



*Ministero
dell'Università
e della Ricerca*



*Università degli studi
di Palermo*

DICGIM

*Dipartimento di Ingegneria
Chimica, Gestionale,
Informatica, Meccanica*

Resine epossidiche: studio delle proprietà microscopiche mediante NMR in stato solido

PhD Thesis of Alberto Spinella

*Dottorato di Ricerca in
“Ingegneria Chimica e dei Materiali”*

Settore Scientifico Disciplinare: CHIM 07

Tutor

Prof. Giuseppe Spadaro

Co-Tutor

Prof. Eugenio Caponetti

Coordinatore del Dottorato

Prof. Giuseppe Spadaro

2009-2011

INDICE

PRESENTAZIONE	1
1. LE RESINE EPOSSIDICHE	4
1.1. Classificazione delle resine epossidiche	4
1.2. Agenti di cura	6
1.3. Proprietà delle resine epossidiche e loro applicazioni in campo industriale	14
1.4. Scopo della tesi	16
1.5. Bibliografia	17
2. L’NMR A STATO SOLIDO	20
2.1 Basi delle spettroscopia NMR	20
2.1.1 <i>Il chemical shift</i>	23
2.2 Interazioni degli spin nucleari nei solidi	26
2.2.1 <i>L’anisotropia di chemical shift</i>	26
2.2.2 <i>L’interazione dipolare</i>	30
2.2.3 <i>L’interazione quadrupolare</i>	33
2.3. Tecniche di acquisizione per l’alta risoluzione nei solidi	34
2.3.1 <i>La rotazione all’angolo magico (MAS)</i>	34
2.3.2 <i>Il disaccoppiamento dipolare (DD)</i>	37
2.3.3 <i>La cross-polarizzazione (CP)</i>	37
2.4. I tempi di rilassamento ed il loro uso nell’NMR in stato solido	39
2.4.1 <i>Il tempo di rilassamento spin-reticolo T_1</i>	39
2.4.2 <i>Il tempo di rilassamento spin-spin T_2</i>	39
2.4.3 <i>Il tempo di cross-polarizzazione T_{CH}</i>	40
2.4.4 <i>Il tempo di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante $T_{1\rho}$</i>	42
2.5. Tempi di rilassamento e dinamica (T_1, T_2 e $T_{1\rho}$)	42
2.6. Spin diffusion	45

2.7. Bibliografia	47
3. PARTE SPERIMENTALE	49
3.1. Materiali e metodi di sintesi	49
3.2. Esperimenti NMR in stato solido	52
4. ANALISI DEI DATI E DISCUSSIONE	67
4.1. Caratterizzazione dei sistemi DGEBA+DDS, DGEBA+HHPA, TGDDM+DDS, TGDDM+HHPA in funzione del tempo di curing termico	67
<i>4.1.1. DGEBA+DDS</i>	67
<i>4.1.2 DGEBA+HHPA</i>	80
<i>4.1.3 TGDDM+DDS</i>	91
<i>4.1.4 TGDDM+HHPA</i>	102
4.2. Caratterizzazione dei sistemi DGEBA+DDS e DGEBA+DDS +PES in funzione del tempo di invecchiamento idrotermico	113
<i>4.2.1. DGEBA+DDS e DGEBA+DDS +PES</i>	113
4.3. Caratterizzazione del sistema DGEBF in funzione delle condizioni di curing per irraggiamento	122
<i>4.3.1. DGEBF</i>	122
4.4. Confronto fra le proprietà macroscopiche e le proprietà microscopiche	128
4.5. Bibliografia	132
CONCLUSIONI	134

PRESENTAZIONE

Le resine epossidiche giocano un ruolo importante come materiali di largo consumo, a basso costo e come materiali altamente tecnologici che possono essere progettati e realizzati per moltissime applicazioni.

Da sempre le resine epossidiche sono state caratterizzate a livello macroscopico utilizzando tecniche quali l'analisi termica dinamico meccanica (DMTA) e la calorimetria a scansione differenziale (DSC). Non di secondaria importanza inoltre è la loro caratterizzazione microscopica con tecniche spettroscopiche quali FT-IR ed NMR.

