ottenendo così un trifurano funzionalizzato (TF). Pesato il prodotto ottenuto, si calcola la resa (95%). La reazione è illustrata nello Schema 2.14.



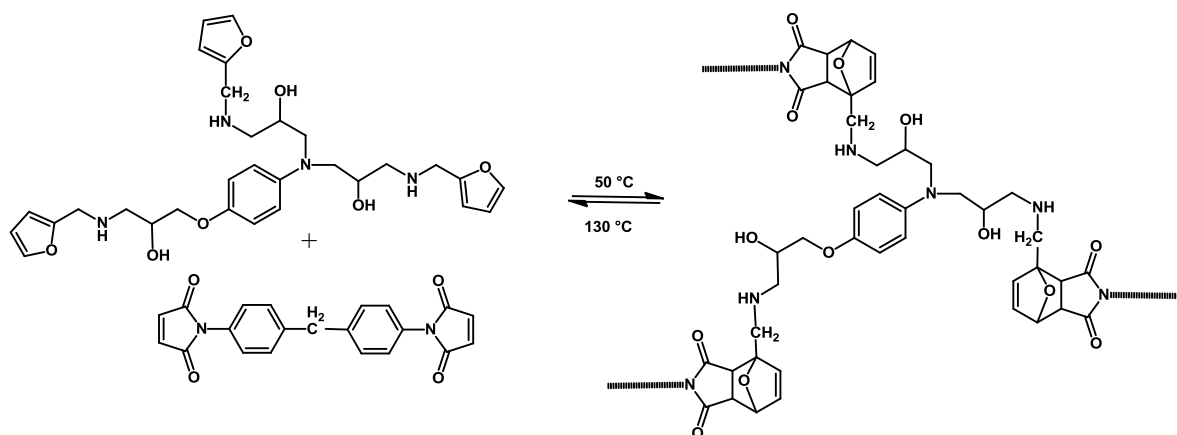
Schema 2.14 Schema della reazione di formazione del TF a partire da FA e DGGO.

Per ottenere il DF, sono stati fatti reagire 10,3 g di DGEBA con 5,7 g di FA, utilizzando la stessa procedura vista in precedenza, ottenendo una resa del 98% (Schema 2.15).



Schema 2.15 Schema della reazione di formazione del DF a partire da FA e DGEBA.

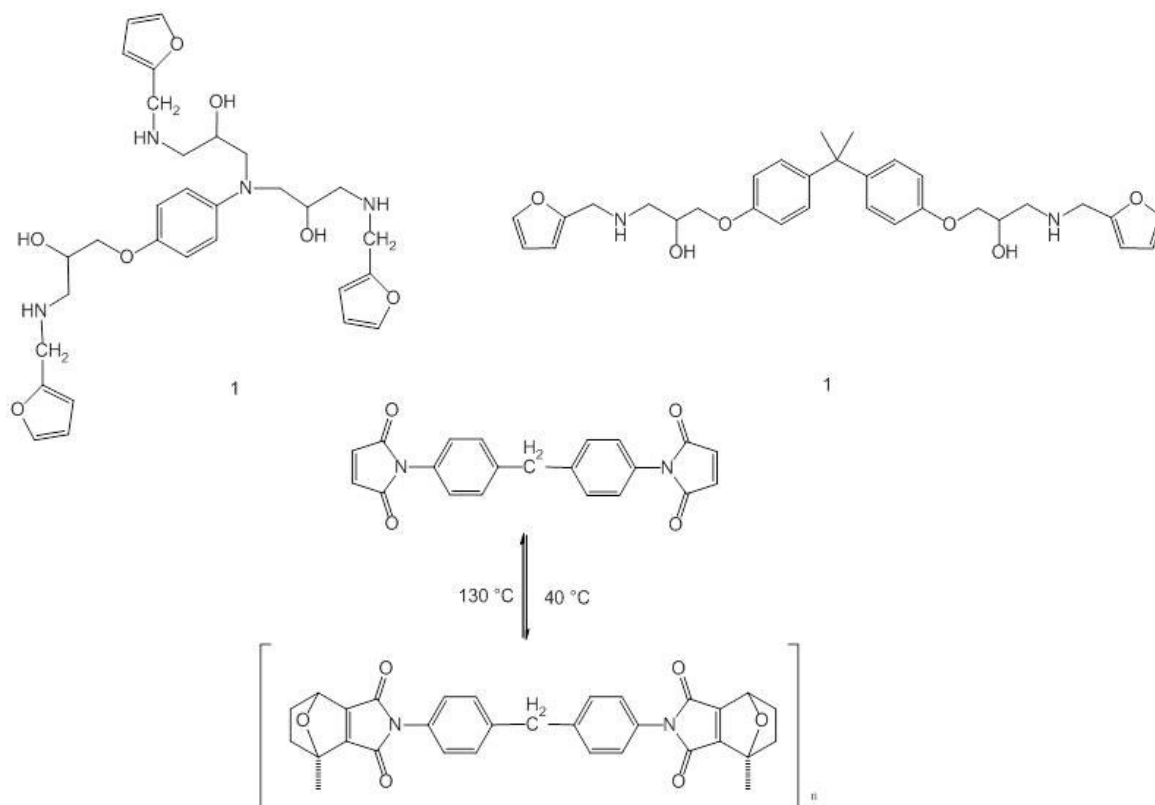
Nella sintesi dell'addotto di Diels-Alder si utilizza diclorometano come solvente, per abbassare la viscosità del TF. Inoltre, per essere prelevato, il trifurano viene dapprima scaldato a 70 °C, in modo da renderlo meno viscoso e più facilmente prelevabile. In seguito viene mescolato con 10 ml di diclorometano e bismaleimmide. Si agita il tutto con ancoretta magnetica, facendo evaporare il solvente a circa 50 °C. Una volta che il sistema inizia a gelificare si versa il composto in un piattino di teflon, lo si mette in stufa ventilata a 50 °C per 24 ore. Le reazioni rappresentate nello Schema 2.16, illustrano la formazione del TF e in seguito dell'addotto DA a 50 °C, e la reazione di *retro*-DA a 130 °C.



Schema 2.16 Schema della reazione di formazione dell'addotto di Diels-Alder a partire da TF e BISM.

Nella sintesi dell'addotto DA a partire da DF, TF e BISM sono state utilizzate le quantità riportate in precedenza nella Tabella 2.7, utilizzando la stessa procedura descritta per la formazione dell'addotto sintetizzato precedentemente. In questo caso, durante la sintesi, è stato utilizzato un plastificante, cioè una sostanza che, inserito nella formulazione di un polimero, è in grado di diminuirne la rigidità, abbassando la T_g . Si tratta di una sostanza completamente miscibile con il polimero, chimicamente stabile durante il riscaldamento e inerte in presenza di ossigeno atmosferico. L'aggiunta del plastificante abbassa la T_g del

polimero e quindi permette di effettuare il processo di cura ad una temperatura inferiore per tempi più lunghi, aumentandone il grado di conversione. Nel nostro caso, è stato utilizzato l'alcool benzilico in quantità pari al 30% in peso. Di seguito è illustrata la reazione di sintesi del nuovo addotto DA (Schema 2.17).



Schema 2.17 Schema della reazione di formazione dell'addotto di Diels-Alder a partire da TF, DF e BISM.

2.2 METODI DI CARATTERIZZAZIONE

2.2.1 ANALISI TERMICHE

Una tra le principali analisi termiche che vengono solitamente eseguite nello studio dei materiali polimerici è la scansione calorimetrica differenziale (DSC). La scansione calorimetrica differenziale studia, tramite un calorimetro, la variazione del calore specifico (C_p) al variare della temperatura. Si ricorda che C_p risulta essere una grandezza derivata della grandezza primaria entalpia, H (Equazione 2.1):

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T}$$

Equazione 2.1 Definizione di C_p .

La strumentazione permette di misurare la variazione di flusso termico necessario per mantenere in ogni istante la stessa temperatura in una capsula contenente il materiale da analizzare e la temperatura in quella di riferimento, vuota. Si misura quindi la variazione del calore specifico del campione al variare della temperatura. In base alle transizioni che accadono nel campione, il suo C_p subirà particolari variazioni. Mediante analisi calorimetrica può essere monitorato il processo di reticolazione e possono essere effettuate correlazioni al fine di ricavare il grado di avanzamento della reazione nel tempo, energie di attivazione del processo e transizioni del composito analizzato. Le analisi calorimetriche a scansione differenziale (DSC) sono state eseguite con uno strumento Mettler Toledo® (DSC 823e), calibrato con indio e n-esano, scaldando da 0 °C a 300 °C, a 10 °C/min in atmosfera di azoto.

Un'altra tecnica di analisi termica è la termogravimetria. È un metodo di analisi nel quale si effettua la registrazione continua delle variazioni di massa di un campione, in atmosfera controllata e in funzione della temperatura o del tempo. Il risultato delle analisi viene espresso solitamente con un termogravigramma riportante in ascissa la temperatura o il tempo, e in ordinata la variazione di massa in valore assoluto o percentuale. Questo grafico viene anche denominato *curva di decomposizione termica*.

Lo strumento è formato da una bilancia termica, un forno, un sistema di gas di spurgo che assicura un ambiente inerte o reattivo a seconda del caso e un computer per il controllo dello strumento.

Le bilance disponibili per tali analisi hanno un *range* operativo compreso tra 5-20 mg, alcune arrivano fino a 100 g. una variazione di massa del campione produce una deflessione del giogo che va ad interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. La

conseguente variazione di corrente del fotodiode viene amplificata ed inviata ad una bobina situata tra i poli di un magnete permanente. Il campo magnetico che si viene a generare riporta il giogo nella posizione originale. Tramite la misurazione e la traduzione della corrente amplificata dai fotodiode in perdita di massa si arriva a costruire il termogravigramma (Figura 2.22).

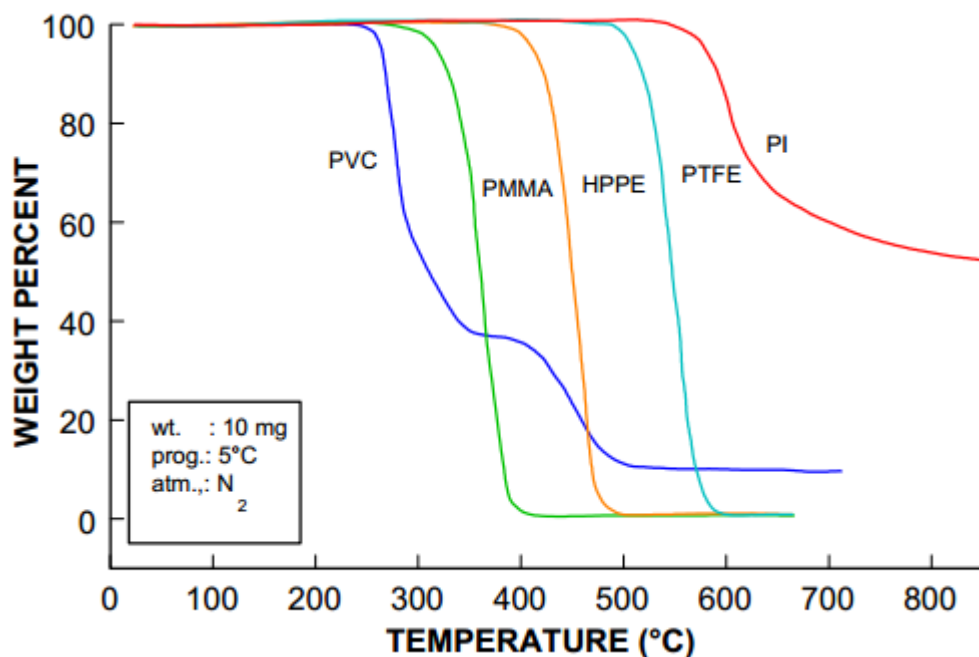


Figura 2.22 Grafico che illustra un esempio di analisi termogravimetrica di diversi campioni polimerici.

Il forno opera tra la temperatura ambiente e 1500 °C con una velocità di riscaldamento da zero a 200 °C al minuto. Per prevenire l'ossidazione del campione e spurgare il forno, solitamente viene utilizzato azoto o argon. Se invece si vuole l'ossidazione del campione può essere flussato ossigeno. L'atmosfera inerte all'interno del forno permette di non arrivare a saturazione dell'ambiente e favorire quindi lo svolgimento dei gas di decomposizione del campione.

Nel nostro caso è stato utilizzato un EXSTAR TG/DTA 6300 (Seiko Instruments Inc.) con un range di temperature da 0 °C a 600 °C, a 20 °C/min.

2.2.2 SPETTROSCOPIA IR

La spettroscopia a infrarossi (IR) è una tecnica spettroscopica di assorbimento normalmente utilizzata nel campo della chimica analitica e della caratterizzazione dei materiali, oltre che in chimica fisica per lo studio dei legami chimici. Quando un fotone infrarosso viene assorbito da una molecola, questa passa dal suo stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato.

In un tipico spettro infrarosso in ascissa troviamo una scala di frequenze espresse in numero d'onda, ovvero quantità di onde per centimetro, e in ordinata la percentuale di trasmittanza. Se un materiale è trasparente alla radiazione infrarossa il suo spettro si presenterà come una linea parallela all'asse delle ascisse. Se un materiale non è completamente trasparente si verificheranno degli assorbimenti e quindi delle transizioni tra livelli energetici vibrazionali. In questo secondo caso lo spettro registrato sarà caratterizzato da una serie di picchi di altezza variabile per ciascuna transizione. Ogni gruppo funzionale assorbe la radiazione ad una frequenza definita e caratteristica, che corrisponde alla frequenza naturale di vibrazione per quel dato gruppo. Per questo motivo ogni molecola possiede un proprio spettro infrarosso peculiare, che dipende appunto dai gruppi funzionali presenti nella molecola stessa. Dall'analisi dello spettro è possibile quindi risalire al particolare legame che ha assorbito tale energia, e osservare quindi come l'intorno chimico interagisca con il legame. Al fine di associare un legame a un dato numero d'onda, si utilizzano apposite tavole riportate in bibliografia o librerie elettroniche incluse nel software della strumentazione.

Considerando una molecola lineare formata da N atomi, in base all'orientamento lungo i tre assi cartesiani (x , y , z) sono possibili $3N-5$ diversi modi vibrazionali; per una molecola non lineare tali modi sono $3N-6$. Questo perché abbiamo $3N$ gradi di libertà meno 3 di traslazione e 3 di rotazione (quindi $3N-6$) per le molecole non lineari e 3 di traslazione e 2 di rotazione (quindi $3N-5$) per le molecole lineari.

Le vibrazioni possono essere di due tipi: stiramento del legame chimico (*stretching*) e deformazione dell'angolo di legame (*bending*). Lo stiramento consiste in una variazione periodica della distanza interatomica e può essere simmetrico se i due atomi si avvicinano o allontanano contemporaneamente o asimmetrico nel caso contrario. La deformazione può pure essere simmetrica o asimmetrica e può avvenire lungo il piano su cui giace l'angolo di legame o fuori da tale piano. La deformazione simmetrica nel piano è detta *scissoring* (apertura e chiusura di una forbice), mentre quella asimmetrica è chiamata *rocking* (oscillazione); la deformazione simmetrica fuori dal piano è detta *twisting* (torsione) mentre quella asimmetrica fuori dal piano è chiamata *wagging* (agitamento).

Lo spettro IR può essere suddiviso in tre zone:

1. zona dei gruppi funzionali, che si estende da 3800 a 1300 cm^{-1} e comprende bande dovute sia a stiramenti che a deformazioni di gruppi funzionali (per esempio legami N-H, O-H, C-H, C=C, C=O, N=O, ecc.), con quest'ultimi compresi tra 1600 e 1300 cm^{-1} . È da notare che i legami con l'idrogeno si trovano a frequenze molto alte per via della massa molto ridotta di quest'atomo;

2. zona delle impronte digitali, da 1300 a 650 cm^{-1} e che deve il suo nome alla presenza di bande strettamente caratteristiche di ciascuna singola molecola in quanto originate da vibrazioni corali dell'intero scheletro molecolare;
3. zona del lontano IR, che si estende da 650 a 200 cm^{-1} e presenta bande dovute a stiramenti di atomi pesanti, deformazioni di gruppi privi di idrogeno e vibrazioni di scheletro.

Nel presente lavoro gli spettri IR sono stati registrati con uno spettrofotometro infrarosso Termo-Nicolet FTIR Nexus avente risoluzione di 4 cm^{-1} dai 4000 ai 400 cm^{-1} in pastiglie di KBr.

2.2.3 SEM E MISCROSCOPIA OTTICA

Il microscopio elettronico a scansione o SEM (*Scanning Electron Microscope*) ha una risoluzione maggiore di un microscopio ottico e permette di ottenere un'immagine molto ben definita per quanto riguarda ingrandimento, risoluzione e profondità di campo. Un SEM è essenzialmente composto da una sorgente di elettroni ad elevata energia (in questo caso un monocristallo di esaboruro di lantanio LaB_6), da un dispositivo che accelera il fascio mediante opportune tensioni, da un sistema di lenti che lo focalizza sul bersaglio e dai rivelatori dei segnali emessi. Quando gli elettroni ad alta energia (elettroni primari) investono il campione si producono diversi tipi di segnali. L'immagine viene formata raccogliendo gli elettroni retrodiffusi e quelli emessi dal campione (elettroni secondari) per effetto degli urti con gli elettroni del fascio. Utilizzando due rivelatori di elettroni simmetrici (fotorivelatori a scintillazione) è possibile avere informazioni sulla composizione del campione (usando il segnale somma dei due) e sulla morfologia superficiale (usando il segnale differenza). Le analisi al SEM forniscono un'immagine tridimensionale della superficie dell'ossido, dalla quale è possibile ricavare le dimensioni dei pori e la loro disposizione. Le valutazioni di tipo morfologico dei campioni sono state effettuate tramite microscopio a scansione elettronica ESEM (*Environmental Scanning Electron Microscope*) modello ZEISS EVO® 50 EP (Figura 2.23).



Figura 2.23

Strumento ZEISS EVO® 50 EP utilizzato per l'acquisizione di immagini SEM.

Il microscopio ottico (MO) è un tipo di microscopio che usa la luce visibile (fotoni con lunghezza d'onda compresa tra 380 e 760 nm) e un sistema di lenti per ingrandire immagini di campioni di ridotte dimensioni. È una tecnica di caratterizzazione molto diffusa in quanto è veloce, facile ed il campione può essere osservato direttamente anche ad occhio nudo. Sono possibili due diverse configurazioni di illuminazione: *bright field*, in cui il contrasto del campione deriva dall'assorbimento della luce nello stesso; *dark field*, in cui il contrasto del campione deriva dalla diffrazione attraverso il campione. La limitazione maggiore riguarda la risoluzione massima (circa 200 nm con lenti convenzionali); tuttavia, per le microcapsule in esame nella presente tesi, la microscopia ottica risulta una tecnica utile ed importante, anche per ricavare il diametro medio delle microcapsule. Lo strumento da noi utilizzato è stato un Olympus BX-60, rappresentato in Figura 2.24.



Figura 2.24 Strumento Olympus BX-60 utilizzato per l'acquisizione di immagini al microscopio ottico.

2.2.4 ANALISI UV-VIS

La spettroscopia ultravioletta/visibile o spettroscopia UV-vis è una tecnica spettroscopica di assorbimento normalmente utilizzata nel campo della chimica analitica. Quando un fotone ultravioletto o visibile viene assorbito da una molecola, questa passa dal suo stato elettronico fondamentale ad uno stato elettronico eccitato.

In un tipico spettro ultravioletto/visibile in ascissa viene riportata la lunghezza d'onda e in ordinata la percentuale di trasmittanza o di assorbanza. Se un materiale non è completamente trasparente si verificheranno degli assorbimenti e quindi delle transizioni tra livelli energetici elettronici. In questo secondo caso lo spettro registrato sarà caratterizzato da una serie di picchi di altezza variabile per ciascuna transizione, in relazione all'intensità dell'assorbimento stesso.

Uno spettrofotometro UV-Vis si può schematicamente suddividere nei seguenti componenti principali:

- la sorgente di energia raggiante, che ha lo scopo di fornire le lunghezze d'onda che coprono lo spettro ultravioletto-visibile;
- il monocromatore, il cui scopo è quello di isolare una singola lunghezza d'onda di interesse;
- l'alloggiamento del campione;
- rivelatore.

Le sorgenti principalmente utilizzate sono le lampade a incandescenza (al tungsteno), le lampade al deuterio e quelle allo xeno. Le ultime due tipologie di lampade consentono di coprire più efficacemente anche l'ultravioletto; le lampade allo xenon sono utilizzate negli spettrofluorimetri. I monocromatori principalmente utilizzati sono costituiti da specchi concavi e da reticoli in riflessione. Il campione da analizzare viene posto in cellette che devono essere trasparenti alla lunghezza d'onda alla quale si lavora. Queste cellette hanno forma di parallelepipedo, spessore differente (solitamente 1 cm) e sono composte da vetro o materiale plastico nel caso di analisi condotte nel visibile, mentre il quarzo è un materiale irrinunciabile nell'ultravioletto. I rivelatori tipicamente utilizzati sono dei dispositivi fotosensibili che sfruttano l'effetto fotoelettrico; vengono utilizzate fotocelle a vuoto e a gas, fotomoltiplicatori, celle fotovoltaiche, celle fotoconduttive e fotodiodi (es. PDA).

Lo schema ottico può essere a singolo raggio se il raggio percorre un cammino unico dalla sorgente al rivelatore, ovvero a doppio raggio. Il sistema a doppio raggio può essere a doppio raggio nello spazio o a doppio raggio nel tempo: il primo utilizza specchi semiriflettenti per sdoppiare il raggio proveniente dal monocromatore e dirigerlo contemporaneamente

all'analisi e al riferimento, oltre a ricombinare i raggi prima dell'arrivo al rivelatore, mentre il secondo sistema utilizza un chopper posto in rotazione e che alterna due fasi riflettenti a due trasparenti.

2.2.5 PROVE MECCANICHE DI COMPRESSIONE

Le prove di compressione sulla singola microcapsula sono state effettuate tramite lo strumento *TA Instruments Rheometer Series RSA III*. Tale strumento analizza le proprietà meccaniche di materiali allo stato solido, utilizzando un attuatore per imporre una deformazione (*strain*) variabile nel tempo. Il campione di materiale da testare è posto tra il motore e un trasduttore di forza che registra la forza generata dalla deformazione del campione. L'ampiezza della deformazione e la frequenza possono essere controllate dall'operatore. La deformazione del campione viene determinata automaticamente dallo strumento misurando la distanza tra attuatore e trasduttore. In Figura 2.25 un'immagine dello strumento. Lo strumento è inoltre dotato di una camera ambientale per il controllo della temperatura e permette di condurre test con rampe di temperatura e a temperatura costante. Il riscaldamento è permesso dalla convezione forzata di aria calda, mentre per il raffreddamento si utilizza azoto liquido. Lo strumento permette di sollecitare il materiale secondo configurazioni di prova differenti: trazione, compressione, flessione e taglio.



Figura 2.25 Strumento *TA Instruments Rheometer Series RSA III* utilizzato per le prove di compressione sulle singole microcapsule.

Nel nostro caso si è adottata una configurazione che porta la microcapsula in compressione. Lo strumento permette il montaggio di un'attrezzatura consistente in due piatti paralleli montati rispettivamente su motore e trasduttore (Figura 2.26). Sul piatto inferiore viene posizionata una cella di carico GS0-10, di capacità 10 grammi, della *Transducer Techniques* (Figura 2.27), sul cui piattino viene posizionata la microcapsula. Questa cella di carico permetterà di misurare la forza applicata dal piatto superiore sulla microcapsula e di rappresentarla graficamente tramite un software opportunamente programmato, e un sistema di acquisizione dati attraverso lo *Spider 8* della *HBM* (Figura 2.28).

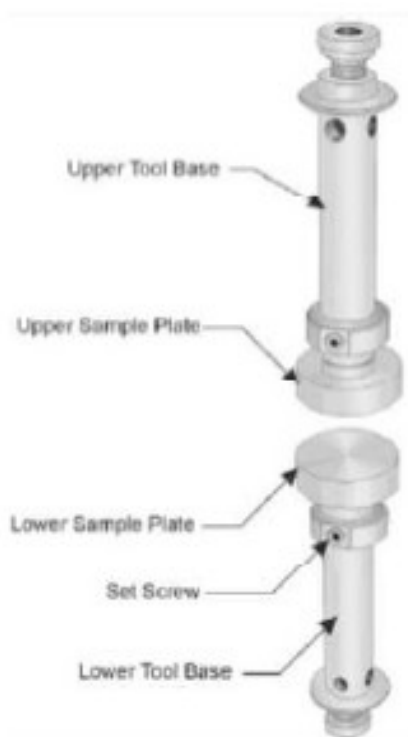


Figura 2.26 Piatti paralleli montati su motore e trasduttore.



Figura 2.27 Cella di carico GS0-10 della *Transducer Techniques*.



Figura 2.28 Strumento *Spider 8* della *HBM*.

2.2.6 ANALISI DMA

L'analisi dinamico meccanica (DMA) è una tecnica usata per studiare e caratterizzare i materiali. È la più utile per studiare le proprietà viscoelastiche dei polimeri. Viene applicato una sollecitazione sinusoidale e misurata la deformazione nel materiale, permettendo di determinare il modulo complesso. Variando la temperatura del campione o la frequenza della sollecitazione, si inducono variazioni del modulo complesso; questo metodo è usato per determinare con precisione la temperatura di transizione vetrosa del materiale analizzato, e anche transizioni corrispondenti a altri moti molecolari.

La proprietà viscoelastica di un polimero deriva dalla combinazione delle caratteristiche di solido elastico e fluido newtoniano. La teoria classica dell'elasticità descrive le proprietà meccaniche di un solido elastico, dove lo sforzo è proporzionale alla deformazione, per piccole deformazioni, indipendentemente dalla velocità di deformazione. Per quanto riguarda un fluido viscoso lo sforzo dipende dalla velocità di deformazione.

Durante l'analisi dinamico meccanica, un materiale solido perfettamente elastico mostra una deformazione e uno sforzo perfettamente in fase tra di loro. Un fluido puramente viscoso invece mostra un ritardo di fase di novanta gradi della deformazione rispetto allo sforzo. I polimeri viscoelastici posseggono caratteristiche intermedie, dove si osservano alcuni ritardi di fase durante la prova.

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \\ \varepsilon &= \varepsilon_0 \sin(\omega t)\end{aligned}$$

dove ω è la frequenza di oscillazione della deformazione, t il tempo e δ il ritardo di fase tra sforzo e deformazione.

Il modulo conservativo misura l'energia immagazzinata, rappresentando la porzione elastica, e il modulo dissipativo misura l'energia dissipata come calore, rappresentando la parte viscosa. I due moduli appena citati sono definiti come:

$$\text{Modulo conservativo: } E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta)$$

$$\text{Modulo dissipativo: } E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta)$$

$$\text{Angolo di fase: } \tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$$

Similmente vengono definiti anche i moduli di conservazione e di dissipazione a taglio G' e G'' .

Come detto in precedenza, un'importante applicazione della DMA è la misura della temperatura di transizione vetrosa dei polimeri. I polimeri amorfi hanno differenti temperature di transizione vetrosa, sopra le quali il polimero si comporta come una gomma, mentre al di sotto si comporta come un vetro con un aumento della viscosità. Alla temperatura di transizione vetrosa il modulo conservativo decresce improvvisamente mentre il modulo dissipativo raggiunge un valore massimo. Anche la scansione a diverse temperature di un materiale sottoposto ad analisi dinamico meccanica è spesso usata per caratterizzare la temperatura di transizione vetrosa di un materiale. La DMA è in grado anche di determinare la composizione dei polimeri, in quanto variando quest'ultima si altera il risultato della prova. Come si può osservare in Figura 2.29, la strumentazione consiste in un sensore di spostamento come un trasformatore differenziale variabile linearmente che misura una variazione del voltaggio come risultato del movimento della sonda all'interno di un *core* magnetico, un sistema per il controllo della temperatura o fornace, un motore, un supporto con sistema di linee guida per trasferire la forza dal motore al campione, e dei morsetti per bloccare il campione da testare.

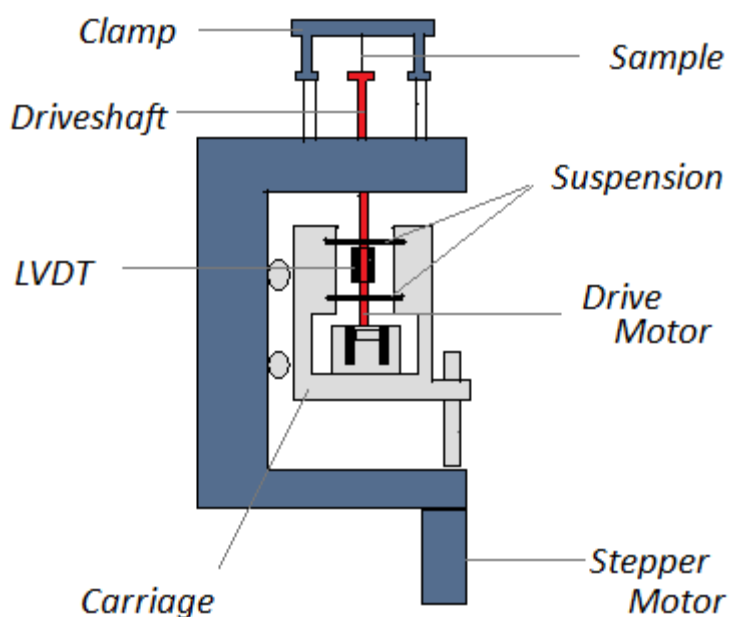


Figura 2.29 Schema dello strumento per analisi dinamico meccanica.

Due sono le tipologie di test che possono essere usate per osservare le proprietà viscoelastiche dei polimeri: un test a variazione di temperatura e uno a variazione di frequenza (Figura 2.30). Un terzo tipo, meno usato, è un test dinamico sforzo-deformazione.

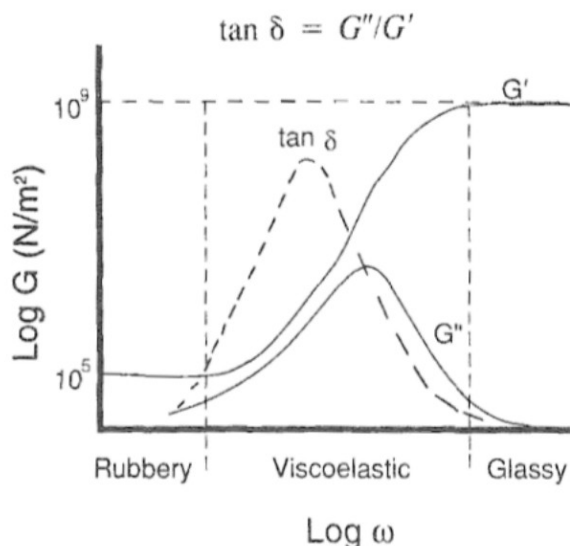


Figura 2.30 Esempio di grafico che è possibile ottenere con una analisi dinamico-meccanica.

Nel nostro lavoro di tesi è stato utilizzato un analizzatore dinamico-meccanico DMA/SDTA 861e della *Mettler Toledo*, con range di temperatura $-150\text{ }^{\circ}\text{C} \div +500\text{ }^{\circ}\text{C}$, frequenza $0,001 \div 1000\text{ Hz}$ e valori di modulo compresi tra 1 MPa e 102 GPa (Figura 2.31).



Figura 2.31 Strumento DMA /SDTA 861e della *Mettler Toledo*.

2.2.7 BROMOGRAFO

Il bromografo è uno strumento in grado di esporre alla luce UV qualsiasi materiale fotosensibile. L'esposizione avviene dal lato superiore, posizionando invece il materiale sul ripiano inferiore. Il tempo più idoneo all'esposizione del materiale trattato può essere scelto tramite un temporizzatore elettronico programmabile in minuti e decine di secondi. Quattro tubi UV ad alta resa fanno ottenere un'area di esposizione omogenea con tempi brevi. Un

interruttore di sicurezza permette l'accensione delle lampade solo a macchina chiusa così da proteggere l'operatore dalla radiazione UV. Le lampade da noi utilizzate irradiano ad una lunghezza d'onda di 350 nm. Nel nostro caso si è inoltre fatto uso di un tubicino collegato alla linea dell'azoto e immesso all'interno del bromografo in modo da mantenere una atmosfera il più possibile inerte così da far avvenire la polimerizzazione della nostra matrice acrilica. Il Bromografo da noi utilizzato è un MF 1030 della Nuova Delta Elettronica, con quattro lampade UV-A da 15 W di potenza (Figura 2.32).