Lo scopo di questa tesi è quello di investigare alcune resine epossidiche modello dal punto di vista microscopico utilizzando la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) in stato solido. Tale tecnica è stata utilizzata in quanto i materiali a base di resine epossidiche, avendo strutture altamente reticolate, sono insolubili nei solventi organici e ciò non permette il loro studio in soluzione. Inoltre, poiché la maggior parte dei polimeri viene utilizzata come solido, lo studio delle loro proprietà allo stato solido è di fondamentale importanza. L'NMR in stato solido è attualmente fra le tecniche più potenti e versatili per lo studio strutturale dei polimeri. Tale tecnica è particolarmente adatta per indagini strutturali e dinamiche di sistemi che mostrano elevato grado di complessità. Le potenzialità della tecnica NMR derivano dalla possibilità di osservare nuclei di elementi diversi dello stesso sistema, spesso portando informazioni complementari e dalla possibilità di determinare una serie di parametri nucleari collegati alla struttura ed alla dinamica del sistema. Tra questi è opportuno citare i seguenti:

a) Il chemical shift isotropo che permette di ottenere informazioni sull'intorno chimico di un nucleo specifico e di distinguere ambienti chimici e fisici diversi a livello molecolare.

b) I tempi di rilassamento, sensibili ai processi dinamici in diversi intervalli di frequenze caratteristiche, che rivelano la presenza di diversi tipi di processi dinamici.

c) La spin diffusion, che consente di ottenere informazioni sulla presenza e sul grado di miscelazione di fasi chimicamente o fisicamente distinguibili su una scala di lunghezza difficilmente ottenibile anche utilizzando avanzate tecniche microscopiche.

Come già detto in precedenza, scopo del presente lavoro è lo studio della struttura molecolare di sistemi modello a base di resine epossidiche aventi diverse funzionalità chimiche e diversi gradi e densità di reticolazione.

A questo scopo sono stati scelti sistemi a base di DGEBA, DGEBF e TGDDM. Il DGEBA ed il DGEBF sono monomeri epossidici bifunzionali ed il TGDDM è un monomero tetrafunzionale. Il DGEBA ed il TGDDM sono stati curati termicamente, mentre il DGEBF è stato curato mediante radiazioni ionizzanti.

Nel caso della cura termica sono stati usati come agenti di cura una ammina, (DDS) ed una anidride (HHPA) e sono stati effettuati processi di cura a diversi tempi di reazione.

La resina epossidica DGEBA+DDS è stata studiata inoltre in funzione del tempo di invecchiamento idrotermico in presenza ed in assenza del tenacizzante PES.

L'utilizzo di monomeri epossidici a diversa funzionalità e di due diversi agenti di cura ha permesso di ottenere sistemi aventi struttura chimica e densità di reticolazione significativamente diversa. Inoltre i tempi di cura differenti hanno permesso di regolare il grado e la densità di reticolazione all'interno dei diversi sistemi scelti.

La cura con radiazioni ionizzanti è stata effettuata allo scopo di ottenere un nuovo sistema avente struttura, e conseguentemente proprietà, significativamente diversi dai sistemi curati termicamente. Ciò è dovuto sia alla diversa composizione chimica del sistema reagente sia al fatto che il processo di cura avviene a temperatura moderata. L'interesse verso quest'ultima tipologia di sistemi è duplice: da un lato permette di completare lo studio delle correlazioni proprietà struttura con sistemi modello, dall'altro fornisce informazioni su materiali ottenuti con un processo (cura con radiazioni) che è presentato come alternativa al tradizionali processo di cura termica.

Inoltre è stato studiato un sistema costituito da DGEBA curato termicamente con DDS in presenza di PES in funzione del tempo di invecchiamento idrotermico. L'interesse verso quest'ultimo sistema è dovuto al fatto che i materiali polimerici termoplastici come il PES vengono abitualmente usati in miscela con le resine epossidiche per aumentarne la tenacità.

Per monitorare il grado di reticolazione delle resine e correlarlo al tempo di curing ed alla formulazione del sistema, oltre all'acquisizione degli spettri NMR del ^{13}C in stato solido, sono stati condotti esperimenti di dinamica di cross polarizzazione.

Infine sono stati effettuate su tutti i campioni indagini rilassometriche mediante l'analisi dei tempi di rilassamento spin-reticolo T_1 e $T_{1\rho}$ e del tempo di cross polarizzazione T_{CH} . I dati ottenuti hanno consentito di monitorare l'uniformità della densità di reticolazione e la rigidità dei materiali in funzione delle condizioni di cura.

Lo studio del sistema DGEBA+DDS con e senza PES in seguito ad invecchiamento idrotermico è stato effettuato monitorando il fenomeno della spin diffusion. Tale studio è stato effettuato per rilevare eventuali discontinuità nella struttura dei copolimeri causate dall'invecchiamento sia nell'intervallo di poche decine di nm che in quello di poche decine di Å.