Figura 2.32 Bromografo MF 1030 della Nuova Delta Elettronica.

2.2.8 REOLOGIA

Il reometro è uno strumento in grado di descrivere la risposta di un fluido ad uno sforzo applicato. Il reometro utilizzato in questo lavoro di tesi è di tipo rotazionale, a stress o strain controllato. A differenza del viscosimetro esso è in grado di fornire risultati più precisi ed esaustivi sulle proprietà di un polimero. Solitamente con il reometro si svolgono due classi di misure: misure di viscosità, per una valutazione delle proprietà di scorrimento, e misure in oscillatorio, per una valutazione delle proprietà di deformabilità della struttura del materiale, senza però arrivare allo scorrimento (Figura 2.33).

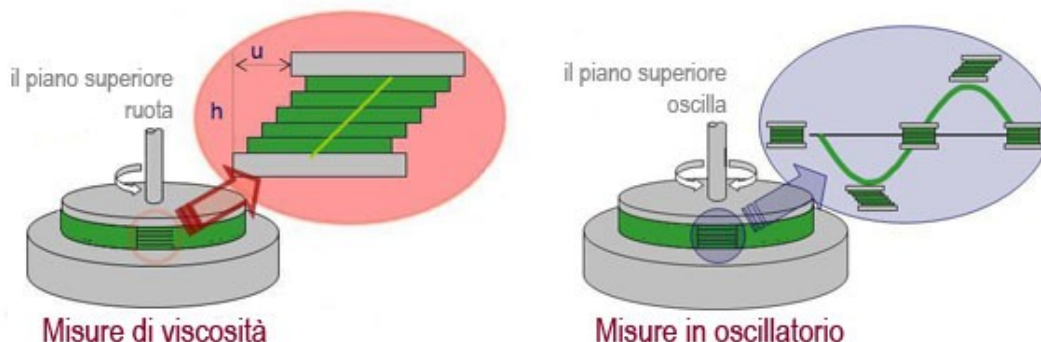


Figura 2.33 Schema delle due tipologie di misura.

Tramite misure in oscillatorio si possono caratterizzare i comportamenti viscoelastici dei materiali su diverse scale temporali. Si può ad esempio quantificare l'indurimento di un materiale che polimerizza. La misura delle proprietà reologiche può contribuire alla formulazione di un prodotto migliore, predicendone le caratteristiche finali e le proprietà fisiche durante e dopo il processo di lavorazione del prodotto stesso.

Il reometro da noi utilizzato è un Rheometrics DSR200 (*Dynamic Stress Rheometer*) a piatti piani (Figura 2.34), in grado di valutare viscosità da 1 mPa·s a 106 Pa·s e di controllare la temperatura. Lo strumento applica un momento torcente da 0,001 mNm a 20 mNm, con una risoluzione da 0,0001 mNm a 0,1 mNm. Può raggiungere una velocità rotazionale di 954 rpm con una risoluzione angolare di 4,2 μ rad. L'intervallo delle frequenze dinamiche è tra 10^{-5} e 500 rad/s.



Figura 2.34 Strumento *Rheometrics* DSR200.

2.2.9 PROVE DI FRATTURA

I risultati ottenibili mediante test di meccanica della frattura permettono di ottenere parametri intrinseci dell'adesivo utili in fase di progettazione del giunto. Secondo questo approccio, una cricca esistente può propagare solo se una quantità di energia sufficiente a creare nuove superfici è rilasciata dal campo di sforzi che si viene a creare nell'intorno del difetto. Tale quantità è indicata come valore critico di rilascio di energia (G_c) e risulta essere un parametro intrinseco del materiale.

Vengono effettuate diverse tipologie di prove per descrivere in modo preciso il comportamento a frattura dell'adesivo. In ognuna di queste prove ciò che varia è la configurazione dei carichi applicati. Solitamente le sollecitazioni dell'adesivo possono essere in modo I e modo II, mentre il modo III non viene normalmente considerato (Figura 2.35). Possono essere effettuate anche prove in modo misto, così da rappresentare condizioni di carico più realistiche, in cui il provino è sollecitato sia in modo I che in modo II.

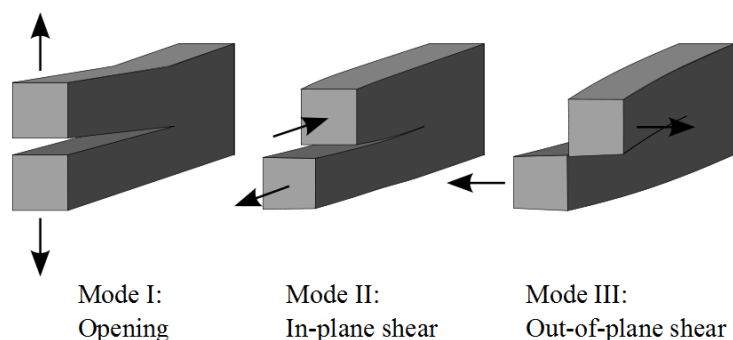


Figura 2.35 Modi possibili di configurazione dei carichi

In questo lavoro sono state eseguite prove in modo I e II separatamente. La geometria dei provini nei due casi è identica (Figura 2.36), quello che varia è appunto la configurazione dei carichi.

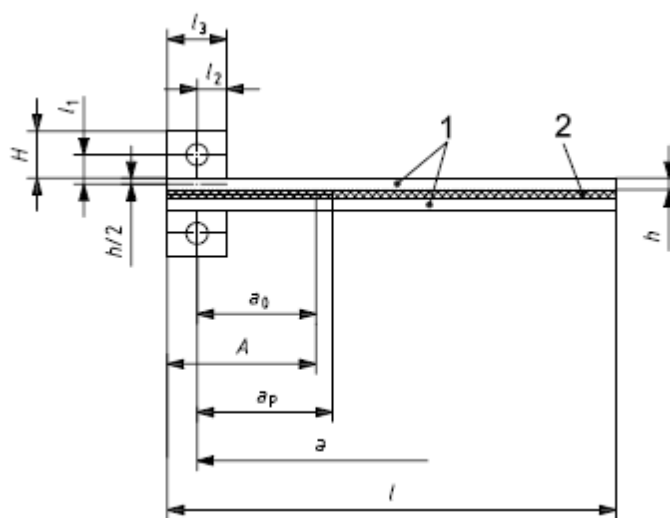


Figura 2.36 Schema provino DCB MODO I.

Nel dettaglio:

- A è la lunghezza del film inserito (in millimetri) tra i due supporti metallici. È la distanza tra la fine del campione e l'estremità del film inserito;

- a è la lunghezza della cricca (in millimetri), ovvero la distanza tra la linea di carico e l'estremità della precricca o della cricca sullo spigolo del campione;
- a_p è la lunghezza della precricca (in millimetri), misurata dalla linea di carico al bordo della precricca di modo I;
- a_0 è la lunghezza del film inserito (in millimetri) tra la linea di carico e il bordo del film stesso;
- b è la larghezza (mm) del provino;
- H è lo spessore (mm) del blocchetto per l'applicazione del carico;
- h è lo spessore (mm) del substrato;
- l la lunghezza totale (mm) del provino.

Nel nostro caso lo spessore dell'adesivo è di 200 μm controllato con sfere di vetro.

Legenda	Dimensioni [mm]
l	200
A	60
b	25
a₀	50

Dalle prove sperimentali è possibile ricavare le curve carico – spostamento dalle quali è possibile determinare il valore di G_c per l'innesco e la propagazione della cricca. In condizioni di linearità, le relazioni che permettono di calcolare G_c sono differenti per il modo I e II, e sono le seguenti:

$$\text{DCB (Modo I)} \quad G_c = \frac{3P\delta}{2b(a + |\Delta|)}$$

$$\text{ELS (Modo II)} \quad G_c = \frac{9P^2a^2}{4b^2h^3E}$$

Dove P è il carico, δ è lo spostamento, E il modulo della trave (alluminio – 70 GPa), a la lunghezza della cricca, $|\Delta|$ un fattore correttivo che tiene in conto la cedevolezza del sistema, b e h sono i parametri geometrici del provino visti in precedenza. Per la determinazione della curva di resistenza del materiale è necessario conoscere la lunghezza istantanea della cricca (Figura 2.37) che nel caso delle prove in modo I è stata determinata per osservazione diretta dai video delle prove condotte. Per il modo II, come descritto più avanti, la lunghezza di cricca si è invece stimata a partire dalla cedevolezza del campione.

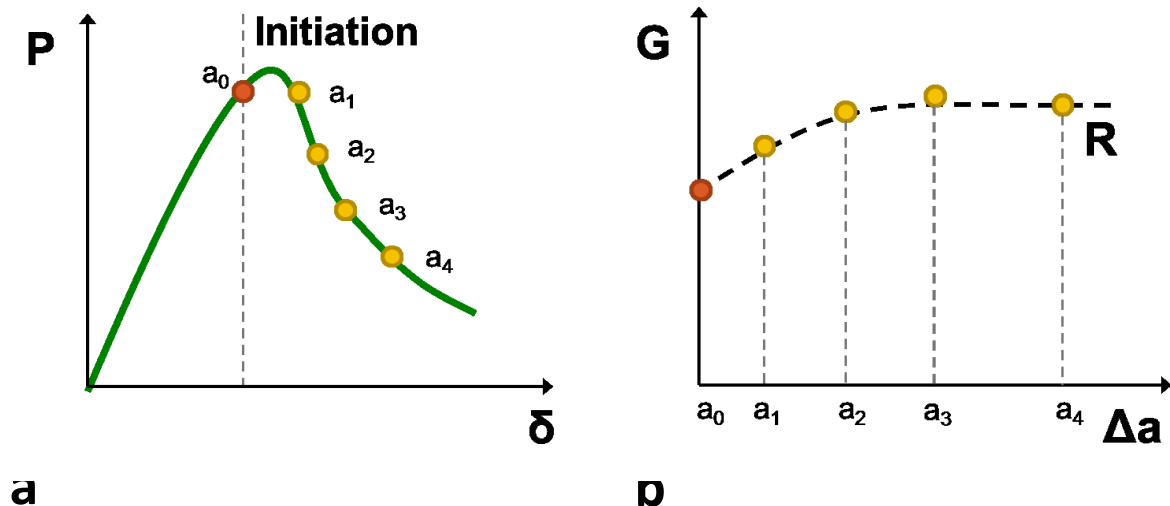


Figura 2.37 Determinazione della curva di resistenza del materiale: dalla curva carico - spostamento (a), nota la lunghezza di cricca per determinati punti dopo l'innesco della cricca, è possibile calcolare il tasso di rilascio critico di energia G.

L'attività di caratterizzazione ha riguardato entrambi gli adesivi:

- 3M DP760®;
- Adesivo sperimentale.

Le prove sono state condotte imponendo una velocità di spostamento della traversa pari a 0.25 mm/min.

2.2.9.1 DCB (MODO I)

Per quanto riguarda le prove di frattura DCB (*Double Cantilever Beam*) in "modo I" è stata seguita la normativa ISO 25217:2009(E).⁵⁷ Per la formazione della pre-cricca è stato utilizzato un foglietto di teflon posto tra i due strati di adesivo stesi sulle superfici metalliche con barra stendifilm da 200 μm . In particolare, in figura vengono illustrati i provini utilizzati.

In Figura 2.38 È illustrata la configurazione del carico in modo I sul provino DCB.

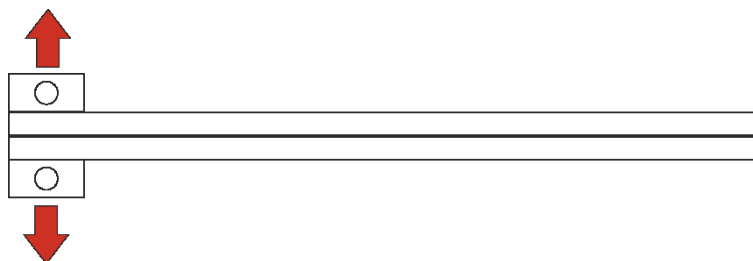


Figura 2.38 Configurazione del carico in modo I sul provino DCB.

Per la parte sperimentale e l'analisi dei risultati ci si riferisce alla normativa ISO 25217:2009(E).

2.2.9.2 DCB (MODO II)

Le dimensioni del provino utilizzato nel modo II sono le stesse utilizzate per il provino sollecitato in modo I. In questo caso il test viene chiamato *End-Loaded Split (ELS)*.⁵⁸ Una rappresentazione schematica del provino è osservabile in Figura 2.39.

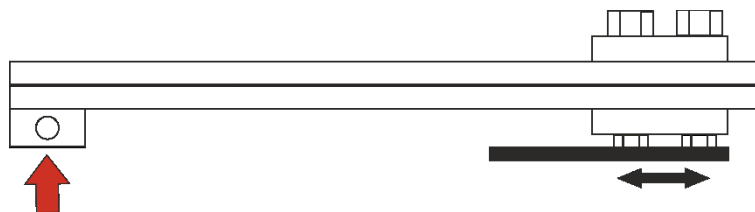


Figura 2.39 Schema provino DCB MODO II.

La differenza con il modo I consiste che in questo caso il provino è vincolato rigidamente lungo la direzione verticale, mentre è in grado di scorrere liberamente nella direzione orizzontale, dopo che su di esso viene applicata una forza diretta verticalmente come mostrata in figura.

Il test richiede che il carico, lo spostamento e la lunghezza della cricca siano determinati nel punto di innesco della cricca e durante seguente propagazione stabile del difetto. Mentre la misura del carico e dello spostamento possono essere trovati con grande accuratezza, la misura della lunghezza della cricca durante la sua propagazione in modo II è di difficile individuazione.

Uno dei maggiori problemi in questo tipo di test è la scarsa riproducibilità del valore misurato G_{IIC} . L'effetto dell'attrito, il complesso meccanismo che si verifica all'estremità della cricca e la mancanza di un metodo standard sono le principali cause della scarsa riproducibilità. Di questi effetti bisogna tenerne conto. Come si vedrà nel capitolo relativo alla discussione dei risultati, una correzione di cui si è tenuto conto in questo test è quella relativa ai morsetti che bloccano il provino. Tramite l'introduzione di un Δ_{clamp} si tiene conto della correzione sulla lunghezza L , dal morsetto al punto di carico. Questa correzione viene ricavata attraverso il "test ELS inverso" in cui la parte criccata della giunzione è tenuta interamente nel morsetto, serrato con lo stesso momento torcente usato nei test a frattura. Il provino viene poi caricato nella regione elastica e misurata la cedevolezza, a diverse lunghezze L . In Figura 2.40 è illustrato un esempio di strumentazione utilizzata per il "test ELS inverso".



Figura 2.40 Strumentazione per test ELS inverso.

I risultati del test illustrati in Figura 2.41, hanno un andamento lineare con una pendenza proporzionale a $E_1^{-1/3}$ (modulo a flessione del substrato metallico) e la correzione Δ_{clamp} viene ricavata attraverso l'intersezione della retta ottenuta con l'asse delle ascisse.

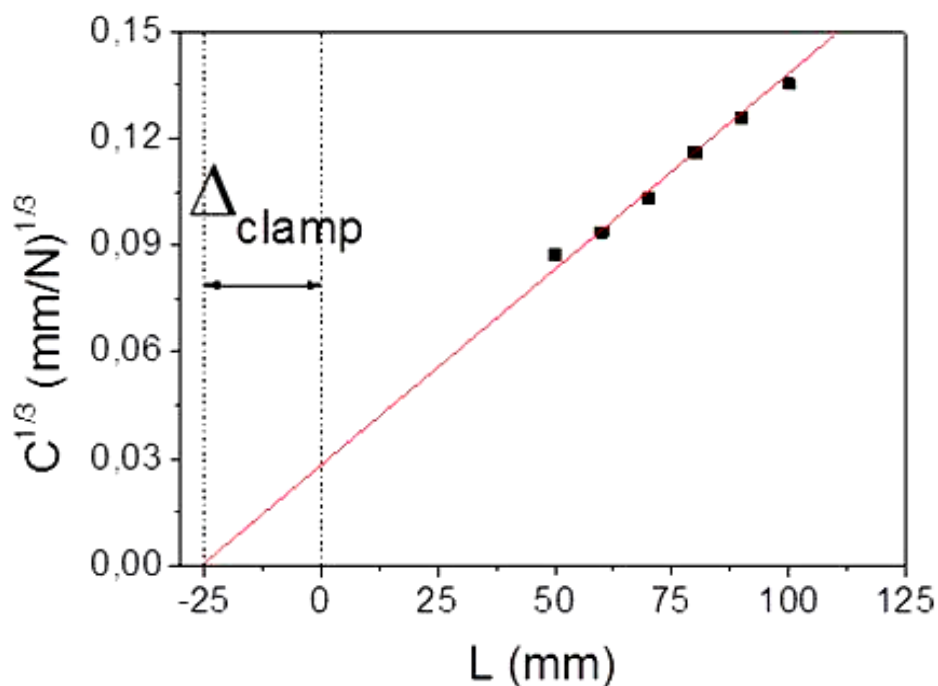


Figura 2.41 Grafico dei valori forniti dal test ELS inverso.

I valori ottenuti, insieme ai dati sperimentali, vengono immessi nelle due equazioni riportate di seguito in modo da poter valutare l'andamento di G_{IIC} in funzione della lunghezza di cricca.

$$G_{IIC} = \frac{9P^2(a + \Delta_{II})^2}{4b^2h^3E_1}$$

$$a_c = a + \Delta_{II} = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2bh^3 E_1 C}{N} - (L + \Delta_{clamp})^3 \right) \right]^{\frac{1}{3}}$$

Dove E è il modulo della trave (per l'alluminio è di 70 GPa), C è la cedevolezza pari a δ/P e L è la distanza tra l'incastro e il punto di applicazione del carico. Come visto in precedenza, b e h sono dei parametri geometrici del provino, mentre N è un fattore correttivo per i grandi spostamenti, in questo caso pari a 1.

2.2.9.3 DCB (SELF-HEALING)

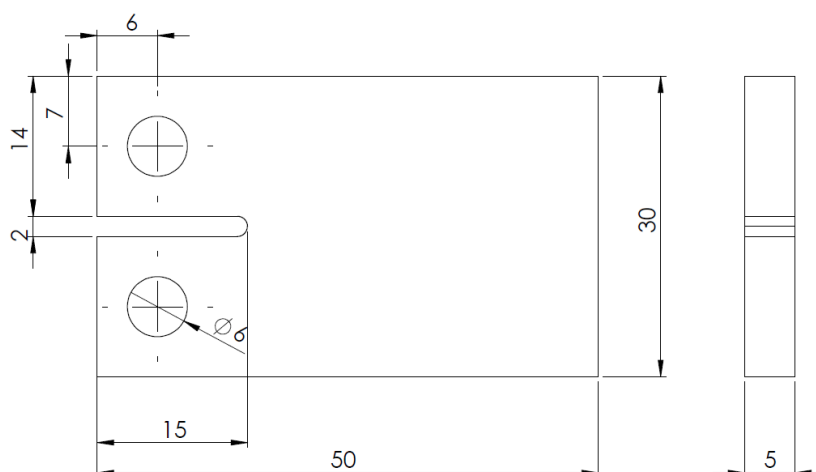


Figura 2.42 Schema provino DCB in bulk per valutazione *self-healing*.

Lo schema di Figura 2.42 rappresenta la tipologia di provino utilizzata per la prova meccanica in cui è stato valutato l'effetto *self-healing* dell'adesivo con all'interno le microcapsule. Il test DCB è lo stesso descritto in precedenza. Ciò che cambia è che in questo caso il provino è interamente costituito dall'adesivo (*adesivo bulk*). Le misure riportate sono in millimetri. Di seguito viene posta una fotografia dei provini utilizzati (Figura 2.43).



Figura 2.43 Fotografia dei provini utilizzati per la prova a trazione dell'adesivo in bulk.

Il provino sulla sinistra è costituito solamente da adesivo, mentre quello sulla destra ha inglobate al suo interno le microcapsule. Si può notare come l'aggiunta delle microcapsule rendi opaco l'adesivo.

In questo caso viene effettuata dapprima una prova sul materiale vergine fino a frattura. In seguito viene effettuata una prova sempre in modo I, del provino "riparato", valutando quantitativamente il recupero delle proprietà meccaniche. Il seguente schema di Figura 2.44, illustra il comportamento meccanico ideale del provino prima e dopo il processo di *healing*.

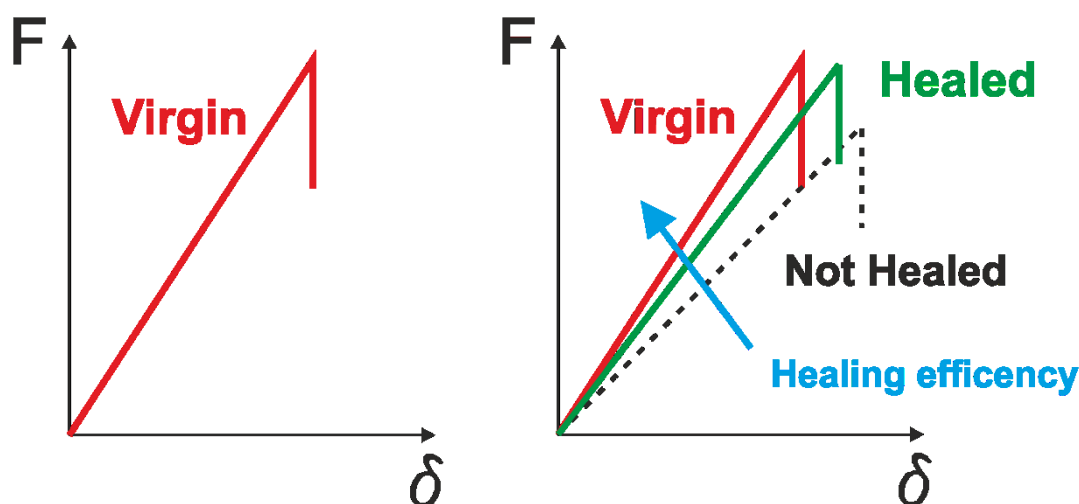


Figura 2.44 Comportamento meccanico ideale del provino prima e dopo il processo di *healing*.

Più il carico massimo del provino riparato si avvicina al valore che aveva prima della rottura, più l'efficienza di *healing* sarà alta. Anche in questo caso la cedevolezza del campione dipende dalla lunghezza di cricca.

2.2.10 PROVE DI ADESIONE

Le prove di adesione dell'addotto Diels-Alder sintetizzato (paragrafo ¶ 2.1.7.2), che sarà descritto nel capitolo 3 (paragrafo 3.4), sono state effettuate tramite l'utilizzo di un dinamometro, seguendo la normativa ASTM D1002-10.⁵⁹ Il dinamometro utilizzato è della ditta *Zwick/Roell*, modello BT-FR010TH.A50 (Figura 2.45), con cella di carico da 10 kN, morsetti metallici del tipo 8354, con zigrinatura diagonale, di larghezza pari a 5 cm e lunghezza 6 cm. E' possibile ottenere un grafico sforzo-deformazione da cui ricavare il modulo di Young e lo sforzo massimo. Seguendo la normativa, è stata impostata una velocità di spostamento della traversa superiore mobile di 1,3 mm min⁻¹.



Figura 2.45 Dinamometro BT-FR010TH.A50 della Zwick/Roell.

Le dimensioni e la forma dei provini utilizzati sono descritti nella normativa citata, e rappresentati in Figura 2.46. L'adesivo viene deposto tra le estremità di due lamierini di alluminio e sottoposto a un ciclo termico di 2 h a 70 °C.

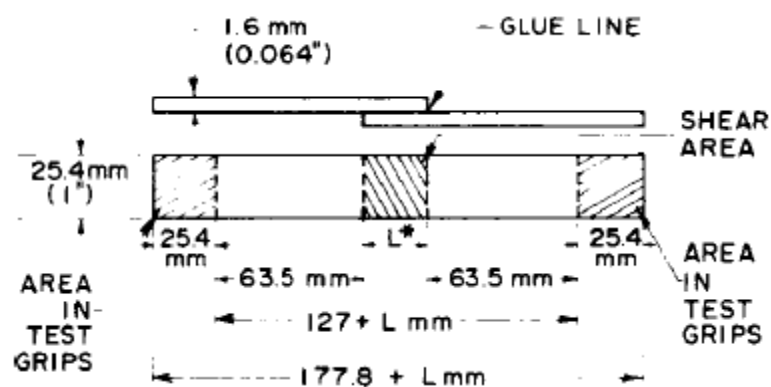


Figura 2.46 Schema provino per prove di adesione.

In figura, la sigla L^* corrisponde all'*overlap* tra i due lamierini di alluminio.

CAP. 3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 MATERIALI SMART SELF-HEALING A RISPOSTA NON CROMATICA (STIMOLO MECCANICO)

3.1.1 SINTESI DELLE MICROCAPSULE PER SELF-HEALING

In questo lavoro di tesi sono state sintetizzate capsule contenenti isocianati, caratterizzate da differenti *shell* polimerici. In particolare sono stati sintetizzati *shell* poliuretanici (PU) contenenti IPDI o isocianato-silano (IPTS), di poliurea (PUrea) e a doppia parete poliuretano/poli(urea-formaldeide) (PU/PUF) contenenti IPDI. In questo capitolo sarà valutato l'aspetto morfologico, la natura chimica e fisica, nonché le caratteristiche meccaniche delle microcapsule ottenute.

Un dato importante da cui si è partiti per caratterizzare le microcapsule è stato il comportamento a compressione meccanica delle microcapsule di poli(urea-formaldeide), già descritto in un precedente lavoro di tesi.⁶⁰

Utilizzando la stessa strumentazione base si è provveduto a caratterizzare anche le altre tipologie di microcapsule citate.

3.1.1.1 MORFOLOGIA DELLE MICROCAPSULE

L'analisi mediante MO e SEM delle microcapsule permette di definirne la morfologia e determinare parametri significativi, quali diametro e spessore delle pareti.

Le capsule di poliuretano contenenti IPDI, osservate al MO (Figura 3.1) mostrano una forma quasi sferica e risultano ben disperse senza agglomerati. Esse sono otticamente trasparenti e la superficie esterna è abbastanza liscia.

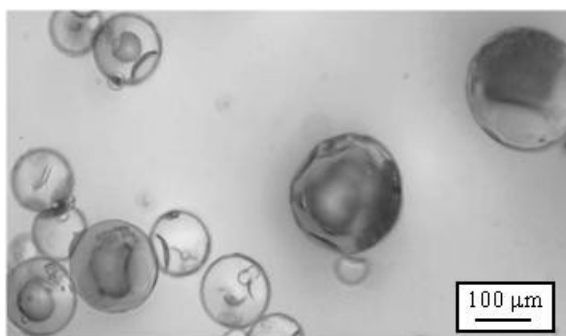


Figura 3.1 Immagine al MO di microcapsule di PU con IPDI.

In Figura 3.2, si osserva la morfologia delle microcapsule a doppia parete PU/PUF, ben disperse e sferiche. A differenza di quelle in poliuretano, le pareti hanno una superficie rugosa e non sono otticamente trasparenti.

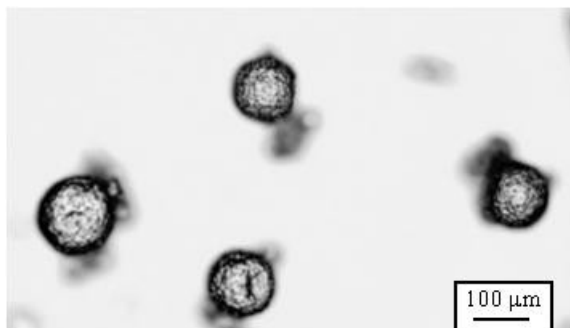


Figura 3.2 Immagine al MO di microcapsule di PU/PUF.

Per quanto riguarda le capsule di poliurea (Figura 3.3), esse sono di dimensioni notevolmente maggiori rispetto alle altre due tipologie, pur mantenendo invariati i parametri fluidodinamici durante la sintesi. La loro forma si discosta di più da quella sferica rispetto alle altre capsule sintetizzate. La superficie esterna presenta numerose “ammaccature” ed è liscia come per lo *shell* poliuretano.

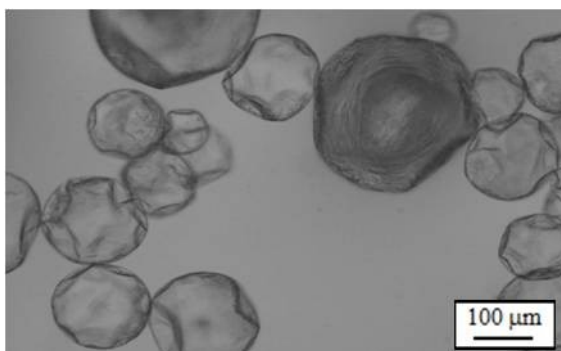


Figura 3.3 Immagine al MO di microcapsule di PUrea.

Le microcapsule di PU con isocianato-silano presentano una parete esterna liscia, uniforme e sferica come per le analoghe capsule PU contenenti IPDI (Figura 3.4).

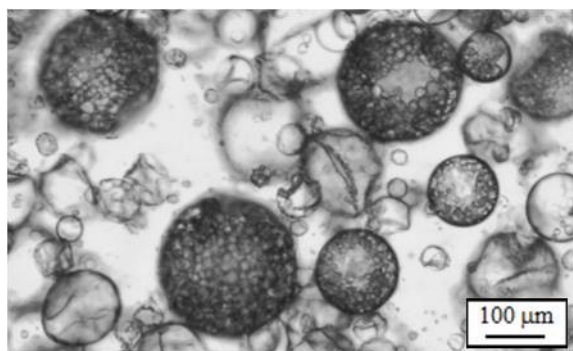


Figura 3.4 Immagine al MO di microcapsule di PU con isocianato-silano.

Attraverso le immagini ottenute, tramite l'utilizzo di un programma di analisi grafica, sono stati ricavati i diametri delle varie tipologie di capsule, su campioni di almeno 100 capsule, ripetendo le misure per almeno tre volte. L'analisi permette di determinare il diametro medio con la deviazione standard. Di seguito vengono riportati i valori ottenuti (Tabella 3.1).

MICROCAPSULE	DIAMETRO MEDIO (μm)	DEVIAZIONE STANDARD (μm)	D_{min} (μm)	D_{max} (μm)
PU (IPDI)	71	31	26	191
PU/PUF (IPDI)	50	12	30	97
PUrea (IPDI)	223	114	43	511
PU (IPDS)	68	19	31	113

Tabella 3.1 Valori misurati dei diametri e deviazioni standard delle microcapsule.

Un'ulteriore tecnica di caratterizzazione morfologica consiste nell'utilizzo del SEM, con cui possono essere studiate caratteristiche quali la dimensione delle microcapsule e gli spessori dello *shell*. Di seguito sono riportate le immagini ottenute per le microcapsule di PU, PU/PUF e PUrea.

L'analisi SEM delle microcapsule PU (Figure 3.5 e 3.6), come già osservato nelle immagini al MO, mostra come le suddette sfere abbiano una superficie esterna liscia e risultino "ammaccate" a causa del vuoto spinto presente all'interno dello strumento. Questo significa che lo strato esterno di poliuretano è facilmente deformabile. È appunto il vuoto a rompere alcune microcapsule e permettere la misurazione dello spessore di parete, che come si osserva è di circa 2 μm .

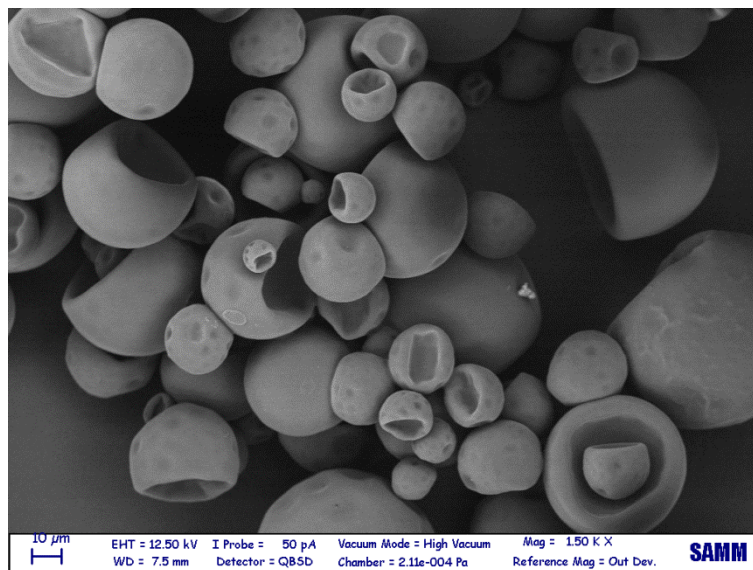


Figura 3.5 Immagine SEM di microcapsule di PU con IPDI.