Per quanto riguarda il DGEBF, sono stati studiati, mediante l'acquisizione dei tempi di rilassamento spin-reticolo, gli effetti di due diverse condizioni di irraggiamento sulla rigidità e sulla densità di reticolazione della sua struttura.

Alcuni risultati sono stati infine confrontati con quelli ottenuti dalla calorimetria a scansione differenziale (DSC) e dall'analisi termica dinamico meccanica (DMTA). Ciò è stato fatto per ottenere una correlazione fra le proprietà microscopiche e le proprietà macroscopiche dei materiali oggetto di questa tesi.

1. LE RESINE EPOSSIDICHE

1.1 Classificazione delle resine epossidiche

Le resine epossidiche sono composti che posseggono uno o più gruppi ossiranici. Tali gruppi funzionali sono caratterizzati da una elevata tensione d'anello e di conseguenza reagiscono facilmente con agenti nucleofili.

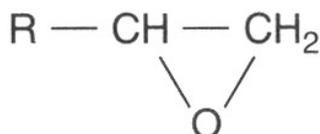


Fig. 1. Struttura chimica del gruppo funzionale epossidico o ossiranico.

Tali materiali sono di estremo interesse tecnologico fin dai primi anni '40 allorquando furono sintetizzati e brevettati da P. Castan [1] in Svizzera ed indipendentemente da S. Greenlee [2] negli Stati Uniti.

Le prime resine epossidiche furono prodotte dalla reazione del bisfenolo A con l'epicloridrina. Tale reazione costituisce ancor oggi il metodo più diffuso per la loro produzione.

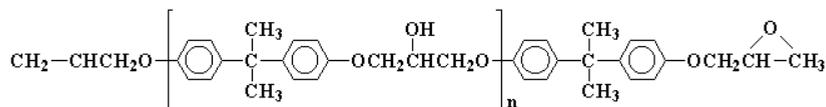


Fig. 2. Struttura chimica del diglicidiletere del bisfenolo A.

Sebbene a tutt'oggi il bisfenolo A sia il precursore più utilizzato nella preparazione delle resine epossidiche, esistono tuttavia parecchi composti con funzionalità ossidriliche che vengono utilizzati nella reazione con l'epicloridrina. importanti Alcuni esempi di tali precursori sono riportati in figura 3.

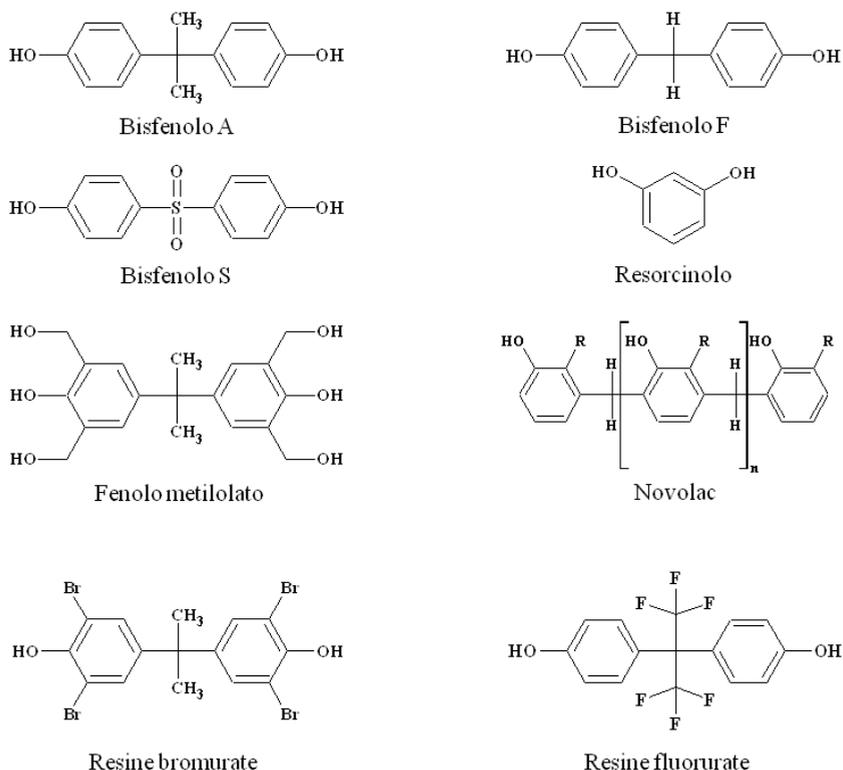


Fig. 3. Precursori utilizzati per la sintesi di resine epossidiche

I composti ossidrilati non sono i soli precursori delle resine epossidiche nella reazione con l'epicloridrina ma possono essere impiegate anche altre classi di composti come ad esempio le ammine. In particolare il 4,4' diamminodifenil-metano possiede proprietà molto interessanti ed oggi è molto usato nell'industria [3, 4, 5]. Le eccellenti proprietà di questa resina sono dovute alla elevata funzionalizzazione che produce, una volta curato, strutture densamente reticolate con elevato grado di cross-link. La struttura di questa resina è riportata in figura 4.

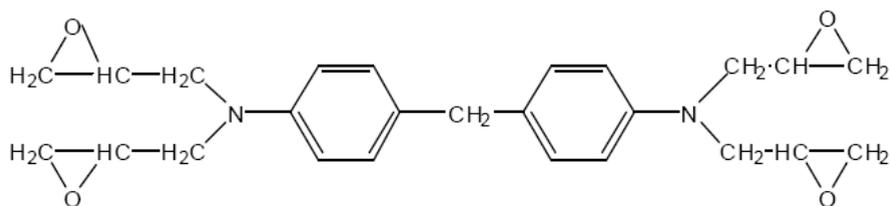


Fig. 4. Struttura chimica del Tetraglicidil-diamminodifnilmetano (TGDDM).

1.2 Agenti di cura

Le resine epossidiche sono utilizzate per ottenere materiali strutturali (termoindurenti) insolubili ed infusibili con strutture tridimensionali altamente reticolate mediante opportuni processi di cura. Tali processi prevedono la reazione del monomero epossidico con un agente reticolante, detto indurente o agente di cura. L'agente di cura influenza la viscosità, la reattività della miscela e il tipo di legami che si formano e consente di ottenere strutture con elevati gradi di reticolazione. Le resine epossidiche contengono due gruppi funzionali chimicamente reattivi: epossidi e idrossidi. Le reazioni di reticolazione coinvolgono sia i gruppi epossidici sia i gruppi idrossilici secondari e generalmente prevedono la reazione del gruppo epossido con agenti di cura come ammine alifatiche o aromatiche, anidridi, acidi carbossilici e poliammido-ammine.

Gli agenti di cura possono essere distinti in catalizzatori ed induritori. Un agente di cura che opera come catalizzatore si comporta come iniziatore della reazione di omopolimerizzazione della resina epossidica o come accelerante in presenza di un altro agente induritore (reticolante), mentre l'induritore agisce come un comonomero nel processo di reticolazione. Gli agenti di reticolazione che si comportano come catalizzatori sono un gruppo di composti che promuovono sia le reazioni di apertura d'anello dei gruppi epossidici sia la reazione di reticolazione. La maggior parte degli epossidi vengono reticolati attraverso un meccanismo di apertura d'anello con un iniziatore anionico, che avviene in presenza di un nucleofilo. Gli induritori per le resine epossidiche sono composti con atomi di idrogeno attivi come le ammine primarie e secondarie, fenoli, tioli e acidi carbossilici. I catalizzatori dei processi di 'cura' sono, invece, acidi e basi di Lewis.

La presenza di altri gruppi funzionali nella resina epossidica può influenzare il processo di reticolazione. Gruppi elettron-attrattori vicini all'anello epossidico aumentano la reattività della resina per i reagenti nucleofili, mentre per quelli elettrofili si ha una diminuzione della velocità di reticolazione [6, 7, 8].

I più utilizzati tipi di agenti di cura sono le ammine alifatiche, le ammine aromatiche, gli acidi e le anidridi.

Le ammine primarie, avendo due atomi di idrogeno attivi, possono reagire con due gruppi epossidici, mentre le ammine secondarie solamente con uno. Le ammine terziarie, invece, non avendo idrogeni attivi non sono in grado di reagire con il gruppo epossidico, ma possono agire come catalizzatori.

Uno schema della reazione fra un'ammina ed una resina epossidica è riportato in figura 5.

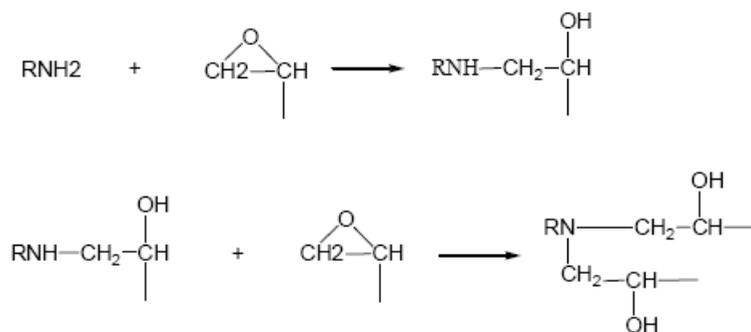
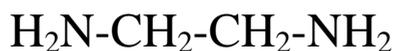
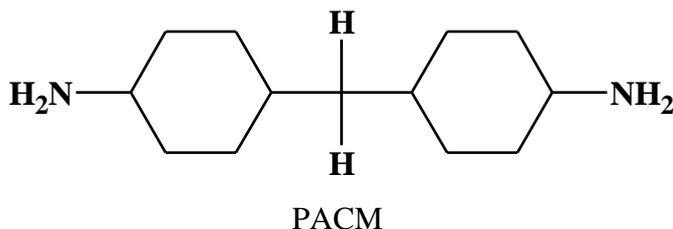