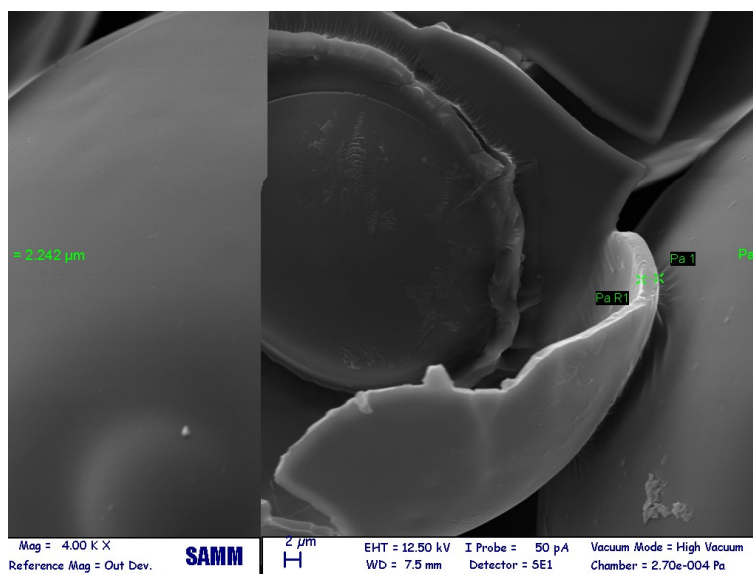


Figura 3.6 Immagine SEM con sezione della parete di una microcapsula di PU con IPDI.

A differenza delle precedenti, le microcapsule caratterizzate dal doppio *shell* PU/PUF mostrano una parete interna di PU liscia ed una parete di PUF esterna più rugosa (Figure 3.7 e 3.8). Si osserva inoltre uno spessore di parete di circa 2,3 μm. Dalle immagini si nota come le microcapsule mostrino un più frequente collasso in presenza di vuoto spinto all'interno dello strumento di misura.

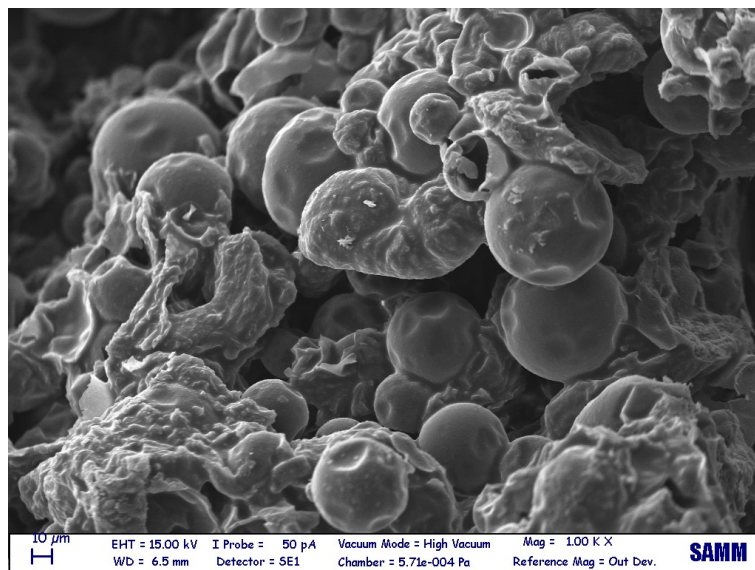


Figura 3.7 Immagine SEM di microcapsule di PU/PUF con IPDI.

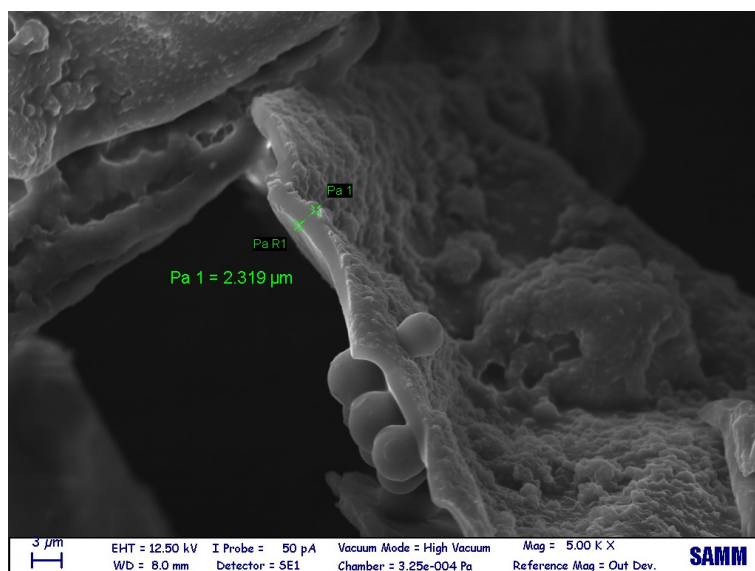


Figura 3.8 Immagine SEM con sezione della parete di una microcapsula di PU/PUF con IPDI.

In Figura 3.9, si può notare come le microcapsule con *shell* di poliurea abbiano dimensioni notevolmente maggiori rispetto a quelle di poliuretano o a doppia parete, confermando i dati riportati in tabella (Tabella 3.1). Anche lo spessore di parete è maggiore, e misura circa $3\ \mu\text{m}$ (Figura 3.10). Di conseguenza queste microcapsule presentano una resistenza meccanica alla deformazione maggiore, come si denota dalle numerose “ammaccature” presenti sulla loro superficie esterna, mentre poche risultano collassate.

A conferma di questa loro maggior resistenza, durante la dispersione delle tre tipologie di microcapsule all'interno di una resina epossidica, con e senza solvente, lo *shell* poliureico è stato quello che ha mostrato la maggior resistenza meccanica, evitando così la rottura delle microcapsule.

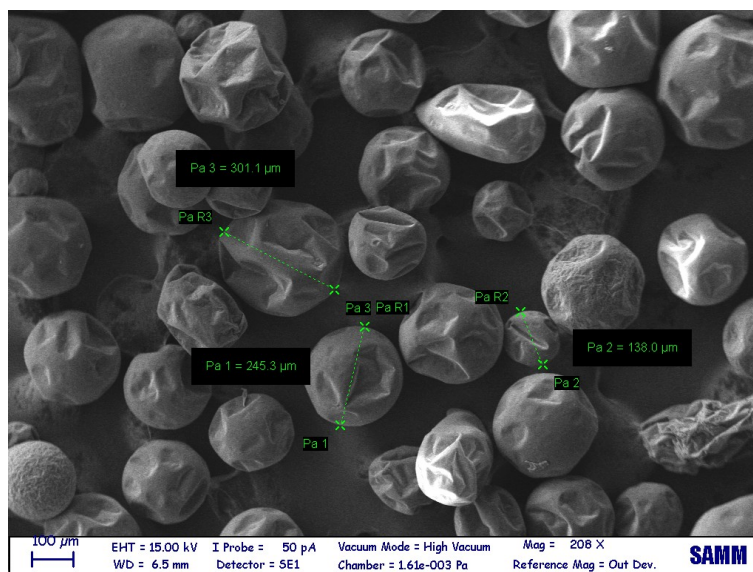


Figura 3.9 Immagine SEM di microcapsule di PUurea con IPDI.

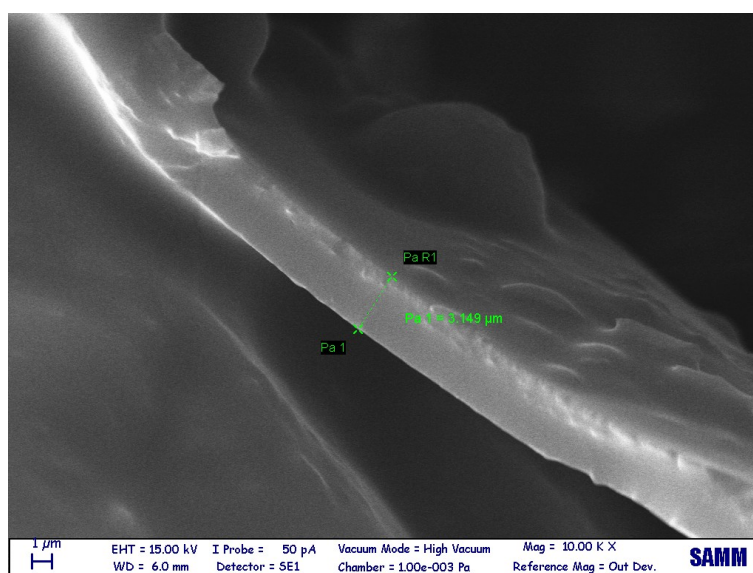


Figura 3.10 Immagine SEM con sezione della parete di una microcapsula di PUurea con IPDI.

3.1.1.2 CARATTERIZZAZIONE CHIMICA MEDIANTE FTIR

L'analisi IR effettuata sulle microcapsule e sul *core* estratto, permette una caratterizzazione chimica esaustiva per confronto con i reagenti iniziali. Lo spettro IR delle microcapsule è stato ottenuto utilizzando due pastiglie di NaCl.

In Figura 3.11 sono riportati gli spettri del prepolimero di TDI, del *core* estratto dalla capsule, dell'IPDI puro, e delle capsule PU contenenti IPDI.

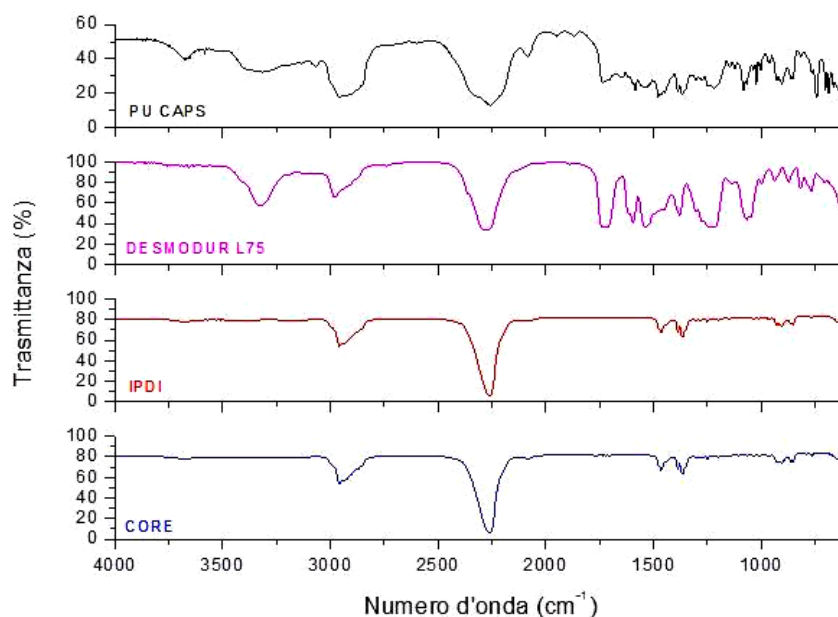


Figura 3.11 Spettro IR delle microcapsule PU, contenenti IPDI.

Innanzitutto si osserva una perfetta corrispondenza tra lo spettro del *core* estratto e quello dell'IPDI, confermando quindi che la incapsulazione è andata a buon fine. Gli stessi segnali si osservano anche nello spettro delle microcapsule. Infatti in tutti gli spettri è sempre presente il picco a 2260 cm^{-1} caratteristico dello *stretching* del gruppo NCO. Per quanto riguarda il segnale del legame uretanico del prepolimero di TDI, a 1739 cm^{-1} , esso non è presente nel *core*, confermando ancora una volta che è stato incapsulato l'IPDI e non il prepolimero a base TDI nelle microcapsule di poliuretano.

Lo spettro delle microsfele di poliuretano mostra una banda caratteristica a 3314 cm^{-1} (*stretching* del gruppo N-H). I picchi corrispondenti ai gruppi C=O e C-O si osservano a 1735 cm^{-1} (non idrogeno legati), 1648 cm^{-1} (idrogeno legati) e 1220 cm^{-1} , rispettivamente, ed indicano la formazione dello *shell* contenente il gruppo uretanico (NHCOO). Le vibrazioni di *bending* del legame N-H a 1541 cm^{-1} , la banda di assorbimento di *stretching* del legame C-O-C corrispondente al legame tra i gruppi OH e NCO a dare il legame uretanico nell'intervallo $1057\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$ forniscono una ulteriore prova della formazione del poliuretano.

Lo spettro delle microcapsule PU/PUF è mostrato in Figura 3.12, e messo a confronto con quello dell'IPDI e del *core* estratto a conferma della presenza di IPDI all'interno delle microcapsule.

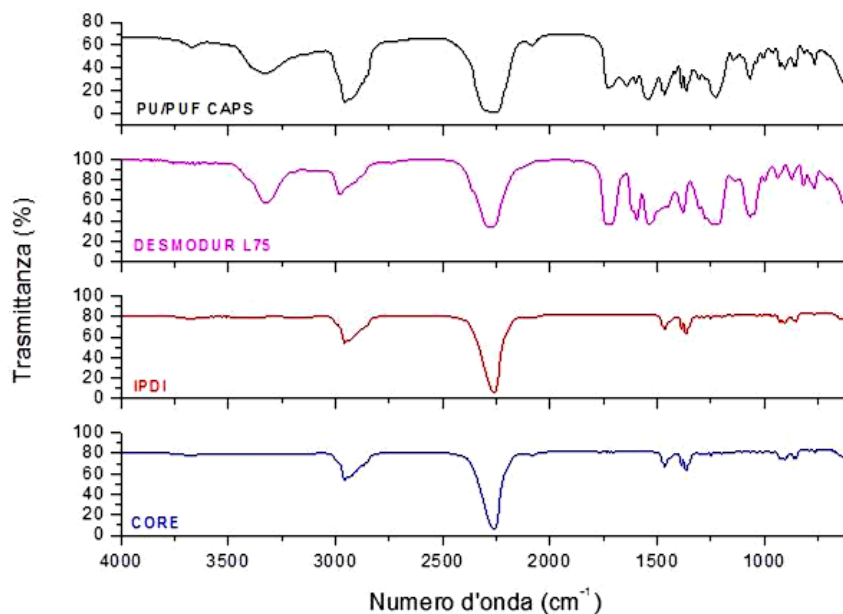


Figura 3.12 Spettro IR delle microcapsule PU/PUF, contenenti IPDI.

Lo spettro delle microcapsule di PU/PUF mostra le principali caratteristiche dei polimeri poliuretanicici e di poli(urea-formaldeide). I picchi relativi al poliuretano sono a 3330 cm^{-1} (sovrapposto a quello relativo allo *stretching* vibrazionale del gruppo OH del polimero di PUF), 2255 cm^{-1} , 1729 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} . I quattro picchi primari a 3330 , 2954 , 1640 e 1550 cm^{-1} indicano la formazione della parete di PUF. L'ampio assorbimento centrato a 3320 cm^{-1} è caratteristico della vibrazione di *stretching* dei gruppi N-H. Lo *stretching* del gruppo CH_2 e del CH danno origine a un assorbimento a $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$. I carbonili ammidici producono un profilo complesso che rispecchiano la molteplicità delle strutture molecolari presenti nella parete delle microcapsule. Le caratteristiche spettrali marcate a $1730\text{-}1559\text{ cm}^{-1}$, corrispondono rispettivamente al modo I dell'ammide (per lo più *stretching* del CO) e al modo II dell'ammide (prevalentemente *stretching* del gruppo NCO). Il picco a 1226 cm^{-1} è caratteristico dello *stretching* del gruppo C-N.

Analogamente, lo spettro IR delle microcapsule PUrea (Figura 3.13) conferma la formazione della parete poliureica per reazione del prepolimero a base TDI con l'ammina, l'avvenuta incapsulazione dell'IPDI e non del Desmodur L-75 il cui segnale caratteristico a 1736 cm^{-1} non è presente nello spettro del *core*. Anche in questo caso è presente in tutti gli spettri il segnale a 2260 cm^{-1} , relativo allo *stretching* del gruppo NCO.

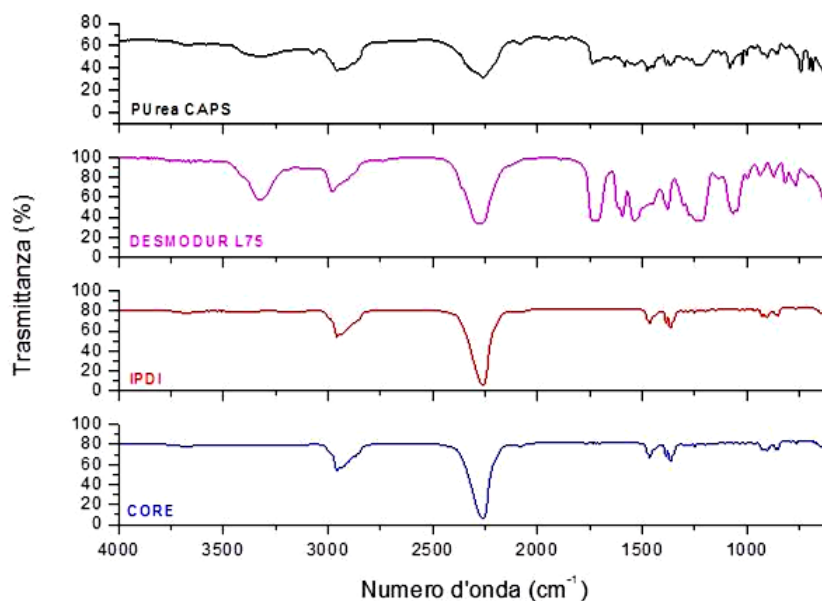


Figura 3.13 Spettro IR delle microcapsule di PUrea, contenenti IPDI.

Lo spettro delle microsfele di poliurea mostra una banda caratteristica a 3318 cm^{-1} (*stretching* del gruppo N-H). I picchi corrispondenti ai gruppi C=O si osservano a 1736 cm^{-1} (idrogeno non legato), 1648 cm^{-1} (idrogeno legati), le vibrazioni di *bending* del legame N-H a 1536 cm^{-1} e il picco a 1222 cm^{-1} caratteristico dello stretching del gruppo C-N indicano la formazione dello *shell*.

Infine è stata confermata anche l'avvenuta incapsulazione dell'isocianato-silano. La Figura 3.14 mostra una buona corrispondenza tra lo spettro delle capsule e quello del materiale di partenza. E' possibile inoltre osservare i segnali caratteristici dello shell in poliuretano, discussi precedentemente.

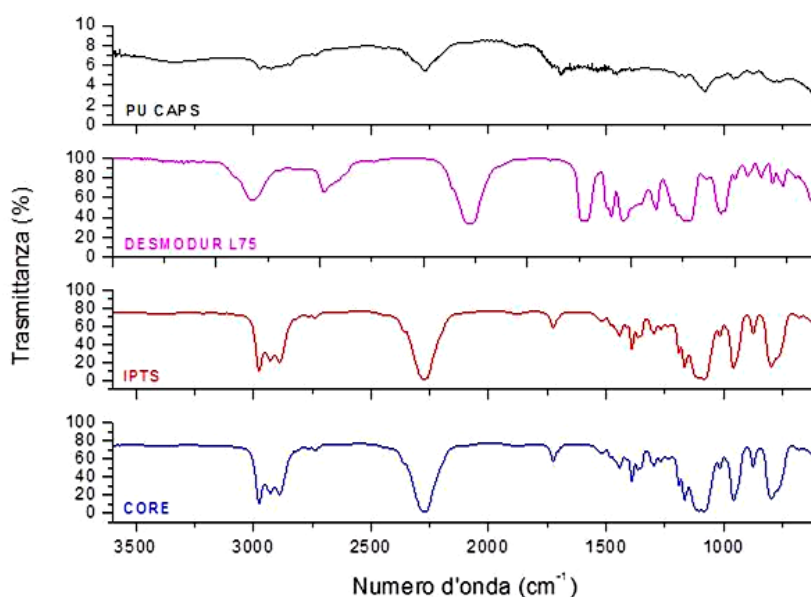


Figura 3.14 Spettro IR delle microcapsule di PU, contenenti isocianato-silano.

3.1.1.3 ANALISI TERMICA DSC E TGA

Sono state analizzate le proprietà termiche delle microcapsule di PU, PUrea e PU/PUF contenenti IPDI (o IPTS). È stata effettuata una analisi DSC e di seguito una analisi TGA che hanno permesso di stimare la frazione di IPDI, o IPTS, incapsulato per ogni tipo di microcapsule. In Figura 3.15 è riportato il diagramma DSC delle microcapsule con *shell* di PU.

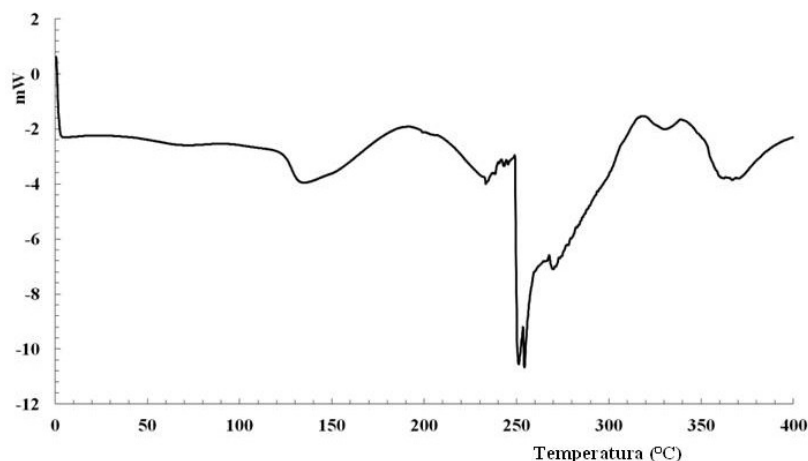


Figura 3.15 DSC microcapsule PU con IPDI.

Si osserva la presenza di tre picchi endotermici. Il primo attorno a 130 °C è dovuto alla evaporazione del clorobenzene usato per dissolvere il prepolimero durante la sintesi. Il secondo ad una temperatura tra 240-300 °C indica l'evaporazione dell'IPDI. Il terzo al di sopra dei 330 °C è relativo alla decomposizione dello *shell* della microcapsula. Nel termogramma fornito dall'analisi TGA (Figura 3.16) si osserva che la prima perdita di peso, di circa il 2%, si ha intorno ai 100 °C, e la seconda, del 14%, tra i 120-150 °C. Per quanto riguarda la prima, essa è dovuta al residuo di acqua sulla parete della microcapsula, mentre la seconda è riferita all'evaporazione del clorobenzene, come già visto nella analisi DSC.

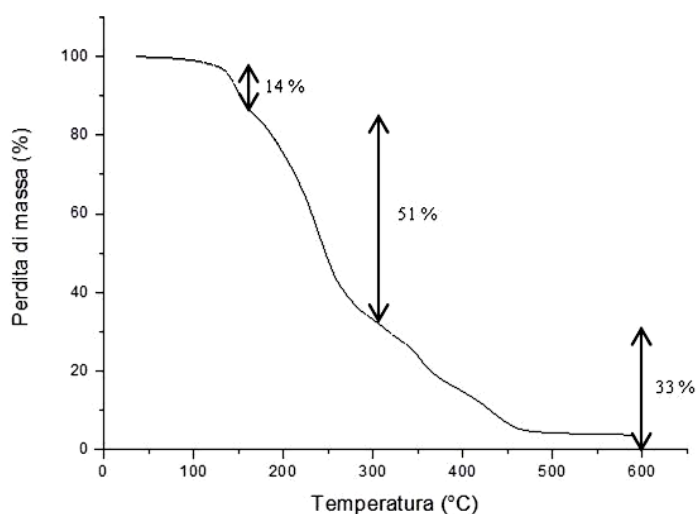


Figura 3.16 TGA microcapsule PU con IPDI.

Una perdita di peso importante si ha intorno ai 250 °C, in accordo con l'evaporazione dell'IPDI, e che quindi rivela l'avvenuta incapsulazione dell'IPDI nelle capsule. La decomposizione dello *shell* avviene intorno ai 330 °C. Le microcapsule di poliuretano da noi sintetizzate risultano leggermente più stabili termicamente rispetto alle stesse microcapsule riempite con HDI, la cui sintesi è riportata in letteratura e che risultano stabili fino a 240 °C, temperatura a cui inizia la degradazione.⁴¹

Si può concludere che nelle microcapsule di poliuretano circa il 51% è IPDI e il 14% clorobenzene. Il rimanente 33% in peso è dato dalla parete di poliuretano.

In Figura 3.17 è riportato il diagramma DSC delle microcapsule a doppio *shell* PU/PUF.

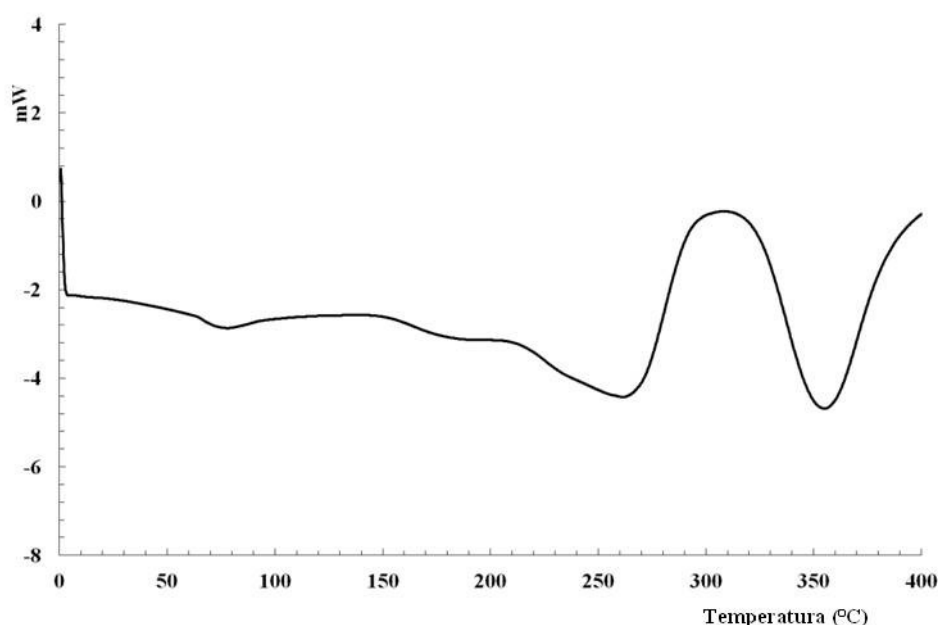


Figura 3.17 DSC microcapsule PU/PUF con IPDI.

La curva DSC mostra più di un picco endotermico. Quello a 60 °C è associato all'evaporazione dell'acetato d'etile usato durante la sintesi; a 250 °C e a 350 °C si osserva il processo di degradazione della microcapsula. Infatti dall'analisi TGA (Figura 3.18), la perdita di peso osservata al di sotto dei 250 °C è principalmente dovuto alla diffusione all'esterno del materiale che costituisce il *core*. Quando la temperatura raggiunge e supera i 320 °C la parete incomincia a decomporsi. Come si può osservare dalla figura, il contenuto medio di IPDI incapsulato e di *shell* è rispettivamente il 72% e il 28%.

Quindi si può affermare che questo tipo di microcapsula è molto stabile termicamente, fino ad almeno 250 °C, e può essere utilizzata in materiali strutturali e adesivi ad elevate prestazioni.

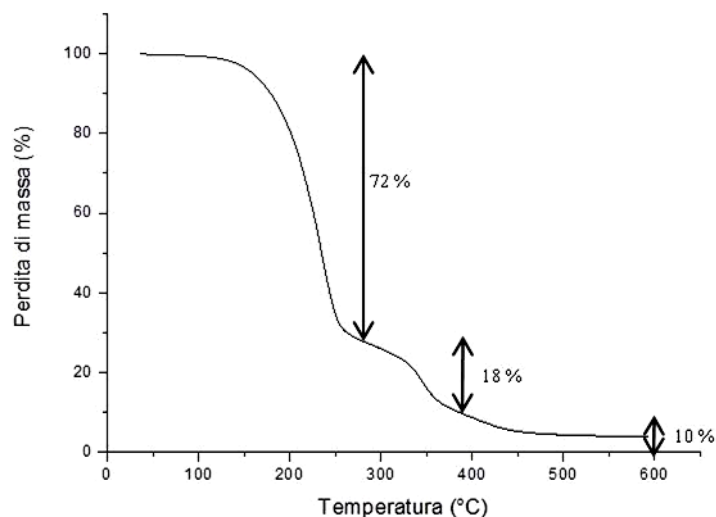


Figura 3.18 TGA microcapsule PU/PUF con IPDI.

In Figura 3.19 è riportato il diagramma DSC delle microcapsule con *shell* di PUrea.

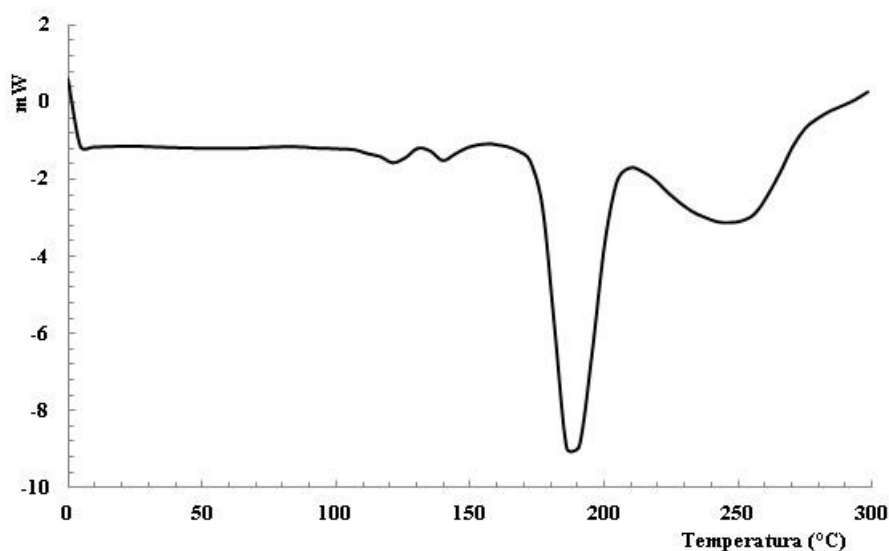


Figura 3.19 DSC microcapsule PUrea con IPDI.

Si osserva che il picco alla temperatura di circa 130-140 °C è associato all'evaporazione del clorobenzene utilizzato durante la sintesi. Intorno ai 250 °C si ha l'evaporazione dell'IPDI, che conferma la sua incapsulazione all'interno delle microcapsula. Al di sopra dei 250 °C si ha la degradazione dello *shell* della microcapsula. Dall'analisi TGA (Figura 3.20), alla temperatura di circa 150 °C si osserva una perdita di peso associata all'evaporazione del clorobenzene. La perdita di peso osservata tra i 200 °C e i 300 °C, è principalmente dovuta alla diffusione all'esterno del materiale che costituisce il *core*. Quando la temperatura raggiunge e supera i 300 °C la parete incomincia a decomporsi. Come si può osservare dalla figura, il contenuto medio di IPDI incapsulato e di *shell* è rispettivamente il 40% e il 27%.

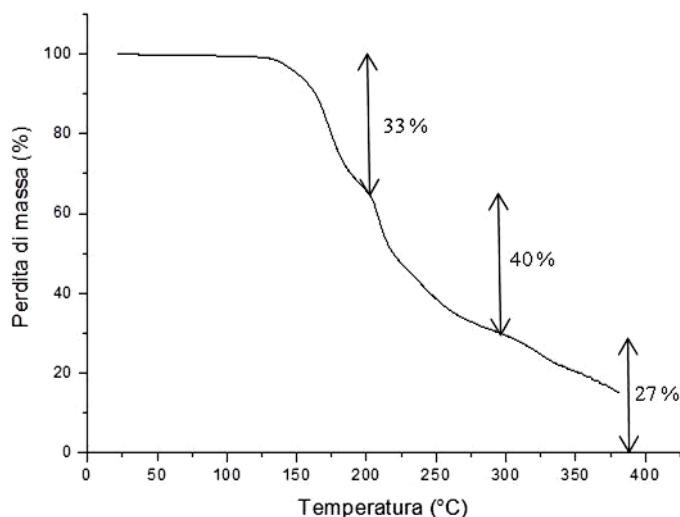


Figura 3.20 TGA microcapsule PUrea con IPDI.

In Figura 3.21 è riportato il termogramma delle microcapsule di PU contenenti isocianato-silano.

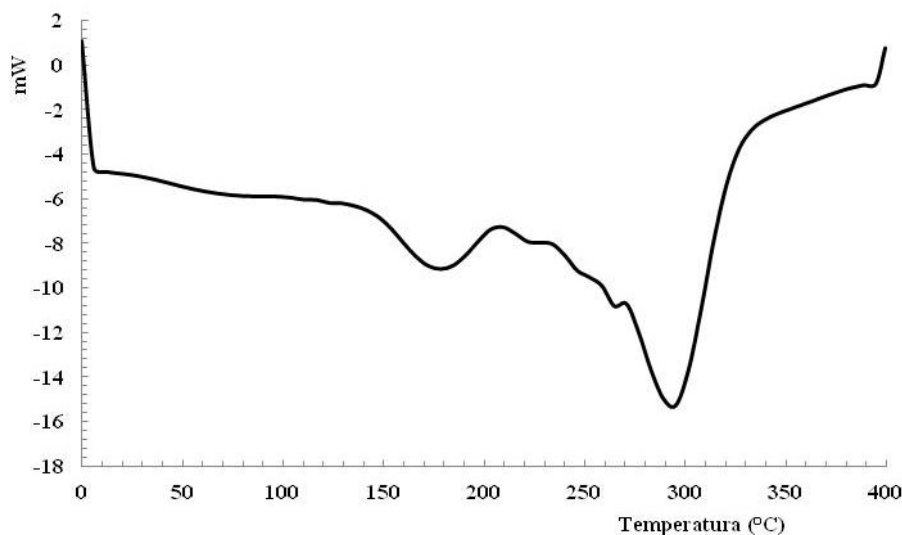


Figura 3.21 DSC microcapsule PU con isocianato-silano.

Si osserva un picco endotermico a circa 180 °C in cui si ha l'evaporazione dell'isocianato-silano, e per temperature superiori la decomposizione dello *shell* della microcapsula. Anche in questo caso, come è avvenuto per le altre tipologie di capsule, è possibile affermare che, data la loro elevata stabilità termica, possono essere utilizzate in materiali ad elevate prestazioni.

Dalla analisi TGA riportata in Figura 3.22 si osserva una prima perdita di peso del 13%, associabile all'evaporazione del clorobenzene. Da 180 °C a 250 °C si ha l'evaporazione del materiale costituente il *core* (IPTS). In ultimo, a partire da 300 °C, si verifica la decomposizione termica dello *shell*. Come si può osservare dalla figura, il contenuto medio di IPTS incapsulato e di *shell* è rispettivamente il 49% e il 38%.

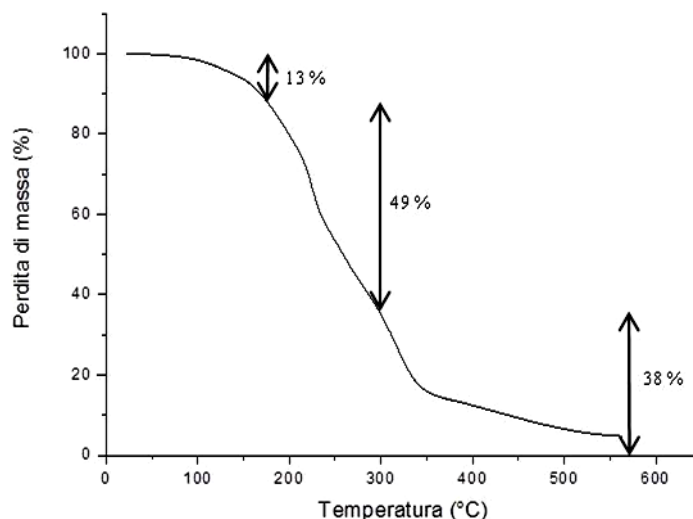


Figura 3.22 TGA microcapsule PU con IPTS.

3.1.1.4 RESA

Nel nostro tipo di processo possono essere definiti due tipi di resa, entrambi importanti per valutare il processo di incapsulazione:

1. Resa di reazione: esprime quanto prodotto di reazione si ottiene rispetto alla quantità di reagente iniziale;

$$\eta_{\text{reazione}} = \frac{\text{massa netta microcapsule}}{\text{massa reagenti iniziali} - \text{massa sottoprodotti}}$$

2. Frazione di *core* nelle microcapsule (%): valuta la capacità di incapsulare fase organica (olio, IPDI, etc.) all'interno delle microcapsule. La quantità non incapsulata rappresenta una perdita di prodotto che deve essere eliminato con solvente attraverso i lavaggi.

Sperimentalmente, i calcoli relativi alla resa sono stati effettuati partendo dai dati riguardanti il processo di incapsulazione di IPDI e isocianato-silano in microcapsule di poliuretano, e di IPDI in quelle di poliurea e a doppio *shell* PU/UF.

Nel calcolo della resa di reazione, fatta eccezione per le microcapsule di poliuretano, non si è tenuto conto della massa di sottoprodotto, l'acqua. In base all'equazione sopra riportata è stato calcolato il rapporto tra la massa delle microcapsule ottenute dopo la serie di lavaggi e la massa dei reagenti di reazione (urea, resorcinolo, olio, formaldeide, DETA e IPDI). Dai calcoli si ottiene:

MICROCAPSULE	RESA (%)
PU (IPDI)	80 %
PU/PUF (IPDI)	85 %
PUrea (IPDI)	87 %
PU (IPTS)	60 %

Tabella 3.2 Rese di reazione per le diverse microcapsule sintetizzate.

Il calcolo della frazione di *core* incapsulato può essere determinato come già visto con una analisi termo gravimetrica o con un processo di estrazione.

La tecnica di estrazione permette un'analisi quantitativa generalmente applicata alle microcapsule.

Tipicamente, viene pesato 1 g di microcapsule contenenti olio o IPDI, pestate in un mortaio di vetro favorendo la rottura e fuoriuscita di reagente incapsulato. Quindi si effettuano una serie di lavaggi utilizzando un solvente in cui il materiale incapsulato risulti particolarmente solubile, nel nostro caso etere di petrolio, lasciando ogni volta depositare la parte solida (*shell*) sul fondo del mortaio. La parte liquida, costituita da solvente e *core*, viene separata per decantazione. Infine il liquido viene filtrato su carta da filtro per eliminare eventuali tracce di *shell* polimerico. Il solvente viene rimosso al vuoto e seccato fino a peso costante. La frazione percentuale di *core* viene poi calcolata secondo la seguente equazione:

$$\eta_{\% \text{ frazione core}} = \frac{\text{massa olio estratto}}{\text{massa olio iniziale}}$$

Nel nostro caso la frazione percentuale di *core* (IPDI) ottenuta con questo procedimento è stata confrontata con i dati forniti dall'analisi TGA.

La seguente tabella riporta un confronto tra i dati ottenuti con le due tecniche di analisi:

MICROCAPSULE	% FRAZIONE CORE	% FRAZIONE CORE (TGA)
PU (IPDI)	23 %	51 %
PU/PUF (IPDI)	47 %	72 %
PUrea (IPDI)	24 %	40 %
PU (IPTS)	20 %	49 %

Tabella 3.3 Percentuale di core ricavata tramite estrazione e TGA.

È stata anche calcolata la frazione percentuale di *shell* in entrambe le tecniche di analisi:

MICROCAPSULE	% FRAZIONE SHELL	% FRAZIONE SHELL (TGA)
PU (IPDI)	62 %	33 %
PU/PUF (IPDI)	22 %	28 %
PUrea (IPDI)	42 %	27 %
PU (IPTS)	67%	38 %

Tabella 3.4 Percentuale di *shell* ricavata tramite estrazione e TGA.

Dai valori ricavati tramite il processo di estrazione si osserva come essi siano sistematicamente diversi da quelli ottenuti con analisi TGA. Poiché l'IPDI è un composto molto reattivo con l'umidità presente nell'atmosfera, durante la sua estrazione, parte di esso può polimerizzare e rimanere attaccato alla parete del mortaio, sovrastimando la componente solida polimerica dello *shell*. A nostro parere risultano più attendibili i valori ricavati dall'analisi strumentale (TGA), non inficiata dalla manipolazione del processo di estrazione.

Per verificare la presenza di IPDI all'interno delle microcapsule è possibile effettuare una prova qualitativa diretta mediante un semplice test di reattività.⁴⁰ Una piccola quantità di microcapsule, schiacciata tra due vetrini da microscopio viene trattata con alcune gocce di DETA sul materiale fuoriuscito. In tutte le microcapsule da noi sintetizzate si è osservata una rapida gelificazione del liquido con sviluppo di calore, causati appunto dalla reattività dell'IPDI presente all'interno delle capsule con i gruppi amminici della DETA.

3.1.1.5 COMPORTAMENTO A COMPRESSIONE

È stato studiato il comportamento a compressione delle microcapsule di poli(urea-formaldeide) (PUF), poliuretano (PU) e poliurea (PUrea). Sono state analizzate capsule di PUF contenenti olio, di PU contenenti isocianato-silano (IPTS) e PUrea contenenti IPDI. Il sistema con cui è stata effettuata la misura è stato descritto in precedenza (paragrafo ¶ 2.2.5). La manipolazione e il posizionamento della microcapsula sul piattino deve essere effettuata con molta cura e delicatezza per evitare la rottura della stessa. Nel presente lavoro, ciò è stato possibile tramite l'utilizzo di un capillare in vetro a cui le microcapsule aderiscono, per poi essere trasferite sul piattino per la prova meccanica.

In questo tipo di prova meccanica viene misurata la forza opposta dalle microcapsule rispetto allo spostamento dei piattini, una volta avvenuto il contatto tra quello superiore con la microcapsula posta su quello inferiore. Il punto di contatto viene definito non appena viene

“letta” una forza dalla cella di carico. La velocità di spostamento del piatto superiore è imposta e pari a $100 \mu\text{m}/\text{min}$.

Lo spostamento viene poi trasformato in spostamento relativo una volta noto il diametro iniziale delle microcapsule. Lo spostamento relativo è calcolato come il rapporto tra lo spostamento dei piattini e il diametro iniziale della microcapsula (D_m), nel nostro caso misurato tramite microscopio ottico. Graficamente, la variazione di questo rapporto viene rappresentato una volta che è avvenuto il contatto tra il piattino superiore e la sfera.

MICROCAPSULE DI PUF CON OLIO:

Le curve (Figura 3.23) rappresentano l'andamento delle forze opposte dalle microcapsule di PUF all'avvicinarsi dei piattini di compressione.

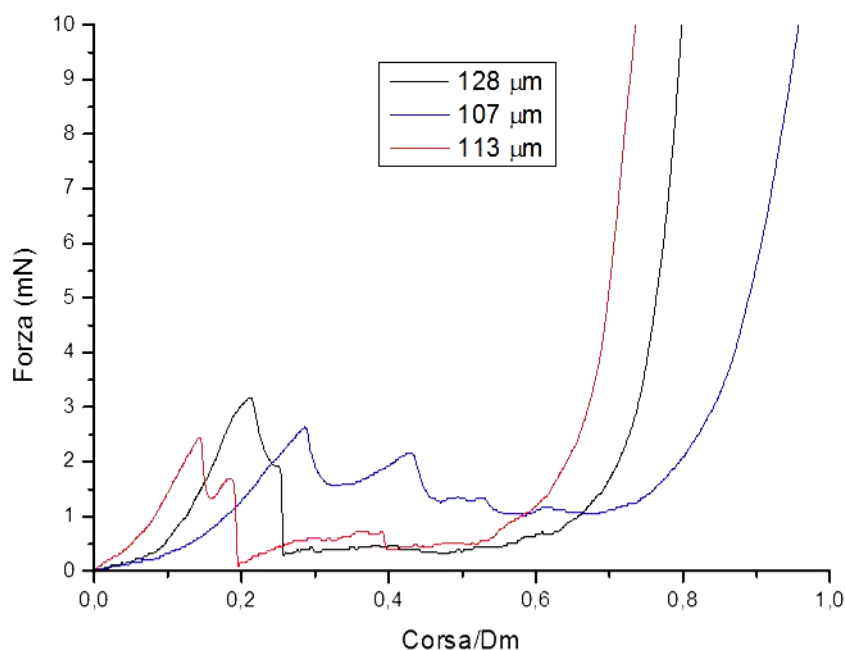


Figura 3.23 Andamento della forza di compressione agente sulla capsula in funzione dello spostamento relativo.

Dal grafico si può notare che quando i piattini vengono a contatto, dopo aver rotto la microcapsula, la curva assume lo stesso andamento con pendenza simile in tutte le prove effettuate. Il contatto tra i piattini dovrebbe teoricamente avvenire quando lo spostamento relativo assume il valore 1. Questo non avviene probabilmente perché il diametro della capsula è stato misurato al microscopio ottico, introducendo quindi un possibile errore nella misura. Inoltre si devono tenere conto di eventuali errori nel contatto tra i piattini di compressione. Ad esempio il guscio della sfera rotta, essendo di un certo spessore, può far avvenire prima il contatto, contribuendo alla rigidità misurata dalla cella di carico.

Di seguito viene riportato un ingrandimento della prima zona del grafico precedente, fino alla rottura delle microcapsule (Figura 3.24).

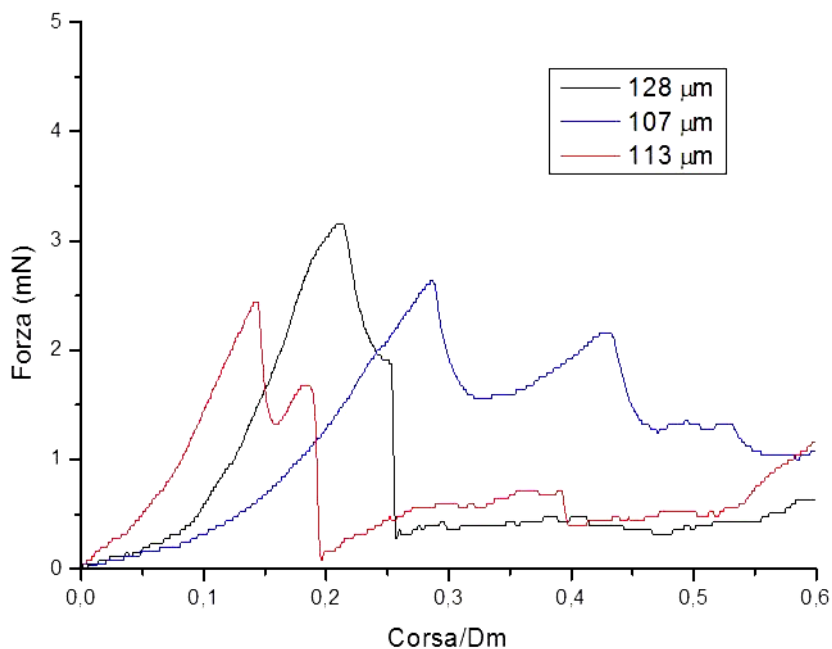


Figura 3.24 Ingrandimento del grafico di Figura 3.23 per mostrare meglio il comportamento a rottura della microcapsula.

Per confrontare meglio gli andamenti ottenuti sperimentalmente con quelli ricavati dal modello di Mercadè-Prieto,⁴⁵ per ogni tipologia di capsula testata, sono stati ricavati i grafici della forza normalizzata rispetto al diametro delle microcapsule misurato al microscopio ottico, in funzione dello spostamento relativo (Figura 3.25).

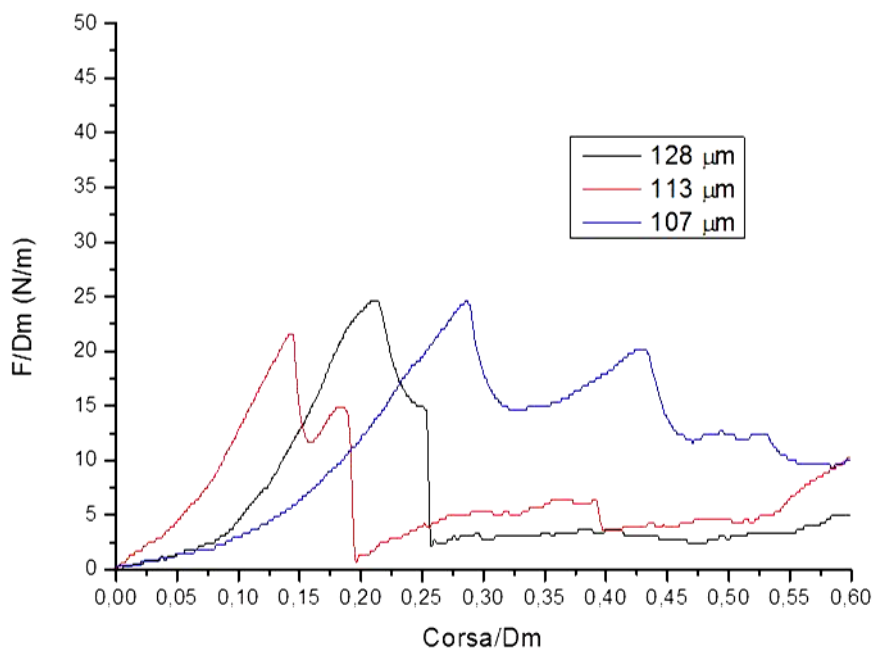


Figura 3.25 Andamento delle forze normalizzate rispetto al diametro delle microcapsule, in funzione dello spostamento relativo.

Le curve in Figura 3.25, mostrano tutte un andamento della variabile dipendente più che lineare. Questo è coerente con quanto descritto dai modelli teorici, che prevedono un contributo lineare dovuto alla flessione, e un contributo cubico relativo allo stiramento. Infine si arriva a un punto di massimo relativo al carico ultimo che la microcapsula può sopportare senza rompersi. Al di sopra di questo valore essa si rompe e il carico misurato decresce. La presenza di più picchi può essere dovuta ad uno spostamento rigido della capsula che provoca una piccola variazione di carico, oppure alla resistenza opposta dalla microcapsula non ancora rotta in modo completo.

Il cedimento delle microcapsule avviene ad uno spostamento relativo compreso tra il 20 e il 40%, in discreto accordo con gli studi effettuati sulle microcapsule di UF in studi precedenti.³⁰

Il valore della forza massima che le capsule possono sopportare, di solito aumenta al crescere del diametro e corrisponde a qualche mN.

MICROCAPSULE DI PU CON ISOCIANATO-SILANO:

In grafico (Figura 3.26) viene riportato l'andamento della forza opposta dalle microcapsule di PU.

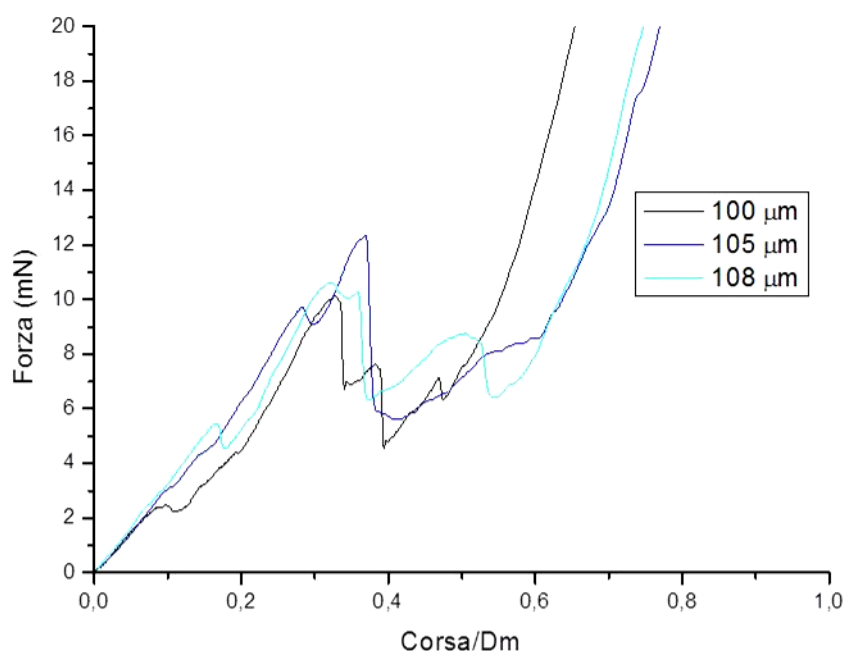


Figura 3.26 Andamento della forza di compressione agente sulla capsula rispetto allo spostamento relativo.

Anche in questo caso, quando i piattini vengono a contatto tra di loro si osserva lo stesso andamento nelle diverse prove. Questo tipo di microcapsule mostrano un comportamento a compressione diverso da quelle di PUF. Di seguito viene riportato un ingrandimento della

prima zona della curva, fino a spostamenti relativi ai quali si ha cedimento (Figura 3.27). Lo stesso ingrandimento viene utilizzato in Figura 3.28, in cui la forza viene normalizzata rispetto al diametro delle microcapsule.

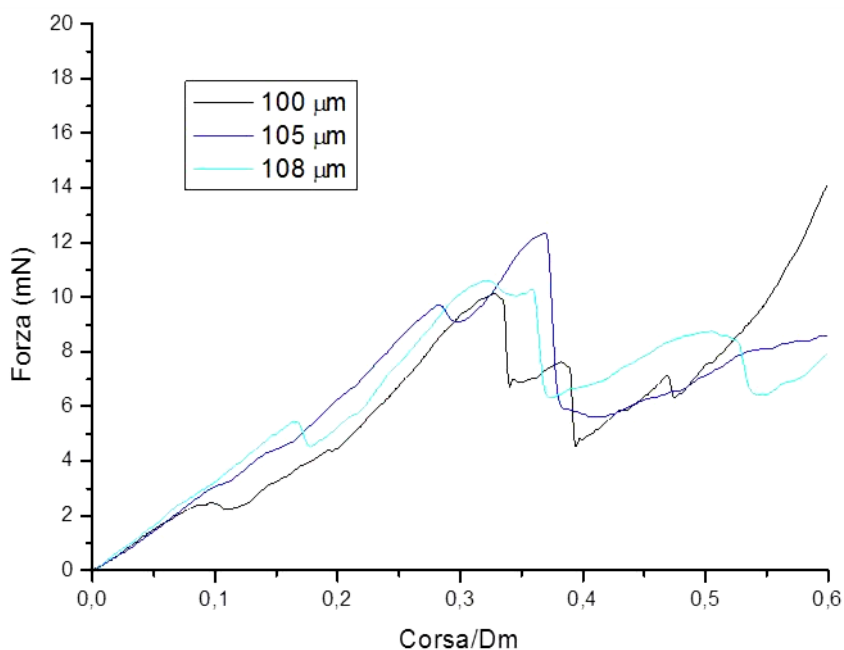


Figura 3.27 Ingrandimento del grafico di Figura 3.26 per mostrare meglio il comportamento nella zona elastica fino a rottura della microcapsula.

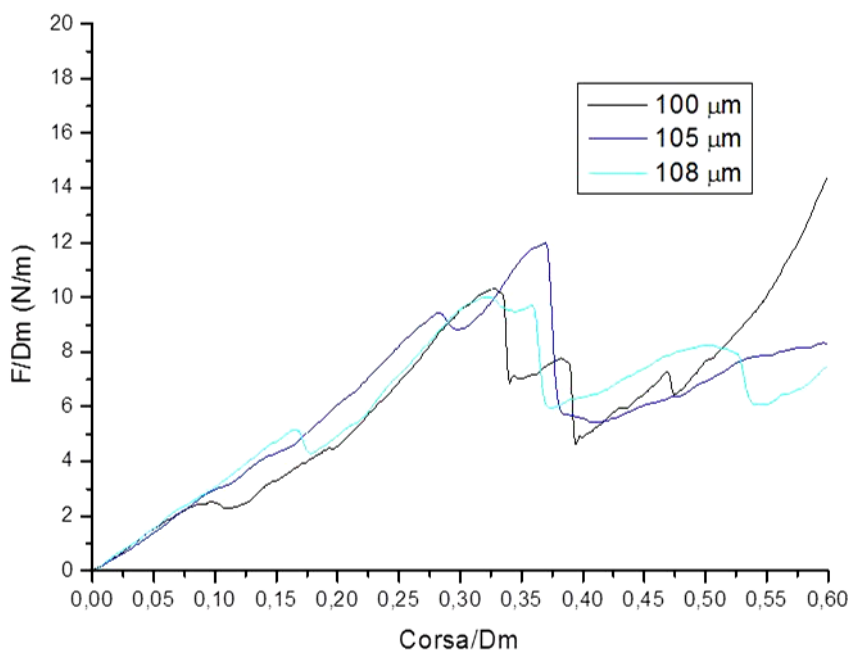


Figura 3.28 Andamento delle forze normalizzate rispetto al diametro delle microcapsule, in funzione dello spostamento relativo.

Le microcapsule di PU, a differenza di quelle di PUF, resistono a forze significativamente più elevate, rompendosi sempre ad uno spostamento relativo di circa il 30-40 %.

MICROCAPSULE DI PUrea CON IPDI:

Come negli altri due casi, anche qui si osserva il contatto tra i piattini. Le microcapsule di poliurea hanno un andamento che si discosta dagli altri due appena descritti. In questo caso, come si è potuto osservare nelle immagini al microscopio ottico o al SEM, la superficie esterna presenta numerose “ammaccature”. A causa di questa non sfericità si osserva un andamento meno regolare (Figure 3.29, 3.30 e 3.31).

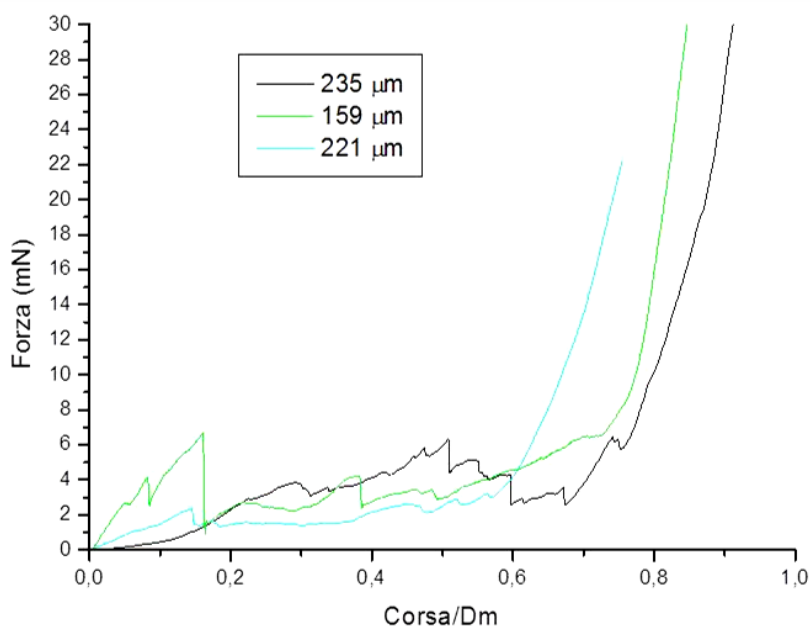


Figura 3.29 Andamento della forza di compressione agente sulla capsula rispetto allo spostamento relativo.

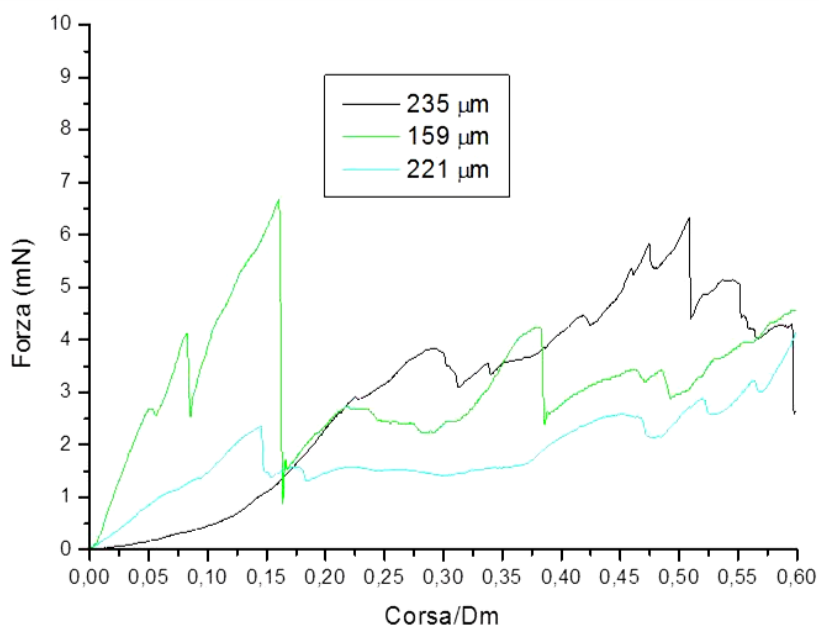


Figura 3.30 Ingrandimento del grafico di Figura 3.29 per mostrare meglio il comportamento nella zona elastica fino a rottura della microcapsula.

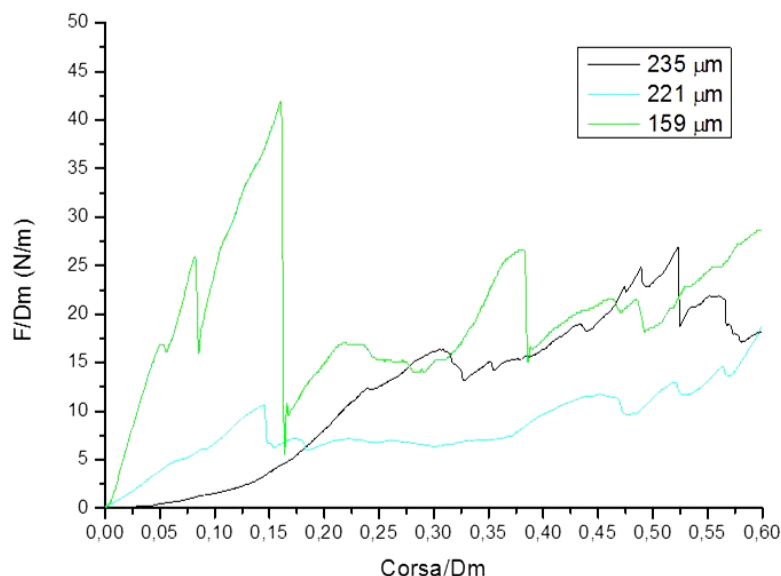


Figura 3.31 Andamento delle forze normalizzate rispetto al diametro delle microcapsule, in funzione dello spostamento relativo.

I valori di forza massima che le microcapsule sono in grado di sopportare, in linea teorica, dovrebbero aumentare con la dimensione delle microcapsule, come avviene in quelle di PUF. Soprattutto nel caso di microsfeere di PUrea, si ha una notevole dispersione dei valori, dovuta probabilmente alla “ammaccature” presenti sulla superficie esterna che non permettono alle capsule di avere un andamento simile.

CONFRONTO TRA LE TRE TIPOLOGIE DI MICROCAPSULE

Nel grafico sotto riportato, viene mostrato un confronto tra le curve delle tre tipologie di microcapsule (Figure 3.32 e 3.33).

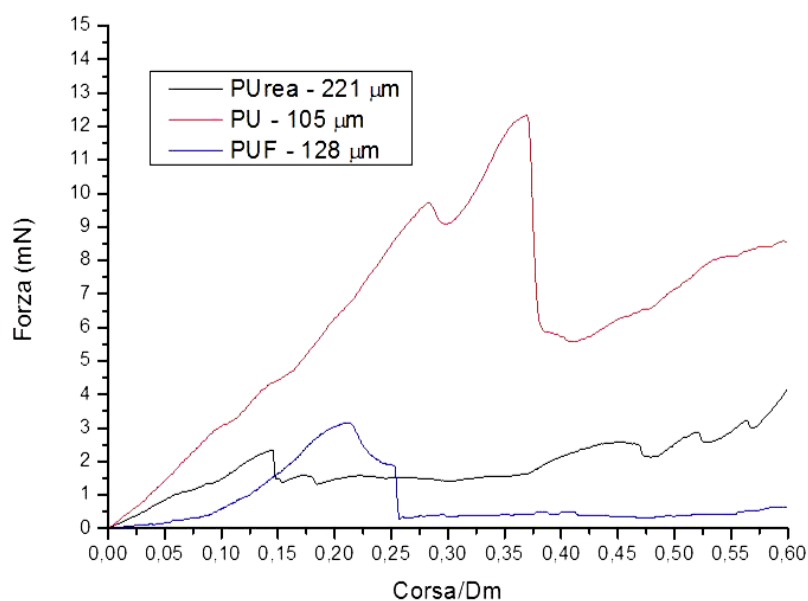


Figura 3.32 Andamento della forza di compressione agente sulla capsula rispetto allo spostamento relativo. Confronto tra le tre tipologie di microcapsule.

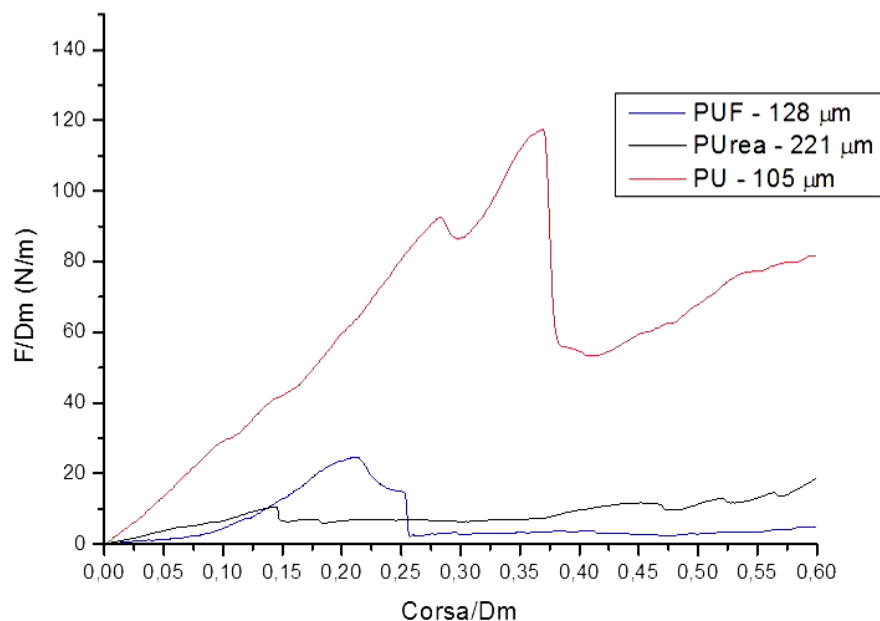


Figura 3.33 Andamento delle forze normalizzate rispetto al diametro delle microcapsule, in funzione dello spostamento relativo. Confronto tra le tre tipologie di microcapsule.

Le tre curve rappresentate mostrano un diverso comportamento a compressione. Quelle di PU si dimostrano essere le più resistenti a rottura, ma quelle di PUF seguono meglio l'andamento descritto dal modello selezionato⁴⁵ (paragrafo ¶ 1.1.1.3.3) per calcolare il modulo elastico e lo spessore di parete.

Il grafico seguente confronta i carichi a rottura ottenuti per i tre diversi materiali al variare del diametro delle microcapsule (Figura 3.34).

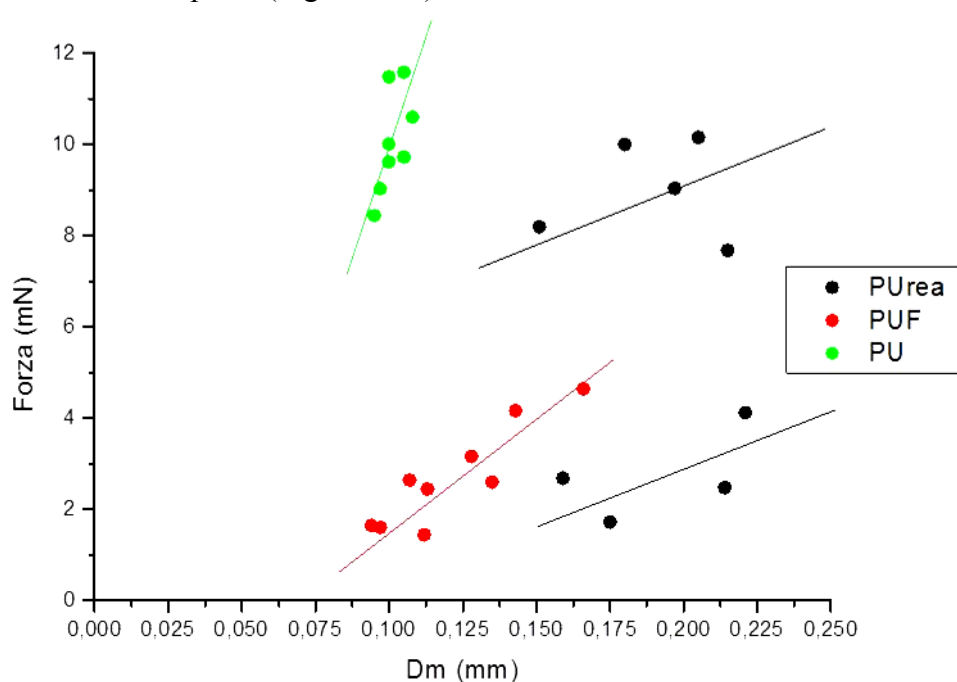


Figura 3.34 Forze a rottura delle diverse tipologie di microcapsule in funzione del diametro delle microcapsule.

Si osserva come le microcapsule di PUF e di PU mostrino un aumento del carico di rottura con l'aumentare del diametro della capsula, come noto in letteratura.⁴⁴

Le capsule di PUrea, invece, non seguono tale andamento. Sembra invece ci siano due gruppi di sfere con lo stesso *shell* poliureico, e che entrambi seguano un proprio andamento lineare del carico a rottura rispetto al diametro. Le rette che sono state tracciate nel grafico servono come indicazione per la lettura dei dati.

Sfruttando il modello descritto nel paragrafo ¶ 1.2.3.3, si può calcolare il valore h/r , e di conseguenza il modulo elastico di Young e lo spessore di parete h delle microcapsule. In questo caso è stato possibile utilizzare tale modello solamente per le microcapsule di PUF, in quanto mostrano un andamento confrontabile con quello del modello descritto da Mercadé-Prieto. Di seguito vengono riportati i grafici relativi al valore di Young ricavato per le microcapsule di PUF testate, e il corrispettivo spessore dello *shell* (Figura 3.35).

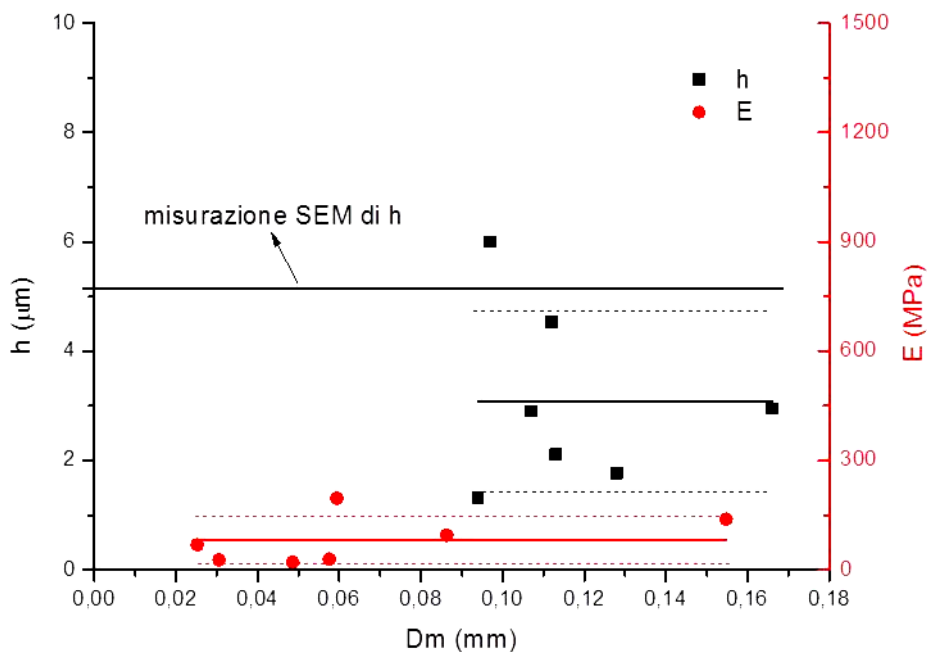


Figura 3.35 Rappresentazione grafica dello spessore di parete (h) e del modulo di Young (E) ricavati dai calcoli.

Da quest'ultimo grafico, tramite i calcoli descritti in precedenza (paragrafo ¶ 1.2.3.3), si è giunti a ricavare lo spessore di parete delle microcapsule (h) in μm , e il modulo di Young (E) in MPa. Si nota come il valore di E sia abbastanza costante per i diversi diametri delle microcapsule, e assuma il valore di circa 90 MPa con una deviazione standard di 66 MPa. Il valore calcolato è basso rispetto a quelli trovati in letteratura.^{30,45} Questo fatto sarà studiato meglio in lavori futuri.

Per quanto riguarda h , mostra valori diversi al variare del diametro delle capsule, passando da 1 μm a 6 μm , con un valore medio di circa 3,1 μm e deviazione standard di 1,7 μm . Il risultato

è in buon accordo con il valore di circa 5 μm ricavato da immagini SEM delle microcapsule rotte, in cui si misura tramite software lo spessore della parete.

In conclusione il metodo proposto è stato validato confrontando i dati sperimentali ottenuti dalle prove di compressione di microcapsule con parete di PUF con il modello descritto da Mercadè-Prieto. Sono stati ricavati con successo i valori dello spessore e del modulo elastico del materiale costituente la parete delle capsule.

3.1.2 MATRICE TERMOINDURENTE

La matrice termoindurente usata per realizzare i materiali compositi contenenti le microcapsule da noi sintetizzate, è una resina bicomponente a base epossidica commerciale, ossia l'Epover. Essa è caratterizzata appunto da una base epossidica e un induritore amminico (paragrafo ¶ 2.1.2).

3.1.2.1 ANALISI TERMICA DSC

Una volta miscelati i due componenti, la formulazione liquida è stata applicata su un substrato in vetro o metallico, tramite una barra stendifilm di un certo spessore. Dopo il ciclo di reticolazione, è stata effettuata una analisi DSC per determinare la T_g del polimero e verificare la completa reticolazione e la stabilità termica. I risultati vengono di seguito esposti:

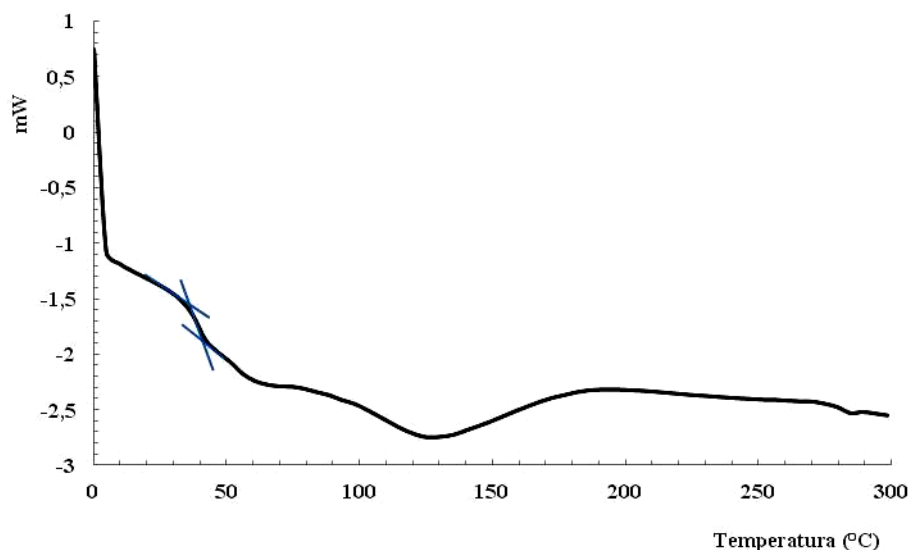


Figura 3.36 Scansione DSC della resina Epover reticolata.

Dalla analisi si osserva una T_g a circa 40 gradi, una banda endoterma a 100÷150 °C relativa all'evaporazione di solventi all'interno della resina e una banda esoterma, per temperature maggiori di 200 °C, associata alla degradazione della resina.

3.1.3 MATERIALE COMPOSITO PER HEALING

Le matrici utilizzate nei materiali compositi, come visto nel paragrafo precedente e nel capitolo 2, sono state di due tipi, entrambe formate da resine bicomponenti (base epossidica e induritore amminico). I materiali compositi sono stati realizzati inserendo all'interno delle matrici epossidiche microcapsule contenenti IPDI o IPTS. Questi compositi sono particolarmente indicati quali rivestimenti anticorrosivi di superficie metalliche, nota la reattività dell'IPDI con l'acqua. Per questo sono stati realizzati dei rivestimenti, ricoprendo lamierini metallici in ferro o alluminio, con i compositi da noi realizzati. L'uso di capsule con isocianato-silano è stato suggerito per la sua capacità di legarsi a superficie metalliche favorendo quindi la protezione del materiali metallici dal processo corrosivo.

3.1.3.1 ANALISI MO

Una volta inserite le microcapsule in matrice, dopo aver eseguito il ciclo di *curing* per permettere la completa reticolazione del materiale, è stata effettuata una analisi al microscopio ottico. Questo per confermare l'avvenuta miscelazione delle capsule nella matrice senza la loro rottura e valutare l'omogeneità della distribuzione. Nelle figure seguenti (Figure 3.37-3.42) vengono visualizzate le microcapsule inserite in una delle due matrici epossidiche utilizzate. Sono state acquisite immagini a diversi ingrandimenti per apprezzare meglio l'aspetto delle microcapsule nella matrice. In tutti i casi le microcapsule sono state inserite al 20% in peso rispetto alla base epossidica della matrice.

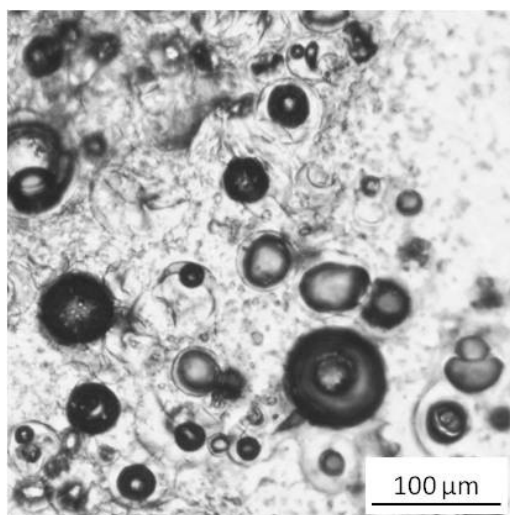


Figura 3.37 Immagine al MO di microcapsule di PU con IPDI in matrice Ecover.

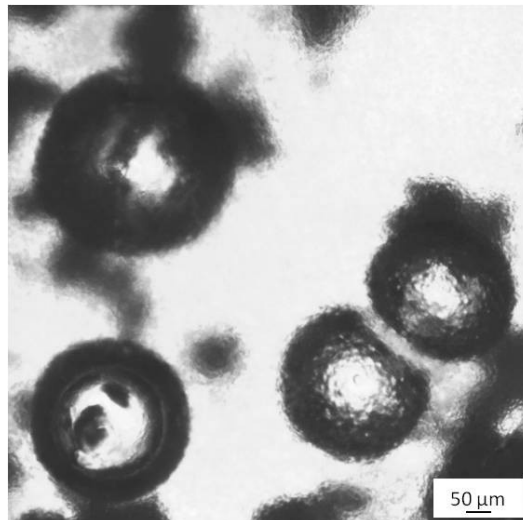


Figura 3.38 Immagine al MO di microcapsule di PU/PUF con IPDI in matrice E-epover.

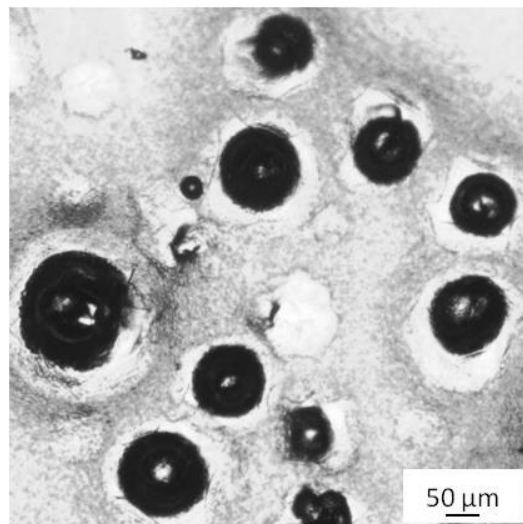


Figura 3.39 Immagine al MO di microcapsule di PUurea con IPDI in matrice E-epover.

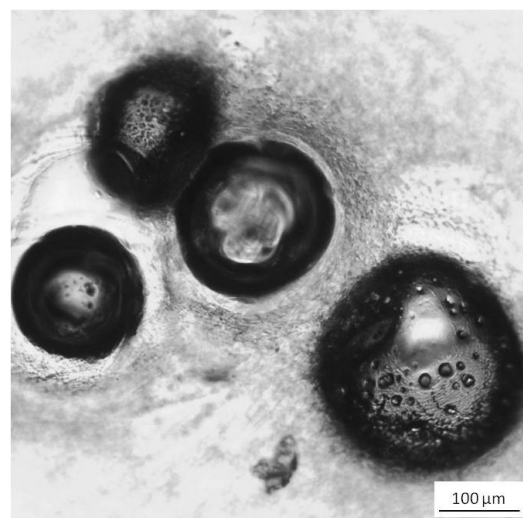


Figura 3.40 Immagine al MO, a diverso ingrandimento, di microcapsule di PUurea con IPDI in matrice E-epover.

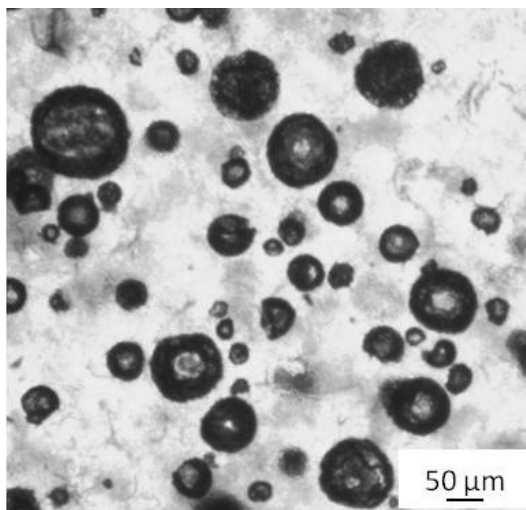


Figura 3.41 Immagine al MO di microcapsule di PU con IPTS in matrice Ecover.

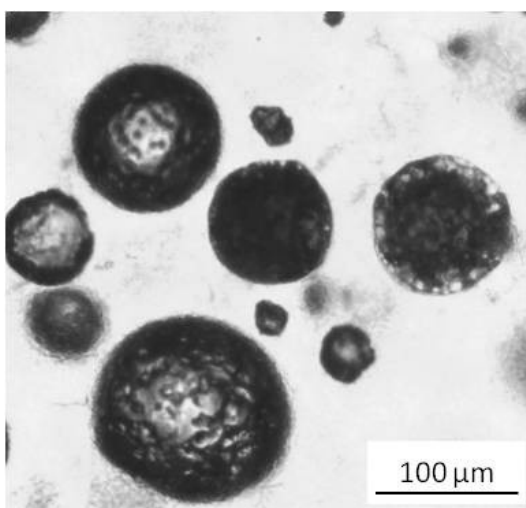


Figura 3.42 Immagine al MO, a diverso ingrandimento, di microcapsule di PU con IPTS in matrice Ecover.

Dalle immagini ottenute si può osservare come le capsule siano distribuite in modo omogeneo all'interno della matrice, intatte e solo leggermente deformate. La stesura tramite barra stendifilm, e alcune volte con pennello, permette di ottenere materiali omogenei e dalle caratteristiche conformi ai nostri interessi. Inoltre, tutte le microcapsule resistono alla formulazione a solvente senza subire danneggiamento.

3.1.3.2 ANALISI DSC DEI MATERIALI DI RIVESTIMENTO

Dopo aver eseguito l'analisi DSC delle microcapsule sintetizzate, e aver osservato l'elevata stabilità termica delle stesse, è stato possibile applicare lo stesso ciclo di cura descritto nel paragrafo ¶ 2.1.2.2 per le resine tal quali. Infatti le temperature di curing delle resine sono più basse rispetto a quelle in cui si decompone lo *shell* delle microcapsule. Tramite analisi DSC dei materiali compositi (Figure 3.43 - 3.46) si è potuto osservare la stabilità termica del materiale composito.

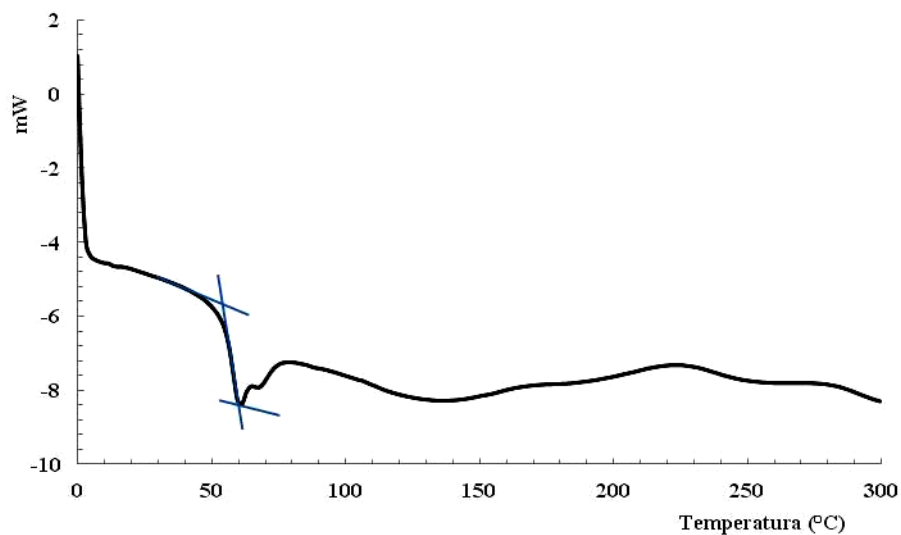


Figura 3.43 DSC resina epossidica (Epoover) con microcapsule PU con IPDI.

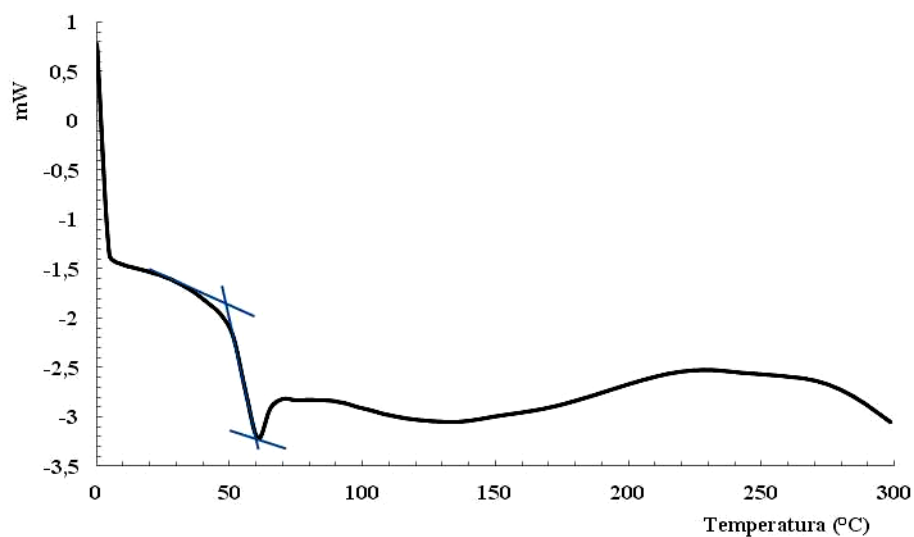


Figura 3.44 DSC resina epossidica (Epoover) con microcapsule PU/PUF con IPDI.

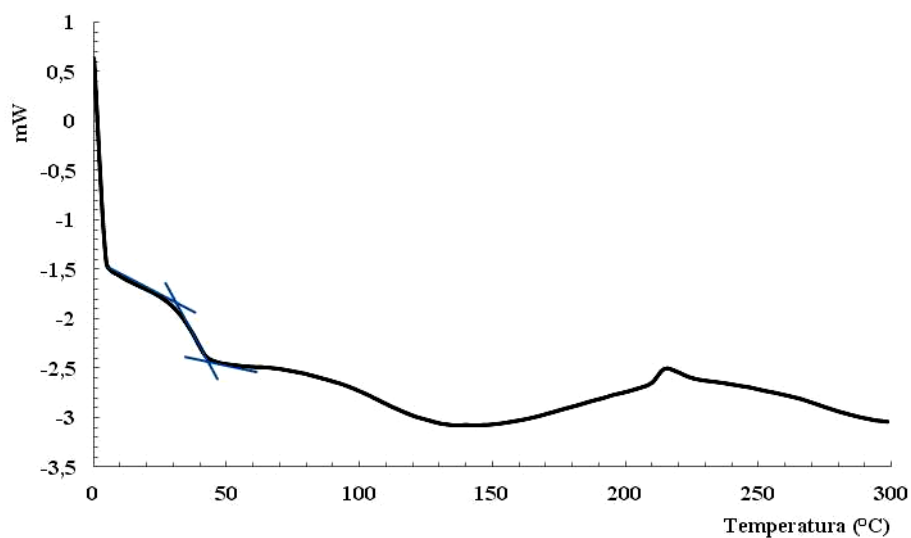


Figura 3.45 DSC resina epossidica (Epoover) con microcapsule PUrea con IPDI.

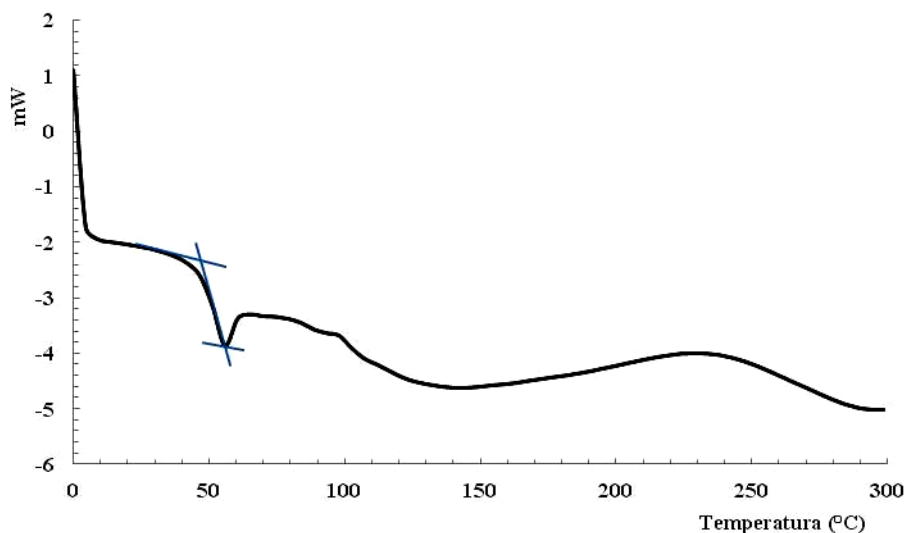


Figura 3.46 DSC resina epossidica (Epoover) con microcapsule PU con IPTS.

In tutti i termogrammi si osserva la presenza di una T_g a 40÷50 °C. Il picco endotermico a 50÷60 °C è associabile al fenomeno ben noto in letteratura come “rilassamento di T_g ”.⁶¹ Segue una banda endoterma a 100÷150 °C associata all’evaporazione di solventi presenti all’interno della resina commerciale. Il picco esotermico, associato alla degradazione del materiale, non varia nei diversi sistemi analizzati, e si osserva a partire da 200 °C. Quindi si può affermare che le microcapsule si disperdono bene all’interno della resina e ne mantengono inalterate le sue proprietà.

3.1.3.3 COMPORTAMENTO DI HEALING

Un metodo per valutare se effettivamente l’agente di *healing* svolga la sua funzione “riparante” consiste nell’ eseguire un intaglio sulla matrice deposta con all’interno le capsule. L’intaglio mediante un bisturi viene praticato per simulare un danneggiamento. La procedura per valutare il processo di *healing* è stata la seguente:

1. Viene praticato un intaglio con un bisturi sul campione, simulando un possibile danneggiamento;
2. Visualizzazione dell’intaglio mediante acquisizione di immagini al microscopio ottico;
3. I campioni vengono lasciati a temperatura ambiente oppure posti in forno a 50 °C per una settimana.
4. Vengono acquisite altre immagini al microscopio ottico per verificare l’*healing* del danneggiamento.

Di seguito vengono riportate le immagini ottenute con il microscopio ottico degli intagli sui nuovi materiali *self-healing* formulati (Figure 3.47-3.49).

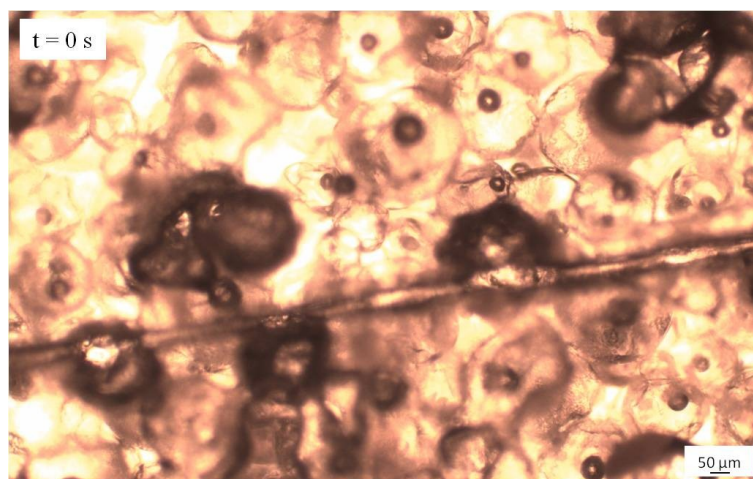


Figura 3.47 Immagine al MO di un intaglio fatto su una resina epossidica contenente microcapsule di PUrea con IPDI, al tempo $t = 0$ s.

In figura si osserva l'intaglio praticato su un campione costituito da una resina epossidica con microcapsule di PUrea contenenti IPDI. Una volta fatto il taglio, il campione viene lasciato a temperatura ambiente, oppure posto in forno a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ per una settimana. In realtà vista la forte reattività dell'IPDI già a temperatura ambiente è possibile osservare il fenomeno. Porre il campione in forno ha come scopo quello di velocizzare e ottimizzare il processo di "chiusura" dell'intaglio. Durante questo periodo di tempo l'IPDI fuoriuscito, fluisce nell'intaglio e reagisce con l'umidità presente nell'atmosfera reticolando. Dalle immagini ottenute tramite microscopio ottico e SEM riportate di seguito, si può infatti osservare come nel tempo l'intaglio si richiuda quasi completamente.

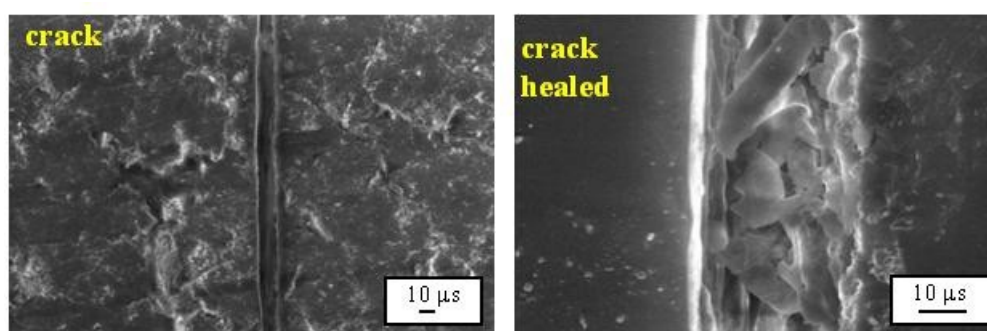


Figura 3.48 Immagine SEM che mostra la riparazione di un intaglio.

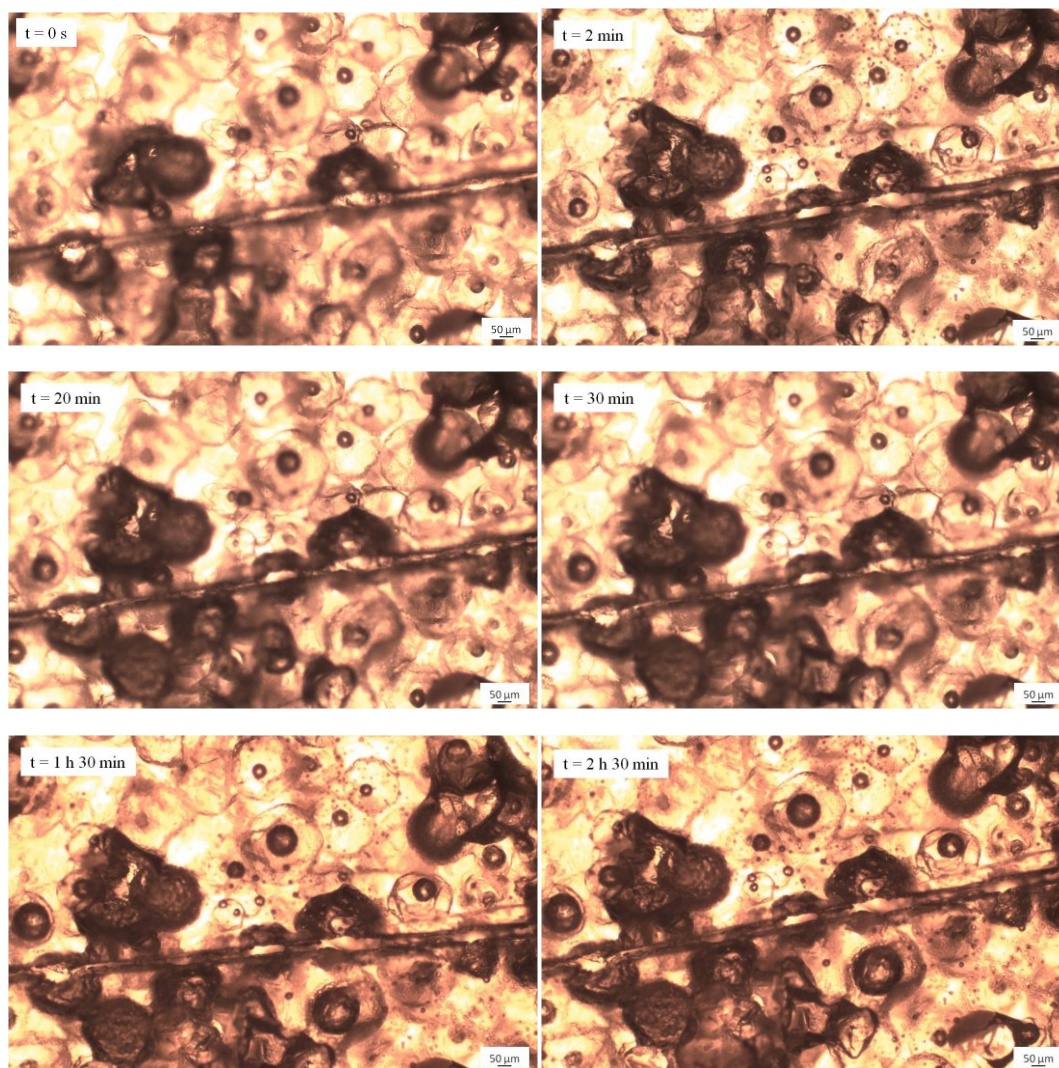


Figura 3.49 Immagine al MO dell'andamento di *healing* nel tempo, di microcapsule di PUrea con IPDI in resina epossidica.

Dalle immagini sopra riportate si può osservare come già dopo soli due minuti il taglio venga riempito di liquido fuoriuscito dalle microcapsule. Con il passare del tempo anche altre capsule vicine al sito danneggiato si rompono e contribuiscono al riempimento dell'intaglio. Passate due ore e mezza il solco viene riempito e non si osservano più particolari cambiamenti.

Il processo di *healing* e di protezione dalla corrosione di un substrato metallico, su cui si depone il materiale composito, consiste in un test, in cui viene praticato un intaglio sulla superficie del rivestimento di spessore pari a quello del *coating*, fino a esibire la superficie metallica. Successivamente, il campione viene immerso in una soluzione acquosa di NaCl al 10% così da simulare un processo di corrosione sulla superficie metallica esposta in seguito all'incisione. Il test fornisce esito positivo nel caso in cui l'IPDI, fuoriuscito dalle capsule,

polimerizza, fornendo uno strato di protezione sulla superficie metallica. Inizialmente sono state fatte numerose prove utilizzando microcapsule contenenti IPDI. È stato osservato, però, che se i campioni vengono immersi subito dopo il danneggiamento, l'agente riparante non riesce a polimerizzare e a proteggere il materiale dalla corrosione. A nostro parere ciò è dovuto alla fuoriuscita dell'IPDI liquido che si disperde nella soluzione acquosa, senza avere tempo sufficiente per polimerizzare. Infatti, osservando l'intaglio al MO, il danneggiamento manuale provoca una veloce fuoriuscita dell'isocianato liquido, come già visto nelle immagini precedenti (Figura 3.49).

Un buon processo di *healing* e anche di protezione dalla corrosione, è stato ottenuto utilizzando microcapsule contenenti isocianato-silano, dove appunto il gruppo silano permette di "ancorare" la molecola al substrato metallico su cui è stato applicato il rivestimento. Dopo aver intagliato il rivestimento i campioni sono stati posti in forno a 50 °C per una settimana in modo da velocizzare il processo di riparazione, e poi immersi altri sette giorni in una soluzione di acqua e NaCl al 10% (Figura 3.50). In Figura 3.51 si osserva un substrato metallico rivestito di sola resina epossidica e su cui vengono fatti degli intagli. Anche questo campione subisce lo stesso ciclo di cura dopo aver fatto gli intagli, e viene lasciato in soluzione di NaCl al 10% in peso per sette giorni. Una volta tolti dalla soluzione, i due campioni vengono confrontati per confermare l'avvenuto processo di *healing* e di protezione dalla corrosione del substrato metallico.

Campioni analoghi sono stati sottoposti a test di resistenza alla corrosione in nebbia salina, e a test elettrochimici mediante misure di spettroscopia d'impedenza (prove in corso).



Figura 3.50 Fotografia del provino rivestito di resina epossidica con microcapsule di isocianato-silano. Il campione rappresentato è stato tenuto in forno a 50 °C per sette giorni e in soluzione di NaCl al 10% per altri sette giorni.



Figura 3.51 Fotografia del provino "bianco", rivestito di sola resina epossidica senza microcapsule. Il campione rappresentato è stato tenuto in forno a 50 °C per sette giorni e in soluzione di NaCl al 10% per altri sette giorni.

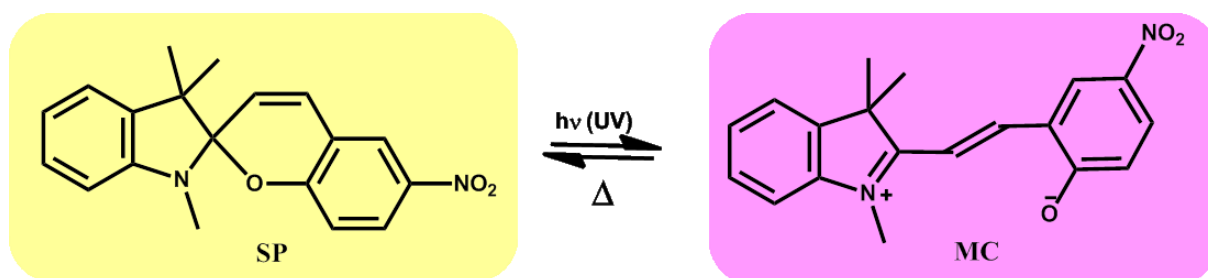
Dalle foto si osserva come il campione senza capsule mostri segni di corrosione all'interno dei tagli, mentre negli intagli del campione contenente le microcapsule non si notano segni di corrosione sul substrato metallico. Questo grazie all'effetto di *healing* dato dalla rottura delle microcapsule che permettono all'isocianato-silano di riempire l'intaglio e polimerizzare all'aria in presenza di umidità atmosferica.

Il sistema con l'IPDI, o isocianato-silano, racchiuso nelle microcapsule fornisce ottimi risultati per quanto riguarda il processo di autoriparazione di un materiale.

3.2 MATERIALI SMART A RISPOSTA CROMATICA (STIMOLO MECCANICO)

3.2.1 SINTESI DELLE MICROCAPSULE CON COLORANTE

Nella sintesi delle microcapsule da inserire in una matrice trasparente a base acrilica, a dare un *coating* il cui danneggiamento è reso visibile dalla fuoriuscita del colorante nella matrice stessa e la seguente interazione con la luce UV (Schema 3.1), è stato utilizzato un tipo di microcapsula con uno *shell* poliureico (PUrea) con proprietà anti-UV (paragrafo ¶ 2.1.4.1). Questa proprietà è data dal composto 2-Ammino-5-clorobenzofenone (ACBP) che polimerizza con il prepolimero di TDI, e non permette al colorante, incapsulato insieme all'olio, di reagire con la radiazione UV prima del dovuto. La caratterizzazione effettuata è stata la stessa di quella appena vista per le altre microcapsule sintetizzate. In aggiunta è stata fatta una analisi UV-vis per valutare l'effetto schermante della parete e lo spettro di assorbimento del colorante prima e dopo l'esposizione alla luce UV.



Schema 3.1 Reazione fotochimica di conversione dello spiropirano SP in merocianina MC.

3.2.1.1 MORFOLOGIA DELLE MICROCAPSULE

L'analisi mediante microscopio ottico (MO) e SEM delle microcapsule permette di definirne la morfologia e determinare parametri significativi, quali diametro e spessore delle pareti (Figura 3.52).

L'immagine (a) mostra una microcapsula di PUrea contenente il colorante disperso nell'olio di girasole. Si osserva la sfericità della capsula e la sua dimensione piuttosto elevata. A differenza delle altre capsule sintetizzate in precedenza, queste hanno una colorazione gialla dovuta dall'olio. Attraverso la misurazione di almeno 250 diametri è stato determinato il diametro medio delle microcapsule, che si attesta sui 148,21 (\pm 42,80) μm . Come mostrato dalla Figura 3.52 (b) le capsule assumono una forma quasi sferica, con una parete esterna dalla superficie piuttosto liscia. La parte interna della parete appare rugosa a causa della

presenza di olio in eccesso e di colorante fotocromico. Questo aspetto conferma l'avvenuta incapsulazione dell'olio con il colorante. In aggiunta, in Figura 3.52 (c) viene determinato lo spessore della parete, risultato di circa 2 μm . Uno spessore di questo ordine di grandezza permette alle capsule di avere una resistenza meccanica tale da non farle rompere durante il mescolamento in una matrice polimerica, e al liquido di non fuoriuscire attraverso lo *shell*.

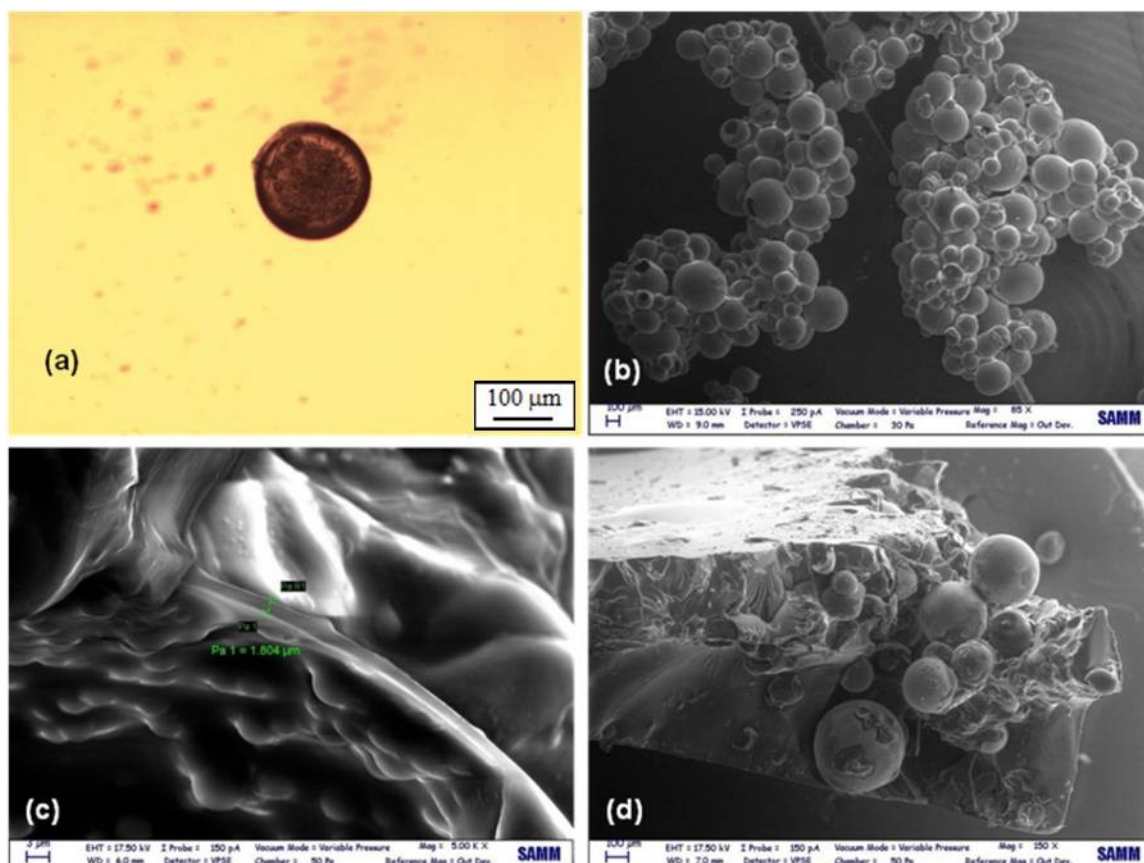


Figura 3.52 (a) Immagine MO di una microcapsula; immagine SEM di (b) un gruppo di microcapsule, (c) profili della parete della microcapsula, (d) gruppo di microcapsule incorporate in un film polimerico.

MICROCAPSULE	DIAMETRO MEDIO (μm)	DEVIAZIONE STANDARD (μm)	D_{min} (μm)	D_{max} (μm)
PUrea (OLIO + COLORANTE)	148	43	76	252

Tabella 3.5 Valori misurati dei diametri e deviazioni standard delle microcapsule.

3.2.1.2 CARATTERIZZAZIONE CHIMICA MEDIANTE FTIR

Per quanto riguarda la caratterizzazione chimica delle microcapsule, è stata eseguita una analisi IR (Figura 3.53).

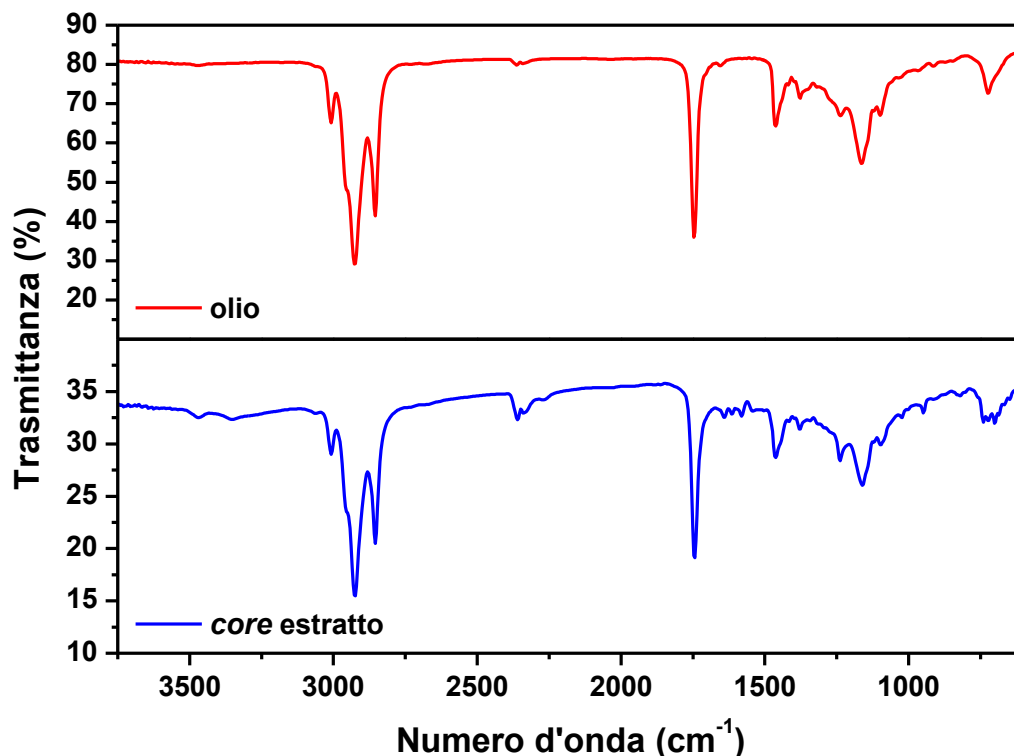


Figura 3.53 Spettro IR dell'olio di girasole e del core estratto dalle microcapsule.

Lo *shell* si forma grazie alla reazione del gruppo NH_2 dell'ammina ACBP con il gruppo NCO del prepolimero a base TDI, ed è stato confermato dalla scomparsa del segnale di *stretching* $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (2270 cm^{-1}) nello spettro IR dello *shell* delle capsule, ottenuto mediante estrazione del *core*.

In figura vengono confrontati gli spettri FTIR del *core* estratto e dell'olio di girasole. I due spettri appaiono molto simili. Infatti, i picchi riferiti allo *stretching* di CH_2/CH alifatico, tra 2700 e 3100 cm^{-1} , lo *stretching* associato al gruppo $\text{C}=\text{O}$ a 1750 cm^{-1} , e i picchi a 1460 cm^{-1} e 1165 cm^{-1} sono presenti in entrambi gli spettri. In conclusione è stato possibile confermare l'avvenuta incapsulazione dell'olio nelle microcapsule.

3.2.1.3 ANALISI TERMICA DSC E TGA

È stata effettuata una analisi DSC (Figura 3.54) e di seguito una analisi TGA (Figura 3.55) che ha permesso di stimare la stabilità termica delle capsule la frazione di olio incapsulato al loro interno. L'olio di girasole è composto da legami:

- Monoinsaturi (22,8 %);
- Polinsaturi (65,2 %);
- Saturi (12,0 %).

Dal termogramma non si osservano significative transizioni termiche fino a circa 200 °C, temperatura alla quale ha inizio la decomposizione dell'olio contenuto nelle capsule e dello *shell* da 250-300 °C. Questo risultato suggerisce la possibilità di utilizzare questo tipo di microcapsule anche in applicazioni dove si raggiungono elevate temperature.

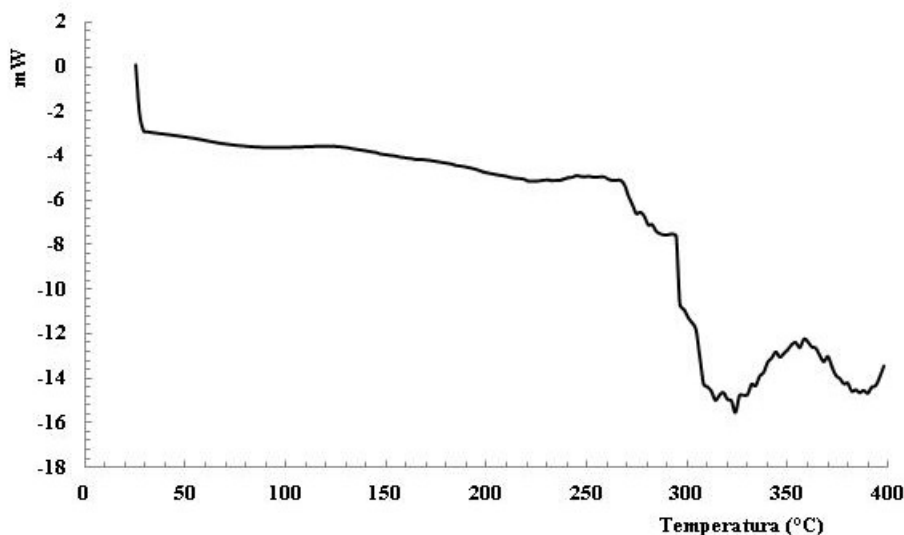


Figura 3.54 DSC microcapsule PUrea con schermante UV-A e riempite con olio di girasole e colorante.

Dall'analisi TGA si nota che è presente una prima decomposizione termica a partire da 230 °C fino a 380 °C, che corrisponde alla decomposizione degli acidi grassi polinsaturi. Si osserva una perdita di peso di circa il 53 %, in buon accordo con il dato teorico. Una seconda decomposizione termica si riscontra tra 380 e 480 °C. Questa è presumibilmente imputabile sia alla decomposizione degli acidi grassi monoinsaturi, come l'acido oleico, sia alla iniziale degradazione dello *shell* poliureico (decomposizione osservata già precedentemente in capsule di PUrea). La terza perdita in peso, circa il 17%, tra 480 °C e i 550 °C, è dovuta alla decomposizione degli acidi grassi saturi, come l'acido palmitico e alla totale degradazione della microcapsula. Dunque la decomposizione dello *shell* della microcapsula avviene a

partire dai 250 °C, e nel termogramma risulta in parte sovrapposta alla decomposizione dell'olio di girasole.

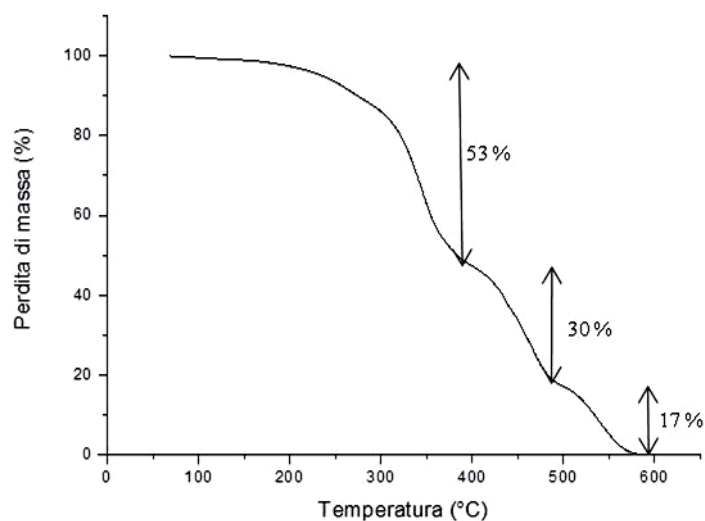


Figura 3.55 TGA microcapsule PUrea con shell anti UV-A riempite con olio di girasole e colorante.

3.2.1.4 RESA

Come è già stato fatto nel paragrafo ¶3.1.1.4 è stata calcolata la resa di reazione, e la frazione di core incapsulato e di shell attraverso il processo di estrazione. Il metodo sperimentale di estrazione del *core* è lo stesso utilizzato in precedenza. Le tabelle seguenti riportano i risultati ottenuti.

MICROCAPSULE	RESA
PUrea (OLIO + COLORANTE)	40 %

Tabella 3.6 Resa di reazione.

La resa di reazione in questo caso è risultata essere inferiore alle aspettative. A nostro avviso ciò è imputabile allo spessore della parete, relativamente basso, delle microcapsule che in fase di purificazione e isolamento si rompono. Attualmente sono in corso esperimenti per migliorare la resistenza e elasticità della parete, in modo da ottenere rese più elevate.

MICROCAPSULE	% FRAZIONE CORE	% FRAZIONE CORE (TGA)
PUrea (OLIO + COLORANTE)	40 %	-

Tabella 3.7 Percentuale di *core* ricavata tramite estrazione e TGA.

MICROCAPSULE	% FRAZIONE SHELL	% FRAZIONE SHELL (TGA)
PUrea (OLIO + COLORANTE)	60 %	-

Tabella 3.8 Percentuale di *shell* ricavata tramite estrazione e TGA.

Nelle due tabelle non vengono riportate le percentuali ricavate dalla analisi TGA, in quanto come già detto, la perdita di peso associata alla decomposizione termica dello *shell* e del *core* al di sopra dei 300 °C risultano sovrapposte, e quindi di difficile lettura.

3.2.1.5 ANALISI UV-VIS

Una volta sintetizzate le microcapsule, è stata effettuata una prova di irraggiamento con luce UV-A ($\lambda = 350$ nm) per confermare l'effetto schermante di ACBP. Inoltre è stata fatta una analisi UV-vis del colorante, del prepolimero a base TDI e di ACBP, così da confermare il cambiamento di colore del primo e l'effetto schermante dell'ammina.

Per quanto riguarda l'analisi nella regione UV-A, sono state deposte su un vetrino alcune microcapsule (Figura 3.56a). Osservando i risultati ottenuti in Figura 3.56b, si può constatare come non sia avvenuto alcun cambiamento di colore nei primi 10 secondi di esposizione alla luce UV-A, confermando quindi l'effetto di assorbitore UV da parte dello *shell* della microcapsula. Le microcapsule sono state successivamente rotte tra due vetrini, così da permettere al *core* di essere rilasciato dalle capsule. Esposte alla radiazione UV-A per 10 secondi, è stato possibile osservare un cambiamento netto di colore, da giallo a rosso scuro (Figura 3.56c). Questo conferma quindi la conversione chimica del colorante spiropirano (SP) alla forma aperta merocianina (MC), come descritto nello Schema 3.2 Il cambiamento di colore dopo esposizione UV-A resiste per 60 minuti in aria e con luce visibile.

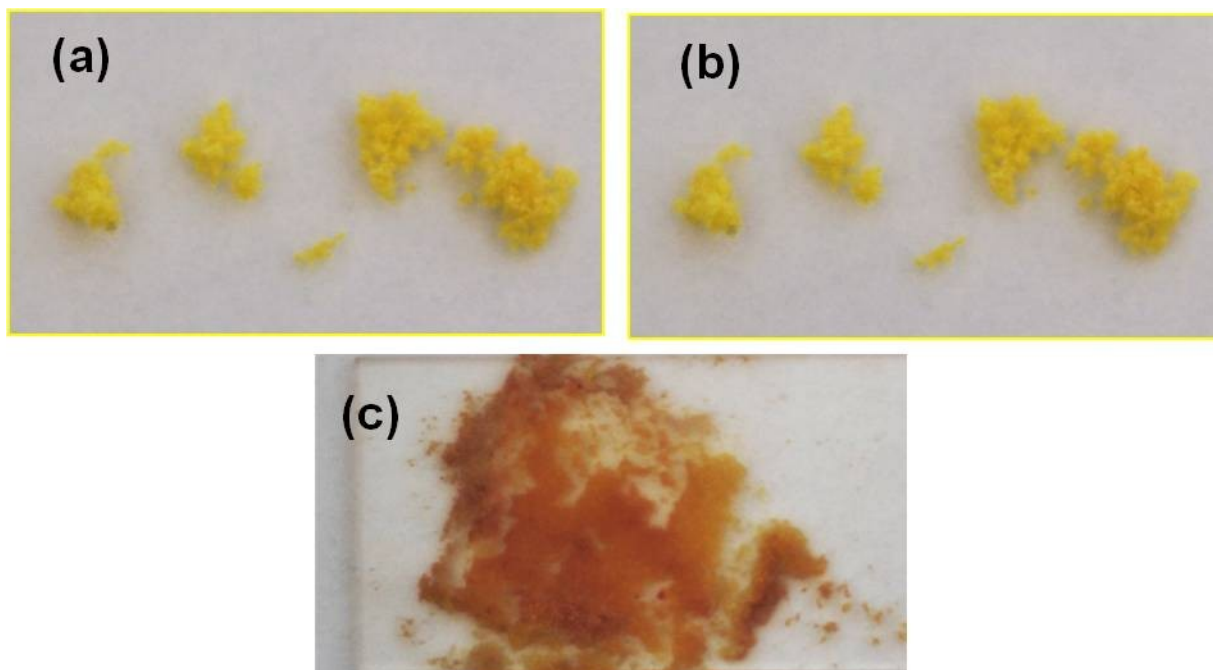
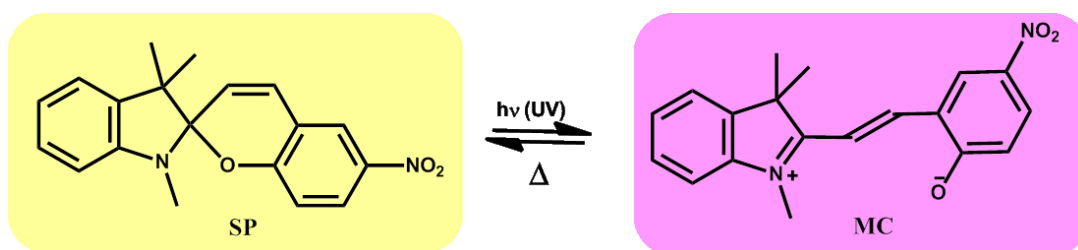


Figura 3.56 Fotografie di: a) microcapsule integre; b) microcapsule integre dopo esposizione UV-A (10 s); c) microcapsule rotte, dopo esposizione UV-A (10 s).



Schema 3.2 Reazione fotochimica di conversione dello spiropirano SP in merocianina MC.

Di seguito vengono riportati gli spettri di assorbimento dei tre componenti (Figura 3.57). Si osserva come il prepolimero TDI non mostri alcun assorbimento nel range analizzato, mentre l'ACBP mostri un picco di assorbimento intorno a 360 nm, che è la lunghezza d'onda utilizzata dal bromografo per osservare il cambiamento di colore delle microcapsule rotte. Lo spettro UV-vis del colorante conferma quanto è stato possibile osservare sulle microcapsule rotte sul vetrino. Infatti si nota l'assenza di assorbimento prima della esposizione all'UV-A, e la comparsa del picco nella regione del visibile (circa 550 nm) che dimostra l'avvenuta conversione chimica.

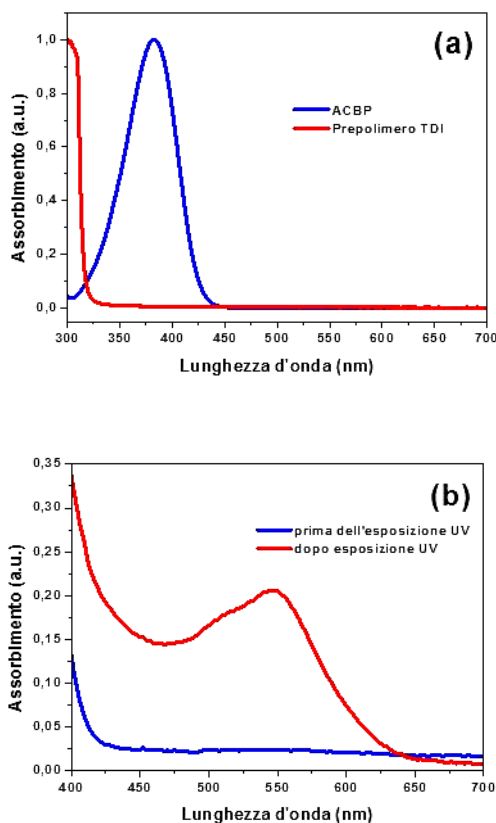


Figura 3.57 (a) Spettro di assorbimento UV-vis di ACPB e prepolimero a base TDI; (b) Spettro UV-vis del colorante fotocromico UV-sensibile utilizzato in questo lavoro, prima e dopo esposizione a luce UV.

3.2.2 MATERIALE COMPOSITO SMART A RISPOSTA CROMATICA (STIMOLO MECCANICO)

Le microcapsule sintetizzate sono state quindi inserite in una matrice polimerica a base acrilica, così da fornire un nuovo rivestimento *smart* a risposta cromatica. L'importante novità che ci si aspetta di ottenere da questi materiali è quella riportata nella Figura 3.58, ovvero l'identificazione visiva di un danneggiamento meccanico tramite luce UV.

Come matrice polimerica è stato utilizzato un foto polimero a base di polietilene glicol metacrilato (PEGMA). Teoricamente, in seguito a una sollecitazione di tipo meccanico, ad esempio un graffio sulla superficie del rivestimento, le microcapsule si rompono e il colorante UV-sensibile contenuto nel *core* viene rilasciato e diffonde nella matrice polimerica insieme all'olio di girasole che funge da *carrier*. Esponendo il materiale alla radiazione UV-A, si osserva un cambiamento di colore, che rende visibile la zona che ha subito un danneggiamento.

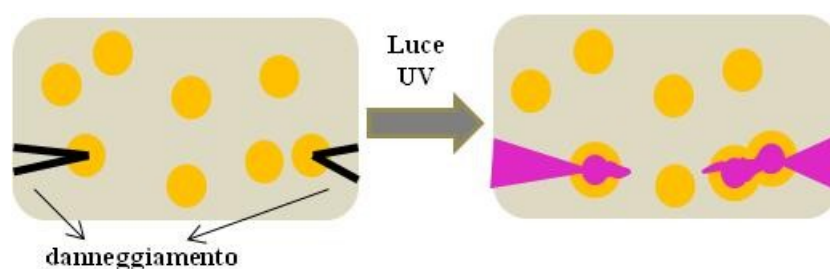


Figura 3.58 Schematizzazione della identificazione visiva di un danneggiamento meccanico, all'interno di un rivestimento, tramite luce UV.

Nel nostro caso, come mostrato in Figura 3.59b, non sono stati osservati cambiamenti di colore della matrice polimerica, contenente le microcapsule UV-sensibili, dopo esposizione a luce UV-A. Inoltre non sono state osservate rotture delle microcapsule durante la fase di miscelazione con la matrice polimerica. Tutto questo indica che le microcapsule sono robuste e hanno una buona stabilità meccanica, mantenendo anche la proprietà di assorbire la luce UV. In seguito al danneggiamento del film polimerico tramite una lama di rasoio (Figura 3.59c), è stato possibile rompere le microcapsule, provocando la fuoriuscita del colorante nella matrice, e valutare quindi il loro utilizzo come marcatori visivi in grado di rilevare un danno. Come si osserva dalla figura, non si ha alcun cambiamento di colore all'interno dell'intaglio, in assenza di luce UV. In seguito all'esposizione a luce UV-A, l'intaglio assume una colorazione rosso/viola intensa, dovuta alla risposta fotocromica del colorante rilasciato dalle microcapsule (Figura 3.59d). Il comportamento appena descritto conferma la possibilità di poter utilizzare questo tipo di sistema come tecnica non distruttiva per visualizzare un danno meccanico all'interno dei *coatings*.

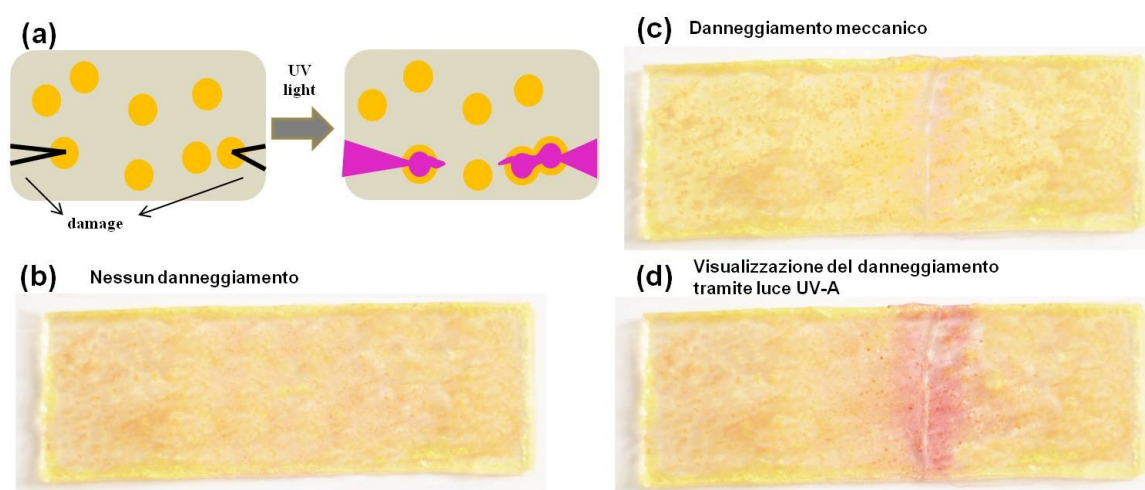


Figura 3.59 (a) Rappresentazione schematica della identificazione visiva del danneggiamento meccanico con luce UV; fotografie di microcapsule (b) nel film polimerico a base PEGMA, (c) dopo danneggiamento e (d) dopo esposizione a luce UV-A ($\lambda = 350$ nm, 10 s).

3.3 ADESIVO SMART CON PROPRIETÀ SELF-HEALING A RISPOSTA NON CROMATICA (STIMOLO MECCANICO)

Nel campo degli adesivi, il materiale utilizzato a tale scopo (vedi paragrafo ¶ 2.1.6) viene caratterizzato tal quale, e anche con al suo interno le microcapsule ritenute migliori per adempiere al processo di autoriparazione. Le microcapsule scelte sono state quelle di poliuretano contenenti isocianato-silano (IPTS), visto che alcune prove sono state effettuate su substrati metallici (ferro e alluminio) in previsione di una applicazione futura dell'adesivo composito su questa tipologia di materiale. Per confronto è stato caratterizzato anche l'adesivo commerciale DP760 della 3M.

L'immissione delle microcapsule all'interno dell'adesivo causano importanti variazioni di alcune proprietà. All'aumentare della frazione volumetrica delle microcapsule si ha:

- Riduzione del modulo elastico;
- Diminuzione dello sforzo a rottura;
- Aumento tenacità;
- Aumento viscosità del sistema;
- Aumento dell'efficienza di *healing*;
- Diminuzione dei tempi di riparazione.

Nel nostro caso deve essere utilizzata la giusta quantità di capsule a ricoprire la superficie di frattura, altrimenti si ottengono efficienze di *healing* troppo basse. La rugosità superficiale delle microcapsule è un parametro, insieme al diametro, che influisce nell'ottenimento di un buon processo di autoriparazione. Un aumento della rugosità permette alle microcapsule di aderire meglio alla matrice epossidica, e questo favorisce la loro rottura durante la propagazione della cricca. Un'eccessiva adesione tra microcapsule e matrice può tuttavia avere effetti negativi sulla tenacità a frattura del composito. In aggiunta, a causa della elevata viscosità della resina epossidica utilizzata, risulta difficoltoso immettere le microcapsule al suo interno; cosa che invece non avviene mescolando le capsule in un *coating*.⁶²

3.3.1 PROVE DI COMPRESSIONE MECCANICA

Test di compressione meccanica sono stati effettuati per osservare il comportamento dell'adesivo tal quale, messo poi a confronto con quello commerciale della 3M. I provini sono stati preparati come descritto nel paragrafo ¶ 2.1.6.1. I cilindretti ottenuti sono stati utilizzati come provini nel test di compressione, fornendo i risultati di seguito esposti.

Il grafico (Figura 3.60) mostra come i due adesivi abbiano proprietà meccaniche a compressione simili. L'adesivo da noi prodotto ha una rigidezza maggiore, come si osserva dalla maggior pendenza della curva nel tratto iniziale. Un'altra differenza con quello commerciale riguarda la minor deformazione in campo plastico prima di arrivare a frattura. Attraverso un *fit* lineare nella zona di deformazione elastica, si calcola la pendenza della curva e quindi il modulo di Young dell'adesivo, che nel nostro caso ha un valore di 2,910 GPa.

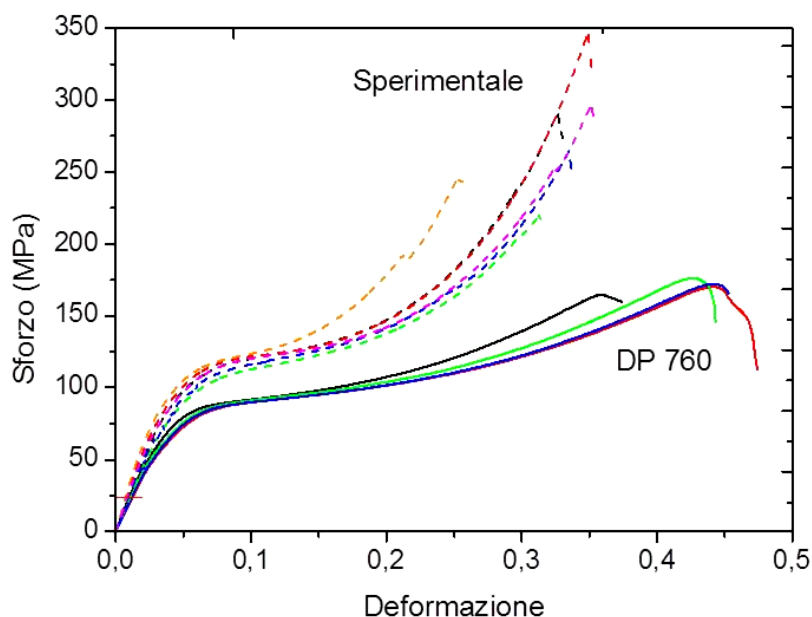


Figura 3.60 Comparazione curve sforzo - deformazione tra l'adesivo sperimentale e quello commerciale (DP760).

Successivamente è stato effettuato un test di compressione sull'adesivo tal quale e sull'adesivo con all'interno le microcapsule, fornendo il grafico sottostante (Figura 3.61).

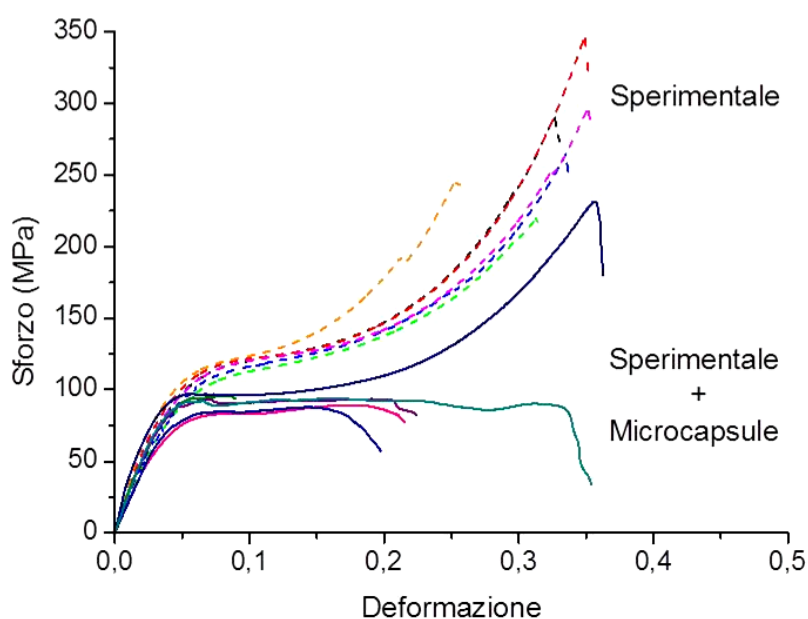


Figura 3.61 Curve sforzo - deformazione per l'adesivo sperimentale puro e addizionato con le microcapsule

Dal grafico si può osservare che l'immissione delle microcapsule all'interno dell'adesivo comporta una diminuzione dello sforzo necessario per deformare il materiale e portarlo a frattura. In campo elastico si osserva una diminuzione del modulo.

3.3.2 PROVE DI FRATTURA DOUBLE CANTILEVER BEAM (DCB)

Per questo tipo di prova a frattura sono stati utilizzati provini con una particolare geometria osservabile in Figura 2.36 (paragrafo ¶ 2.2.9). Per i dettagli sperimentali relativi alla preparazione dei campioni e alle condizioni di prova si fa riferimento alla normativa ISO 25217:2009(E) descritta nel paragrafo ¶ 2.2.9.

3.3.2.1 MODO I

Nel modo I si ottiene il risultato esposto in grafico (Figura 3.62), che illustra come varia il carico applicato sull'adesivo in dipendenza dallo spostamento dato dal macchinario (in millimetri). La frattura è di tipo coesiva nell'adesivo. Si osserva come il comportamento dei due adesivi sia diverso. Mentre quello commerciale ha una crescita lineare del carico per poi arrivare a frattura, il nostro campione mostra un comportamento noto come “*stick slip*” in cui si ha una alternanza di crescita e decrescita del carico fino ad arrivare a rottura, in cui il carico applicato è nullo. L'adesivo della 3M ha inoltre una resistenza meccanica superiore a quello ottenuto in questo lavoro di tesi. Le differenze nelle pendenze dei tratti iniziali delle diverse curve sono dovute alla non precisione del sistema e della lunghezza della precricca ottenuta attraverso l'applicazione del teflon.

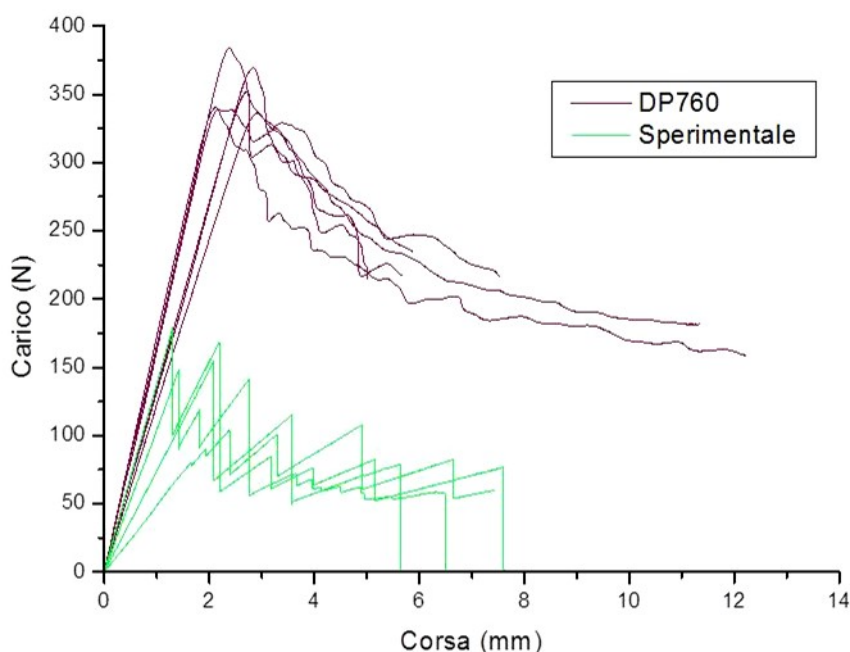


Figura 3.62 Curve carico – spostamento prove modo I (DCB) per i due adesivi.

È possibile ottenere i valori numerici della cedevolezza nel punto di massimo carico. La cedevolezza è definita come il rapporto tra lo spostamento e il carico subito dal campione (mm/N). Si traccia una retta passante dall'origine e di pendenza pari alla cedevolezza iniziale del campione. Viene poi tracciata una seconda retta sempre passante dall'origine ma di pendenza pari al 95% rispetto alla prima (cedevolezza maggiore del 5% rispetto a quella iniziale). L'intersezione di questa retta con la curva di carico indica il punto in cui ha inizio la propagazione della cricca nel campione, quindi il carico massimo che l'adesivo può sopportare senza subire ulteriore danneggiamento.

I valori del tasso di rilascio di energia critica di deformazione G_{IC} vengono ricavati dalla seguente formula basata sul metodo *Mixed Beam Theory* (MBT):

$$G_{IC} = \frac{3P\delta}{2b(a + |\Delta_I|)}$$

Dove b è la larghezza in millimetri del provino e Δ_I è una correzione sulla lunghezza della cricca in propagazione (in millimetri). Man mano che la cricca si propaga si misura il valore di a in un certo istante, il carico P corrispondente e lo spostamento del macchinario δ . Inserendo tutti i parametri nell'equazione si ricavano i diversi valori di G_{IC} al propagare della cricca.

L'adesivo commerciale mostra l'effetto curva R in cui il valore G_{IC} dopo una crescita iniziale si stabilizza su un valore costante. L'adesivo sperimentale mostra una dispersione dei dati maggiore, dovuta probabilmente alle numerose fasi per la preparazione dei campioni (Figura 3.63).

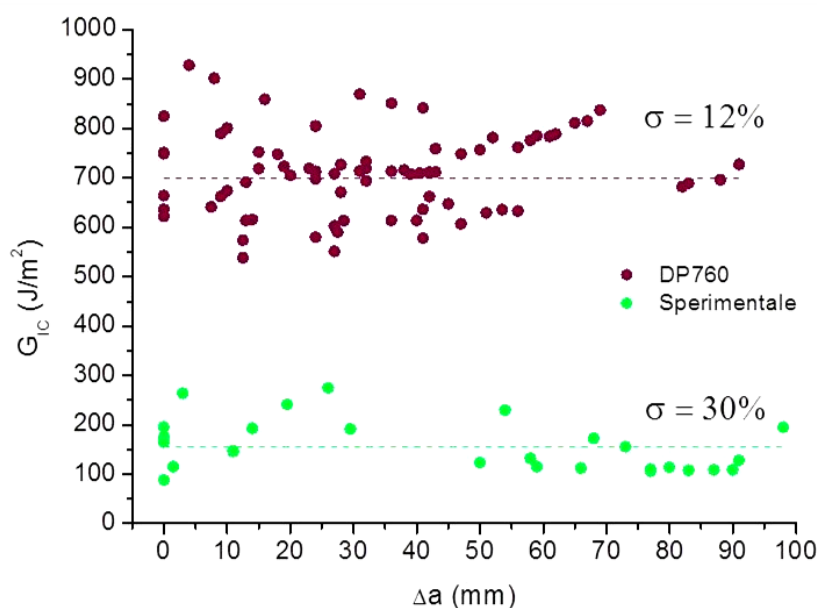


Figura 3.63 Curve di resistenza alla propagazione della frattura per i due adesivi (modo I).

3.3.2.2 MODO II

In questo caso viene utilizzata la geometria ELS (End-Loaded Split), ricavando i valori di G_{IIC} all'aumentare della lunghezza della cricca che si propaga nell'adesivo. Inizialmente anche in questo caso viene introdotta una precricca nell'adesivo, come è stato effettuato nel modo I.

Il risultato della prova meccanica è osservabile nel seguente grafico (Figura 3.64).

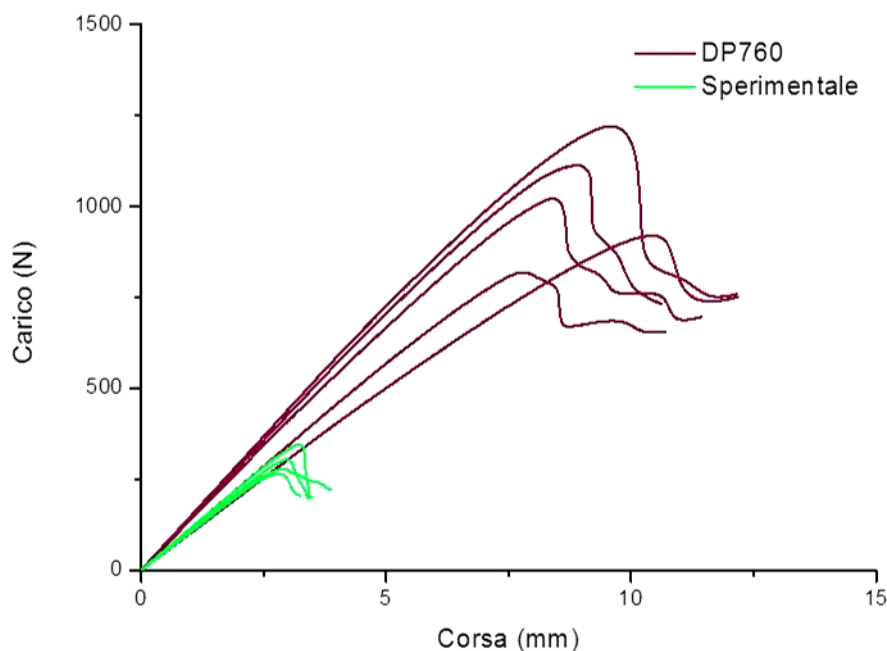


Figura 3.64 Curve carico – spostamento prove modo II (ELS) per i due adesivi.

I due adesivi anche in questo caso mostrano comportamenti dissimili. Nel tratto elastico iniziale l'adesivo commerciale mostra una pendenza maggiore, quindi un modulo di Young più elevato. Si ha una resistenza meccanica maggiore prima di arrivare al punto dove la cricca inizia a propagare nel materiale. Infatti il carico massimo registrato nel caso dell'adesivo della 3M è più elevato e su spostamenti maggiori rispetto all'adesivo ottenuto sperimentalmente.

Per quanto riguarda il calcolo dell'energia critica di deformazione G_{IIC} , risulta più complicato rispetto al modo I. Infatti in questo caso si ha uno scorrimento relativo delle barrette di alluminio che non permette la facile lettura dell'avanzamento della cricca. Per ovviare a questo problema anche in questo caso è stato introdotto un fattore di correzione Δ_{II} che permette di considerare l'errore commesso nella misura della lunghezza della cricca.

I valori di G_{IIC} si ricavano dalla seguente formula basata sul metodo Corrected Beam Theory (CBT):

$$G_{IIC} = \frac{9P^2(a + \Delta_{II})^2}{4b^2h^3E_1}$$

$$a_c = a + \Delta_{II} = \left[\frac{1}{3} \left\{ \frac{2bh^3 E_1 C}{N} - (L + \Delta_{clamp})^3 \right\} \right]$$

P = carico applicato (N)

a = lunghezza cricca in un dato istante (mm)

Δ_{II} = fattore correttivo (mm)

Δ_{clamp} = fattore correttivo relativi alle morse (mm)

b = larghezza del provino (mm)

h = spessore del provino metallico (mm)

E_1 = modulo a flessione del substrato metallico

C = cedevolezza (mm/N)

L = lunghezza del tratto libero, tra il punto dove si applicano i morsetti e quello del punto di carico (mm)

N = fattore correttivo sul carico

Inserendo tutti i valori nell'equazione si trova l'andamento di G_{IIC} all'aumentare della lunghezza della cricca. Il grafico esposto di seguito illustra tale andamento (Figura 3.65).

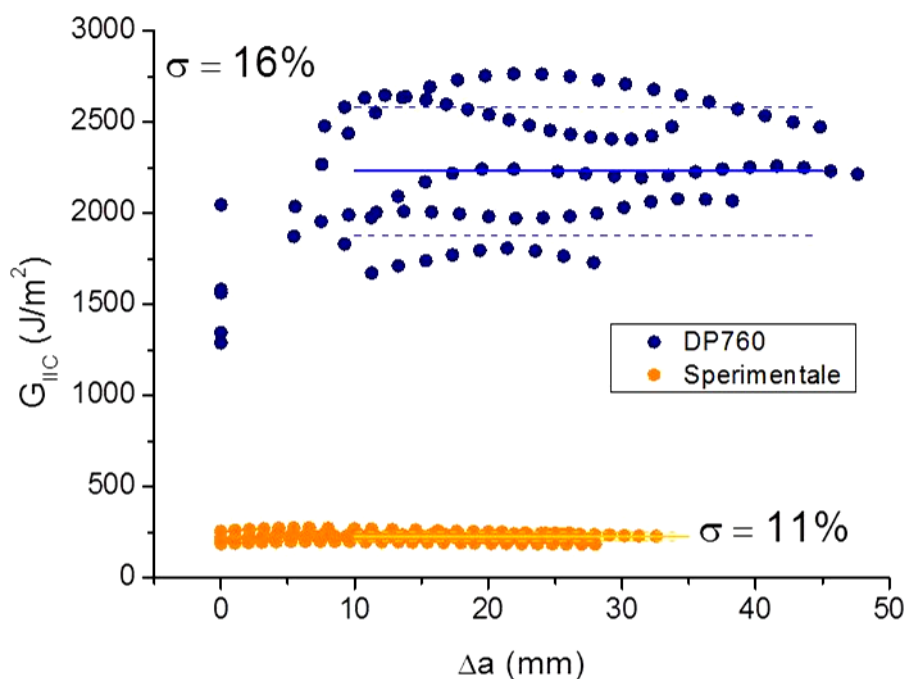


Figura 3.65 Curve di resistenza alla propagazione della frattura per i due adesivi (modo II).

Una volta ricavati i valori di G_{IC} e G_{IIC} si calcola il rapporto G_{IIC}/G_{IC} che deve essere di circa 2,7.⁶³

Dai risultati da noi ottenuti si ricava (Figura 3.66):

- DP760: 1,6-3;
- Sperimentale: 0,96-2,22.

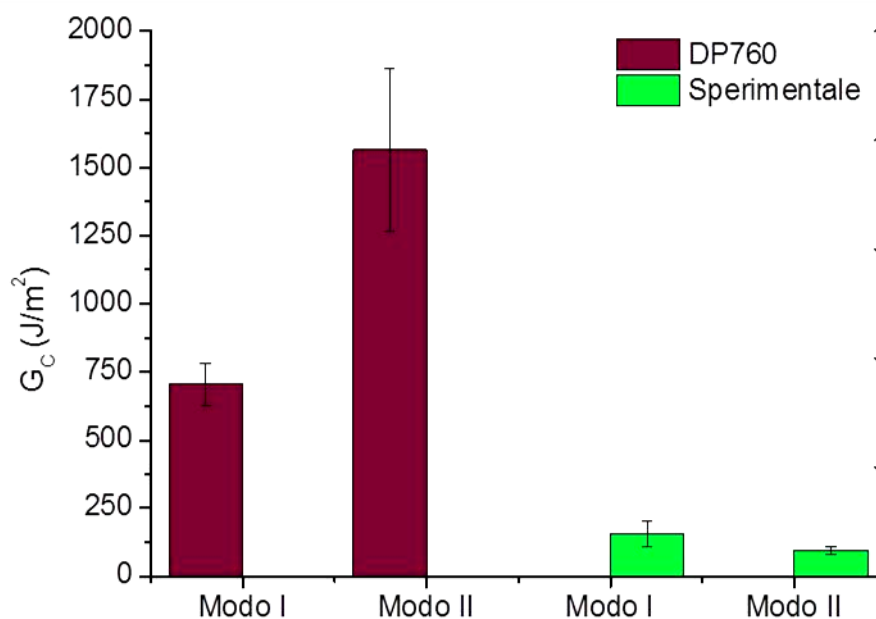


Figura 3.66 Valori di G_C di innesco per entrambi gli adesivi e i modi di sollecitazione (I e II).

I risultati ottenuti sono in linea con la relazione teorica $G_{IIC}/G_{IC} \approx 2,7$.

3.3.3 CARATTERIZZAZIONE ADESIVO PER SELF-HEALING

Come descritto nel paragrafo ¶ 2.2.9.3, viene effettuata una prova DCB in modo I su un provino in bulk dell'adesivo contenente le microcapsule con IPTS. In Figura 3.67 si osservano le microcapsule disperse all'interno dell'adesivo. È stata eseguita una prova sul materiale vergine, facendo propagare una cricca al suo interno. Lasciato poi il campione sette giorni a temperatura ambiente (23 °C) ha permesso al materiale di attuare il processo di riparazione. In seguito è stata fatta un'altra prova a trazione, così da valutare l'efficienza di *healing*. In Figura 3.68 si osserva l'andamento di tre curve pre e post *healing*, confrontate l'andamento teorico rappresentato in Figura 3.69.

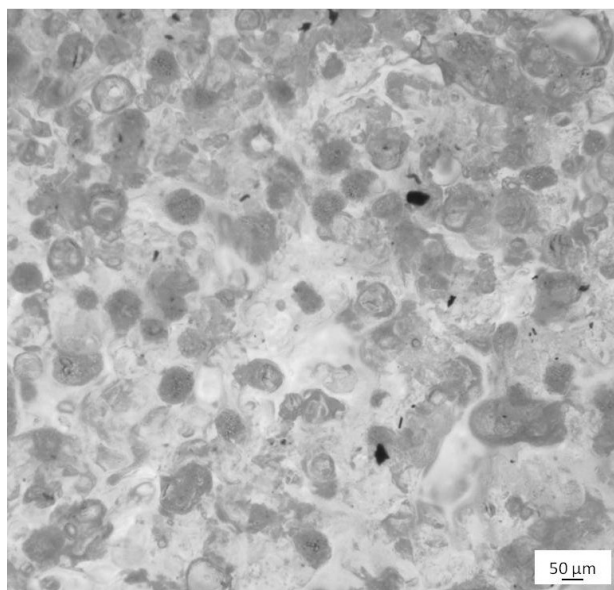


Figura 3.67 Immagine delle microcapsule di PU con IPTS, all'interno dell'adesivo.

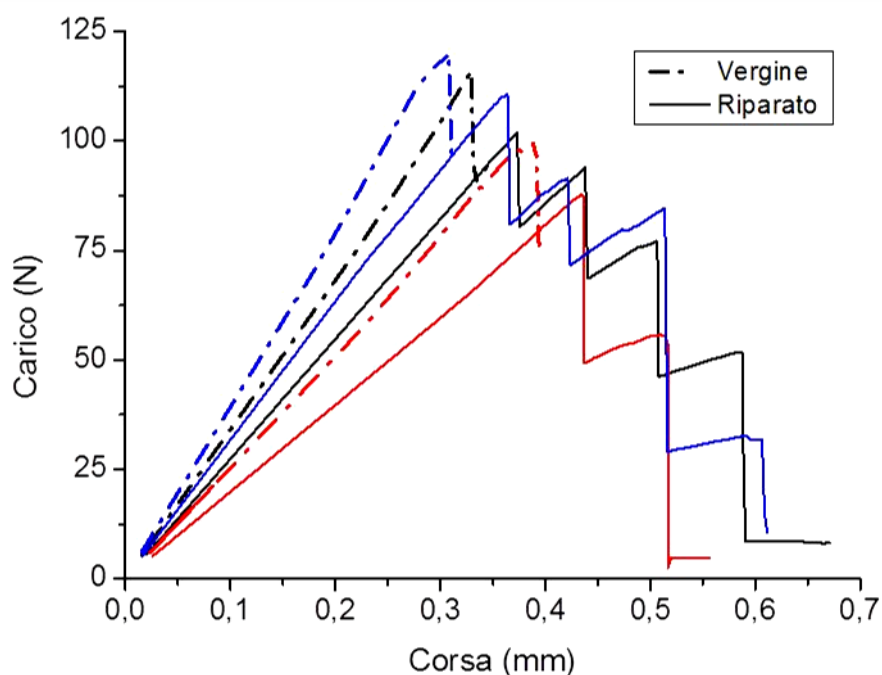


Figura 3.68 Grafico che illustra l'andamento delle curve ottenute dalla prova meccanica DCB in modo I, prima e dopo il processo di *healing*.

Dal grafico si osserva come l'effetto di self-healing non sia visibile con l'attuale ciclo di cura a temperatura ambiente. Le curve ottenute dopo il processo di *healing* hanno una pendenza minore, con valori di resistenza massima inferiori a quelli ottenuti sul materiale vergine. In futuro verranno effettuate altre prove con diversi cicli di riparazione.

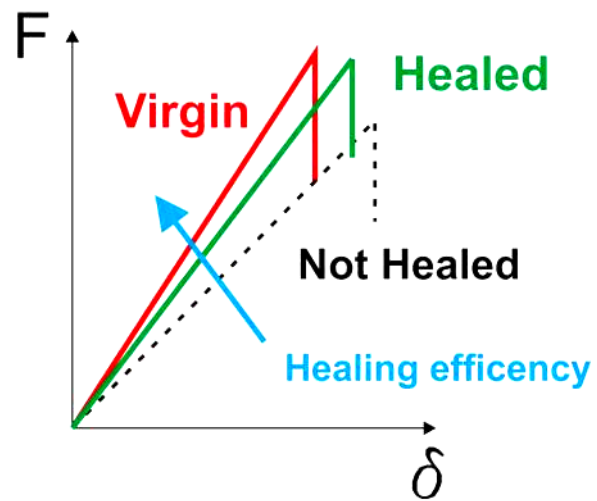


Figura 3.69 Comportamento meccanico ideale del provino prima e dopo il processo di *healing*.

3.4 MATERIALI SMART SELF-HEALING A RISPOSTA NON CROMATICA (STIMOLO TERMICO)

Per quanto riguarda la caratterizzazione del materiale, è stata effettuata una analisi spettroscopica infrarossa FTIR per controllare l'avanzamento delle reazioni. Il comportamento termico è stato analizzato attraverso una calorimetria a scansione differenziale (DSC) e prove reologiche (DMA).

3.4.1 SINTESI DELL'ADESIVO SMART TRIFURANO-MALEIMMIDE

3.4.1.1 CARATTERIZZAZIONE CHIMICA MEDIANTE FTIR

Lo spettro IR del sistema trifuranico, rappresentato in Figura 3.70, mostra la scomparsa del segnale a $908,9\text{ cm}^{-1}$, caratteristico del sistema epossidico, messo come confronto. Questo conferma la completa funzionalizzazione del prodotto ottenuto.

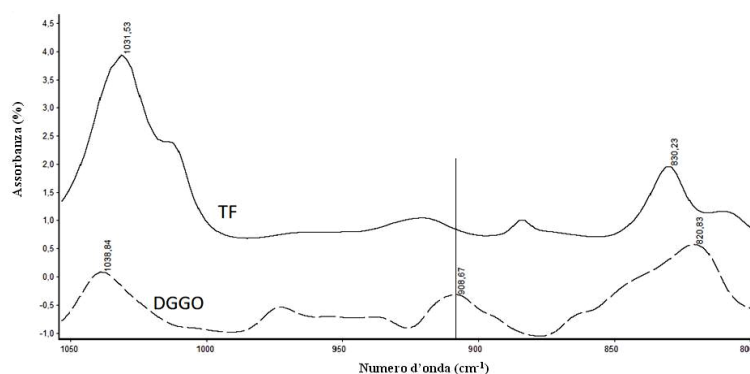


Figura 3.70 Spettro FTIR dell'epossido DGGO e del TF.

Lo spettro IR del prodotto ottenuto dalla reazione DA è illustrato di seguito (Figura 3.71). È possibile osservare, in un ingrandimento della zona di interesse, che l'avvenuta reazione e quindi la formazione del nuovo adesivo sono confermati dalla comparsa del picco caratteristico dell'addotto DA a 1774 cm^{-1} , valore ritrovato anche in letteratura.

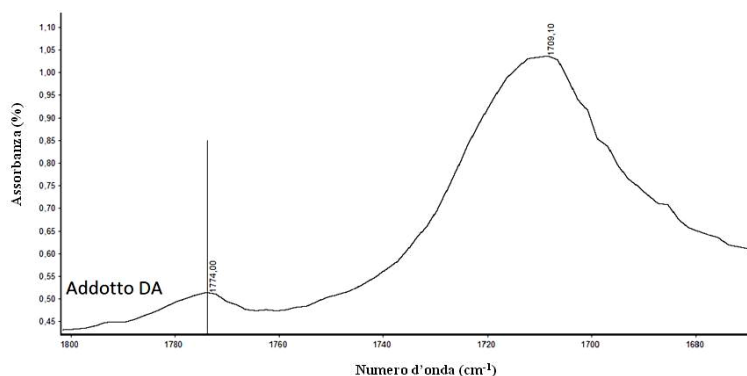


Figura 3.71 Spettro FTIR del nuovo adesivo sintetizzato.

3.4.1.2 ANALISI TERMICA DSC

Effettuando una analisi DSC dell'adesivo termosensibile è possibile individuare l'intervallo di temperatura in cui avviene la *retro-DA*. Questo è di particolare importanza per poter in seguito effettuare il *processo di self-healing*. La reazione DA e la *retro-DA* sono entrambi processi endotermici. La curva DSC dell'adesivo reticolato mostra un picco endotermico centrato a 130 °C, corrispondente appunto alla reazione termica inversa (Figura 3.72).

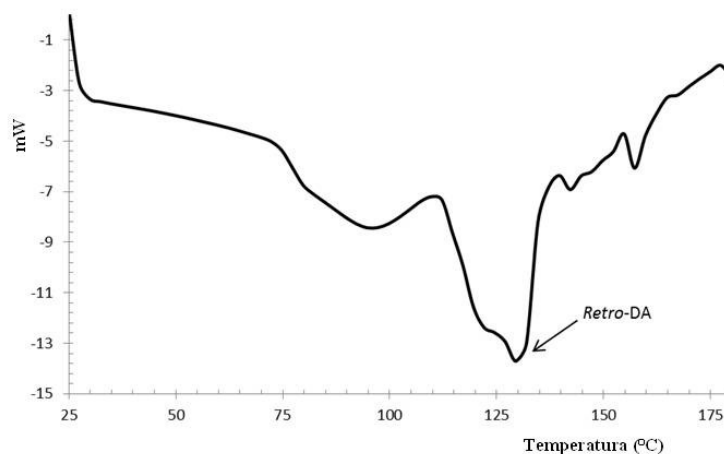


Figura 3.72 Analisi DSC dell'adesivo reticolato.

La particolarità di questa reazione è poter ripetere più volte la reazione DA e quella inversa. Così facendo, il materiale è in grado di ripararsi più di una volta anche in uno stesso punto. Per confermare questa sua proprietà è stata eseguita una analisi DSC, ripetendo 3 cicli termici da 20 °C a 140 °C, su una miscela formata dall'epossido funzionalizzato e la bismaleimide, senza aver fatto avvenire il processo di reticolazione (Figura 3.73).

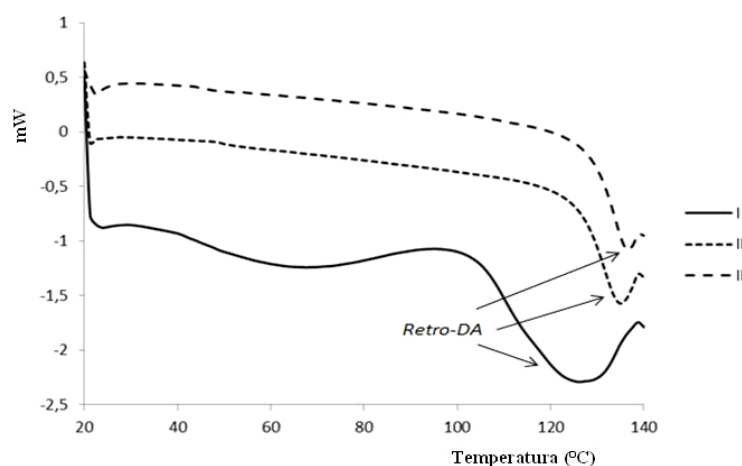


Figura 3.73 Analisi DSC effettuata su un campione di epossido trifunzionalizzato e bismaleimide, sottoposti a tre cicli di riscaldamenti successivi.

Dal grafico, durante il primo ciclo, si osserva un primo picco endotermico tra i 50 °C e i 70 °C associato alla reazione DA. A circa 130 °C si ha un secondo picco endotermico associato alla *retro*-DA. Nei successivi due cicli si nota l'assenza del primo picco, in quanto il materiale risulta già reticolato. Il picco della reazione inversa è ancora presente, ma a temperature leggermente superiori, circa 140 °C. Questo è dovuto ad un migliore impacchettamento del reticolo in seguito a cicli termici ripetuti. Viene quindi confermata la possibilità per il materiale di ripetere più volte la reazione *retro*-DA.

3.4.1.3 ANALISI DINAMOMECCANICA-TERMICA (DMA)

L'analisi DMA effettuata sul nostro campione (Figura 3.74) conferma i risultati ottenuti dalla DSC. La curva $\tan \delta$, al variare della temperatura, mostra un picco massimo a 140 °C, associabile alla reazione di *retro*-DA.

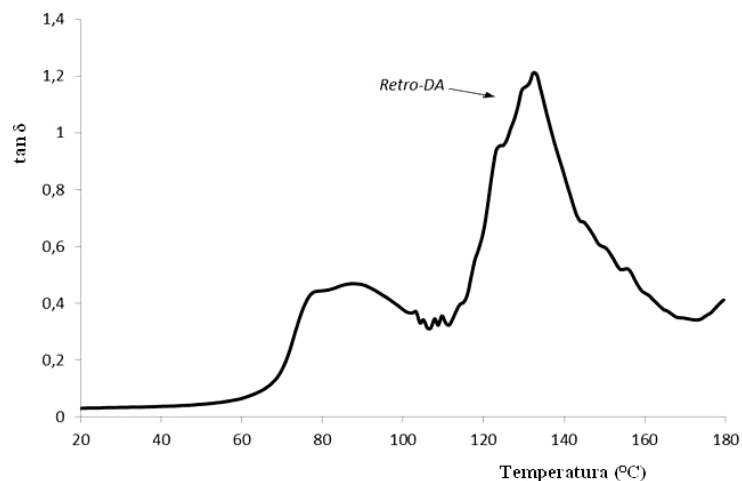


Figura 3.74 Analisi DMA effettuata sull'adesivo termosensibile.

L'adesivo sintetizzato è risultato essere un materiale polimerico sensibile a uno stimolo termico, ma troppo fragile meccanicamente. Questa sua fragilità è imputabile, a nostro avviso, all'elevato grado di reticolazione del polimero, che origina da un tri-epossido. L'idea è stata di inserire, nella formulazione, un di-epossido, al 50% rispetto all'iniziale composto tri-funzionalizzato. Quindi il sistema è stato trattato con una quantità di bismaleimmide in grado di reagire con i gruppi epossidici, fino a completezza. Il nuovo polimero così ottenuto è risultato meno fragile in conseguenza dell'abbassamento del grado di reticolazione, confermando le nostre deduzioni.

3.4.2 SINTESI ADESIVO SMART TRIFURANO/DIFURANO-MALEIMMIDE

Come già descritto nel paragrafo ¶ 2.1.7.2 è stato utilizzato il diglicidil etero del bisfenolo A (DGEBA), funzionalizzato con due gruppi furanici attraverso la reazione con furfurilamina. Per ottenere il nuovo adesivo sono stati miscelati i due epossidi funzionalizzati, in rapporto 1:1, e aggiunta successivamente la bismaleimmide.

Anche in questo caso, come avvenuto per la prima tipologia di adesivo, è stata eseguita una analisi FTIR che ha confermato la formazione dell'eossido difunzionalizzato e la formazione successiva dell'addotto DA.

3.4.2.1 ANALISI TERMICA DSC

L'analisi DSC dell'adesivo non ancora reticolato, mostra un picco endotermico a centrato a 122 °C relativo alla reazione di *retro-DA* (Figura 3.75).

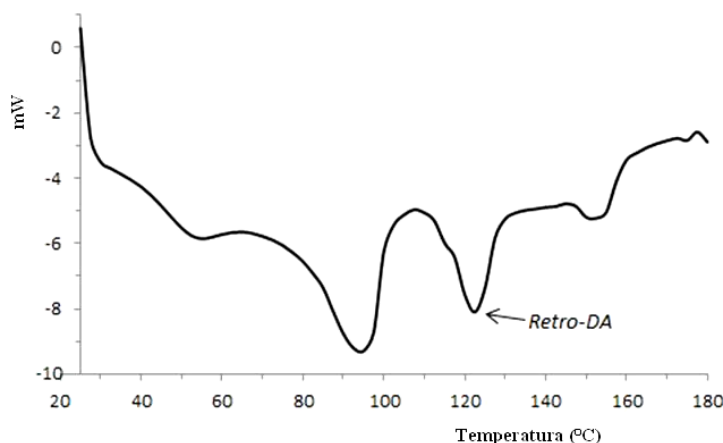


Figura 3.75 Analisi DSC dell'adesivo termosensibile ottenuto da una miscela dei due epossidi funzionalizzati.

Anche in questo caso, una analisi DSC ripetuta sullo stesso campione, a partire da una miscela dei due epossidi funzionalizzati in presenza di bismaleimmide, conferma la ripetibilità dei processi termici (Figura 3.76).

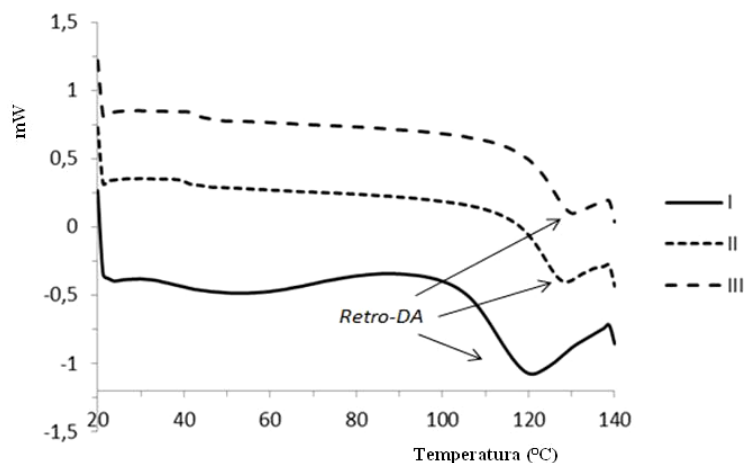


Figura 3.76 Analisi DSC effettuata su un campione dei due epossidi funzionalizzati e bismaleimmide, sottoposti a tre cicli di riscaldamenti successivi.

3.4.2.2 ANALISI DINAMOMECCANICA-TERMICA (DMA)

L'analisi DMA effettuata sul nostro campione (Figura 3.77) conferma i risultati ottenuti dalla DSC.

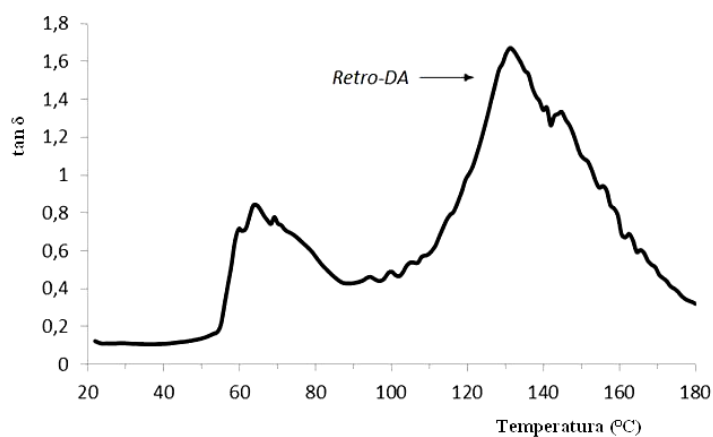


Figura 3.77 Analisi DMA effettuata sull'adesivo termosensibile.

La curva $\tan \delta$, al variare della temperatura, mostra un picco massimo a 130 °C, associabile alla reazione di *retro-DA*.

Il nuovo adesivo sintetizzato risulta meccanicamente meno fragile e più flessibile del precedente. Aggiungendo alla formulazione alcool benzilico come plastificante, è stato ottenuto un ulteriore miglioramento delle proprietà meccaniche dell'adesivo.

3.4.2.3 ANALISI MECCANICA

Sono state infine effettuate delle prove meccaniche atte a verificare la proprietà adesiva del materiale. È stato seguito lo standard ASTM D1002-10, realizzando dei provini formati da una deposizione di adesivo tra le estremità di due lamierini di alluminio. I provini sono stati poi sottoposti a un ciclo termico di 2 h a 70 °C, e successivamente a una prova di trazione al dinamometro, alla velocità di 1,3 mm min⁻¹. La curva sforzo-deformazione ottenuta è illustrata in Figura 3.78.

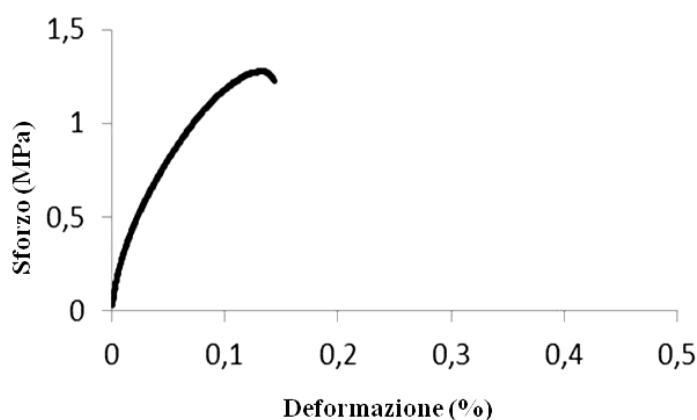


Figura 3.78 Curva sforzo-deformazione dell'adesivo termosensibile.

Dal grafico è possibile osservare che lo sforzo massimo misurato per l'adesivo è di 1,3 MPa. È un valore basso se paragonato a quelli ottenuti da adesivi commerciali. Infatti, per la stessa tipologia di prova, essi presentano un valore di sforzo massimo dell'ordine delle decine di MPa, variabile a seconda del tipo di trattamento superficiale eseguito sul substrato. Nel nostro caso, è risultato che la rottura del provino avviene per distacco del materiale dal substrato. Obiettivo futuro sarà quello di migliorare l'adesione al substrato, ad esempio attraverso una silanizzazione della superficie metallica. In questo modo, la risposta del materiale a tale test potrà essere notevolmente migliorata.

CAP. 4 CONCLUSIONI

Lo sviluppo di nuovi materiali *smart* è stato l'obiettivo principale di questo lavoro di tesi. Nuovi adesivi e *coatings*, capaci di rispondere a uno stimolo esterno, sono stati sintetizzati, caratterizzati e valutati al fine di trasformare materiali convenzionali in materiali intelligenti. Sono stati così ottenuti materiali che, sottoposti a uno stimolo meccanico o termico, sono in grado di innescare un meccanismo di risposta cromatico o non cromatico, ed eventualmente attivare un processo di riparazione inseguito a un evento di stress meccanico.

I materiali di rivestimento ottenuti sono composti basati su matrici epossidiche con l'inserimento di microcapsule, contenenti IPDI o isocianato-silano. Si tratta di materiali innovativi, per i quali è stata riscontrata una effettiva capacità di autoriparazione e quindi di protezione da processi corrosivi, se depositi su strutture metalliche. L'uso di isocianati microincapsulati, nella manifattura dei *coatings*, rappresenta un valore aggiunto in quanto tali materiali rispondono, senza ausilio di catalizzatori, additivi o attivatori, a processi di degradazione, salvaguardando e prolungando la vita operativa dei materiali. Ulteriore sviluppo in questo settore è legato all'ottimizzazione del processo di incapsulazione di isocianati per l'ottenimento di materiali sempre più omogenei, nonché la possibilità di incapsulare agenti più reattivi quali toluendiisocianato (TDI) o esametilendiisocianato (HDI).

Per gli adesivi, sono state messe a punto due tipologie di sistema *smart*: uno rispondente a stimoli meccanici, attraverso l'introduzione di sensori, e l'altro rispondente a stimoli termici, mediante una funzionalizzazione chimica. Entrambi i sistemi sono basati sull'utilizzo di un adesivo a base epossidica, scelto per giunzioni metallo-composito. L'inserimento di sensori, quali le microcapsule, in una matrice adesiva è stato l'ostacolo maggiore alla realizzazione del nuovo materiale. L'adesivo finale ha mostrato un comportamento a frattura inferiore a quello del corrispondente adesivo commerciale convenzionale. Preliminari esperimenti sulla capacità di *healing* sottolineano la necessità di ulteriori studi di meccanica della frattura per una valutazione più completa e precisa dei fenomeni in gioco.

L'adesivo rispondente a stimoli termici è stato progettato sfruttando la reazione ciclica di Diels-Alder tra sistemi multi-furanici e una bismaleimmide. Sono stati sintetizzati *networks* polimerici con un elevato numero di legami termici reversibili, in grado di effettuare cicli di riparazione multipli. La giunzione dei nuovi adesivi termosensibili su superficie metalliche sarà migliorata mediante trattamenti superficiali, alla luce degli iniziali test di adesione, che

danno indicazioni positive per eventuali applicazioni in strutture ibride. Parallelamente saranno valutati la capacità di riparare l'adesivo, con trattamenti termici, e il ripristino delle proprietà originali dell'adesivo mediante test meccanici.

La possibilità di avere materiali, che si riparano da soli, senza l'intervento umano, è una soluzione affascinante e un traguardo di alto valore tecnologico. Ugualmente, l'indicazione e l'individuazione di un danno, in un materiale ad elevato impatto economico, rappresenta una evoluzione significativa nell'ambito dei sistemi di controllo non distruttivi (CND) nel settore ingegneristico. Con tale intento è stato sviluppato un sistema che permette di visualizzare una cricca con una semplice variazione di colore, via reazione fotochimica di un cromoforo. La metodologia messa a punto è applicabile, in linea teorica, a qualsiasi tipo di materiale e estendibile a differenti cromofori. Quindi ci proponiamo in futuro di applicare tale sistema a rivestimenti termoindurenti, anche non trasparenti o colorati e scuri, e di realizzare materiali in cui sia possibile la visualizzazione cromatica di un danno affiancata alla sua riparazione.

RINGRAZIAMENTI

Durante questo anno passato in laboratorio ho avuto modo di acquisire importanti conoscenze scientifiche. Ringrazio il Prof. Stefano Turri e la Prof.ssa Marinella Levi per avermi dato l'opportunità di sviluppare un interessante ed innovativo progetto scientifico. Ringrazio la Dott.ssa Barbara Di Credico per avermi seguito, consigliato e sostenuto durante tutto il lavoro di tesi.

Un particolare ringraziamento a Gigliola Clerici per le analisi svolte in questo lungo anno e per avermi gentilmente ospitato nel suo ufficio durante la stesura di questo elaborato.

Ringrazio tutti i ragazzi e ragazze del gruppo ChIP Lab con i quali ho condiviso le lunghe giornate di laboratorio. Grazie per i preziosi consigli che ognuno di voi è riuscito a darmi. In particolare ringrazio Gianmarco Griffini, Andrea Cellini e Francesca Ostuzzi per l'aiuto fornitomi.

Grazie al prof. Francesco Briatico per il suo prezioso aiuto e disponibilità, e all'Ing. Andrea Mendogni per avermi aiutato durante tutto il lavoro sperimentale e nella stesura finale dell'elaborato.

Un ringraziamento a Dario Picononi per le analisi SEM, alla ditta Franchi&Kim SpA, alla Bayer SpA e alla ditta Benasedo SpA per averci gentilmente fornito i prodotti necessari.

Durante tutti questi anni di università sono state tante le persone che mi sono state vicine e che vorrei ringraziare. In queste poche righe non c'è però abbastanza spazio per descrivere quanto ognuna di loro sia stata fondamentale. Ringrazio voi, Fede, Marika e Fabri per avermi sostenuto anche nei momenti più difficili e per essere sempre presenti con i vostri utili consigli. Un immenso grazie a Dape e Peggy con i quali ho condiviso, e spero di condividere in futuro, i momenti più belli della mia vita.

Un ringraziamento speciale e fatto con il cuore è per te Debora. Ogni giorno che passa diventi sempre più importante. Grazie di essere come sei e per rendere unico e speciale ogni momento passato insieme.

In ultimi ringrazio i miei genitori Michela e Fulvio, e mia sorella Eleonora. Grazie per aver sempre creduto in me e avermi sostenuto in questi 27 anni. Spero di avervi reso orgogliosi di me, come io sono orgoglioso di avere voi tre al mio fianco.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

-
- ¹ Gandhi, M. V.; Thompson, B. S. Smart Materials and Structures. *Chapman & Hall*, London, UK, **1992**.
 - ² Goddard, N. D. R.; Kemp, R. M. J.; Lane, R. An overview of smart technology. *Packaging technology and science*, **1997**, 10, 129-143.
 - ³ Xanthos, M.; Zunino III, J. L.; Young, M-Y.; Patel, S. H.; Feng, W. Smart polymeric coatings - recent advances. *Advances in polymer technology*, **2007**, 26, 1-13.
 - ⁴ Bucknall, C.; Drinkwater, I.; Smith, G. Hot plate welding of plastics: factors affecting weld strength. *Polymer engineering science*, **1980**, 20, 432-440.
 - ⁵ Liu, D.; Lee, C.; Lu, X. Reparability of impact-induced damage in SMC composites. *Journal of composite materials*, **1993**, 27, 1257-1271.
 - ⁶ Murphy, E. B.; Wudl, F.; The world of smathealable materials. *Progress in polymer science*, **2010**, 35, 223-251.
 - ⁷ Kalista, S. J.; Ward, T. C.; Oyetunji, Z. Self-healing of poly(ethylene-comethacrylic acid) copolymers following projectile puncture. *Mech Adv Mater Struct*, **2007**, 14, 391-397.
 - ⁸ Motoku, M.; Vaidya, U.; Janowski, G. Parametric studies on self-repairing approaches for resin infused composite subjected to low velocity impact. *Smart Materials Structure*, **1999**, 8, 623-638.
 - ⁹ Bleay, S.; Loader, C.; Hawyes, V.; Humberstone, L.; Curtis, P. A smart repair system for polymer matrix composites. *Composites Part A*, **2001**, 32, 1767-1776.
 - ¹⁰ Toohey, K.; Sottos, N.; Lewis, J.; Moore, J.; White, S. Self-healing materials with microvascular networks. *Nature Materials*, **2007**, 6, 581-585.
 - ¹¹ Williams, H.; Trask, R.; Bond, I. Self-healing composite sandwich structures. *Smart Materials and Structures*, **2007**, 16, 1198-1207.
 - ¹² Sijbesma, R.; Bejer, F.; Brunsveld, L; Folmer, B.; Hirschberg, J.; Lange, R. Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding. *Science*, **1997**, 278, 1601-1604.
 - ¹³ Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulie-Ziakovic, C.; Leibler, L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*, **2008**, 451, 977-980.
 - ¹⁴ Rowan, S.; Beck, J.; Ineman, J. Metal/ligand-induced formation of metal-supramolecular polymers. *Macromolecules*, **2005**, 38, 5060-5068.
 - ¹⁵ Nesterova, T.; Dam-Johansen, K.; Pedersen, L. T.; Kiil, S. Microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings: Capsule size, coating formulation, and exposure testing. *Progress in organic coatings*, **2012**, 75, 309-318.
 - ¹⁶ Esser-Kahn, A.; Odom, S.; Sottos, N.; White, S.; Moore, J. Triggered release from polymer capsules. *Macromolecules*, **2011**, 44, 5539-5553.
 - ¹⁷ McCormick, P.; Stewart, M.; Lewis, G.; Dujovny, M.; Ausman, J. Intracerebral penetration of infrared light. *Technical note. Neurosurgery*, **1992**, 76, 315-318.
 - ¹⁸ Methods compositions and devices utilizing stinging cells/capsules for delivering a therapeutic or a cosmetic agent into a tissue. U.S. Patent 7,338,665, **2008**.
 - ¹⁹ Friedman, S.; Mualem, Y. Diffusion of fertilizers from controlled release sources uniformly distributed in soil. *Nutrient cycling in agroecosystem*, **1994**, 39, 19-30.

-
- ²⁰ Drake, C. Controlled delivery agricultural capsule and method of making. U.S Patent 4,793,474, **1998**.
- ²¹ Spanoudakis, J.; Young, R. Crack propagation in a glass particle-filled epoxy resin. *Journal of Material Science*, **1984**, 19, 487-496.
- ²² Yow, H.; Routh, A. Formation of liquid core-polymer shell microcapsules. *Soft Matter*, **2006**, 2, 940-949.
- ²³ Binks, B. Modern aspects of emulsion science. *Royal Society of chemistry*, London, **1998**.
- ²⁴ Brown, E.; Kessler, M.; Sottos, N.; White, S. In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene. *Journal of Microencapsulation*, **2003**, 20, 719-30.
- ²⁵ Jun-Feng Su; Li-Xin Wang; Li Ren; Zhen Huang; Xian-Wen Meng Preparation and characterization of polyurethane microcapsules containing *n*-octadecane with styrene-maleic anhydride as a surfactant by interfacial polycondensation. *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 102, 4996–5006.
- ²⁶ G Li, Y Q Feng, X G Li, P Gao, J Wang, J Y Xie Preparation and characterization of polyurea microcapsules containing colored electrophoretic responsive fluid, *Journal of Material Science*, **2007**, 42, 4838-4844.
- ²⁷ Caruso, M. M.; Blaiszik, B. J.; Jin, H.; Schelkopf, S. R.; Stradley, D. S.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Moore, J. S. Robust, double-walled microcapsules for self-healing polymeric materials. *Applied materials & interfaces*, **2010**, 2, 1195-1199.
- ²⁸ Boura, H. S.; Peikari, M.; Ashrafi, A. ; Samadzadeh, M. Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings - Micro and nano sized capsules containing linseed oil. *Progress in Organic Coatings*, **2012**, 75, 4, 292-300.
- ²⁹ Di Credico, B.; Levi, M.; Turri, S. An efficient method for the output of new self-repairing materials through a reactive isocyanate encapsulation. *European Polymer Journal*, **2013**, accepted, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.02.006.
- ³⁰ Keller, M.; Sottos, N. Mechanical properties of microcapsules used in a self-healing polymer. *Experimental Mechanics*, **2006**, 46, 725-733.
- ³¹ Blaiszik, B.J.; Caruso, M.; McIlory, D.A.; Moore, J.; White, S.; Sottos, N. Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials. *Polymer*, **2009**, 50, 990-997.
- ³² White, S.; Sottos, N.; Geubelle, P.; Moore, J.; Kessler, M.; Sriram, S. Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, **2001**, 409, 794-797.
- ³³ Yuan, Y.; Rong, M.; Zhang, M.; Chen, J.; Yang, G.; Li, X. Self-healing polymeric materials using epoxy/mercaptan as the healant. *Macromolecules*, **2008**, 110, 5197-202.
- ³⁴ Caruso, M.; Delafuente, D.; Ho, V.; Sottos, N.; Moore, J.; White, S. Solvent-promoted self-healing epoxy materials. *Macromolecules*, **2007**, 40, 8830-8832.
- ³⁵ Suryanarayana, C.; Chowdoji, R.; Kumar, D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. *Progress in organic coatings*, **2008**, 63, 72-78.
- ³⁶ Jadhav, R. S.; Hundiwale, D. G.; Mahulikar, P. P. Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde microcapsules containing linseed oil and its use in epoxy for self-healing and anticorrosive coating. *Journal of applied polymer science*, **2011**, 119, 2911-2916.
- ³⁷ Kumar, A.; Stephenson, L. D.; Murray, J. N. Self-healing coatings for steel. *Progress in Organic Coatings*, **2006**, 55, 244-253.
- ³⁸ Ahmad, Z. Principles of corrosion engineering and corrosion control. *Elsevier*, **2006**.
- ³⁹ Cho, S.H.; Anderson, H. M.; White, S.R.; Sottos, N.R.; Brain, P.V. Polydimethylsiloxane-Based Self-Healing Materials. *Advances Materials*, **2006**, 18, 997-1000.

-
- ⁴⁰ Yang, J.; Keller, M. W.; Moore, J. S.; White, S. R.; Sottos, N. R.; Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers. *Macromolecules*, **2008**, 41, 9650-9655.
- ⁴¹ Huang, M.; Yang, J. Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings. *J Mater Chem.*, **2011**, 21, 11123-11130.
- ⁴² Keledi, G.; Hari, J.; Pukánszky, B.; Polymer nanocomposites: structure, interaction, and functionality. *Nanoscale*, **2012**, 6(6), 1919-1938.
- ⁴³ Sun, G.; Zhang, Z. Mechanical strength of microcapsules made of different wall materials. *International Journal of Pharmaceutics*, **2002**, 242, 307-311.
- ⁴⁴ Sun, G.; Zhang, Z. Mechanical properties of melamine-formaldehyde microcapsules. *Journal of Microencapsulation*, **2001**, 18, 593-602
- ⁴⁵ Mercadè-Prieto, R.; Nguyen, B.; Allen, R.; York, D.; Preece, J.; Goodwin, T.; Zhang, Z. Determination of the elastic properties of single microcapsules using micromanipulation and finite element modeling. *Chemical Engineering Science*, **2011**, 66, 2042-2049
- ⁴⁶ Urban, W.; Liu, F.; Ramachendran, D. Self-repairable copolymers that change color. *RCS Adv.*, **2012**, 2, 135-143.
- ⁴⁷ Davis, D. A.; Hamilton, A.; Yang, J.; Cremar, L. D.; Van Gough, D.; Potisek, S. L.; Ong, M. T.; Braun, P. V.; Martínez, T. J.; White, S. R.; Moore, J. S.; Sottos, N. R. Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials. *Nature*, **2009**, 459, 68-72.
- ⁴⁸ Odom, S.A.; Jackson, A.C.; Prokup, A.M.; Chayanupatkul, S.; Sottos, N.R.; White, S.R.; Moore, J.S. Visual indication of mechanical damage using core-shell microcapsules. *Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 4547-4551.
- ⁴⁹ Cordier P, Tournilhac F, Soulie-Ziakovic C, Leibler L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature*, **2008**, 451, 977-80.
- ⁵⁰ Diels, O.; Alder, K.; Syntheses in the hydroaromatic series. I. Addition of "diene" hydrocarbons. *Liebigs Ann Chem*, **1928**, 460, 98-122.
- ⁵¹ McElhanon, J. R.; Russick, E. M.; Wheeler, D. R.; Loy, D. A.; Aubert, J. H. Removable foams based on an epoxy resin incorporating reversible Diels-Alder adducts. *J Appl Polym Sci* **2002**, 85, 1496-502.
- ⁵² Chen, X; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S.R.; Sheran, K.; Wudl, F. A thermally remendable cross-linked polymeric material. *Science*, **2002**, 295, 1698-702
- ⁵³ Plaisted, T. A.; Nemat-Nasser, S. Quantitative evaluation of fracture, healing and re-healing of a reversibly cross-linked polymer. *Acta Mater.*, **2007**, 55, 5684-96.
- ⁵⁴ Tian, Q.; Yuan, Y. C.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. A thermally remendable epoxy resin. *J Mater Chem*, **2009**, 19, 1289-96.
- ⁵⁵ Park, J.S.; Darlington, T.; Starr, A. F.; Takahashi, Riendeau, J.; Hahn, H. T. Multiple healing effect of thermally activated self-healing composites based on Diels-Alder reaction. *Composites Science and Technology*, **2010**, 70, 2154-2159.
- ⁵⁶ Gouveia de Souza, A.; Oliveira Santos, J. C.; Conceição, M. M.; Dantas Silva, M. C.; Prasad, S. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **2004**, 21, 2, 265-273.
- ⁵⁷ ISO 25217:2009(E)
- ⁵⁸ Blackman, B. R. K.; Kinloch, A. J.; Paraschi, M. The determination of the mode II adhesive fracture resistance, G_{IIC} , of structural adhesive joints: an effective crack length approach. *Engineering Fracture Mechanics*, **2005**, 72, 877-897.
- ⁵⁹ ASTM D1002-10

-
- ⁶⁰ Palma L. Studio di materiali autoriparanti mediante microincapsulazione. **2011**.
- ⁶¹ Allen, G.; Bevington, J. Comprehensive polymer science. Ed. *Pergamon*, **1989**, 1, 875.
- ⁶² Wu, D. Y.; Meure, S.; Solomon, D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. *Progress in Polymer Science*, **2008**, 33, 5, 479-522.
- ⁶³ Xia, Z.; Hutchinson, J. W. Mode II Fracture Toughness of a Brittle Adhesive Layer. *Int. J. Solids Structures*, **1994**, 31, 8, 1133-1148.