Fig. 5. Schema semplificato della reazione che avviene fra un'ammina primaria ed una resina epossidica.

Le ammine primarie reagiscono più velocemente di quelle secondarie [9]. La reazione del gruppo epossidico con un'ammina primaria inizialmente produce un alcol secondario e un'ammina secondaria, che a sua volta è in grado di reagire con un altro gruppo epossidico per dare un'ammina terziaria e due gruppi idrossilici secondari [10].

Se il monomero epossidico e l'ammina sono multifunzionali il prodotto risultante possiede un reticolo tridimensionale come mostrato in figura 6.



EDA



DETA

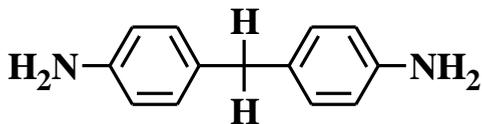


TETA

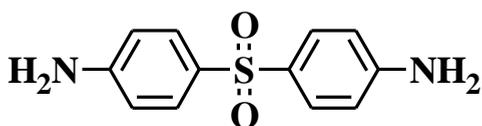
Fig. 8. Strutture delle principali ammine alifatiche utilizzate come agenti di cura.

Le etilendiammine grazie alla loro natura multifunzionale ed essendo stericamente non impedito sono molto reattive [1, 3-5, 14]. L'utilizzo di tali composti favorisce la formazione di strutture densamente reticolate. Le resine curate con queste molecole sono molto resistenti ai solventi ed hanno elevate proprietà meccaniche ma scarsa flessibilità. Questi agenti di cura sono poco viscosi e posseggono un'elevata tensione di vapore.

Le poliammine aromatiche sono una classe di agenti di cura molto importante per le resine epossidiche [15, 16]. Le strutture di due fra le più utilizzate di tali molecole sono riportate in figura 9.



DDM (4,4'-diamminodifenilmetano)



DDS (4,4'-diamminodifenilsulfone)

Fig. 9. Strutture chimiche di due importanti ammine aromatiche utilizzate come agenti di cura.

A causa della loro basicità inferiore rispetto alle ammine alifatiche queste molecole reagiscono lentamente con i gruppi epossidici. Per questo motivo esse sono utilizzate per reazioni di cura ad elevate temperature [17, 18].

Il DDM è una molecola scarsamente polare e ciò ne fa un eccellente agente di cura per applicazioni elettriche ed elettroniche. Infatti esso impartisce alla resina un'elevato isolamento elettrico ed elevate proprietà meccaniche [16].

Il DDS ha il principale vantaggio di fornire alla resina epossidica un'elevata stabilità termica ed è utilizzato per applicazioni in materiali resistenti alle alte temperature e per applicazioni militari, aerospaziali ed automobilistiche. [4, 14, 19, 20].

Le resine curate con tali agenti di cura hanno un'elevatissima stabilità sia chimica che termica grazie ai loro elevati valori di temperatura di transizione vetrosa. Per questi motivi questi agenti di cura vengono preferiti quando i prodotti finali devono sottostare a condizioni di utilizzo drastiche.

Un'altra classe di agenti di cura è costituita dagli acidi carbossilici e dalle loro anidridi. Essi reagiscono ad alta temperatura e richiedono lunghi tempi di reazione ma forniscono prodotti con ottima stabilità dimensionale, buon isolamento e proprietà ottiche. [4, 5, 21, 22, 23].

Il meccanismo di reticolazione di un polimero termoindurente poliester-epossido coinvolge la reazione dell'acido funzionalizzato con l'eossido seguita dall'esterificazione del gruppo idrossilico dell'eossido con l'acido (figura 10) [24 P.J. Madec, E. Marechal, Study of step-growth polymerizations using epoxy-carboxy reaction, 1. Study of the epoxy-carboxy reaction on models in solvents of low or medium dielectric constants, Makromol Chem, 1983, 184, 323]. La reazione è catalizzata da ammine o sali di fosfonio.

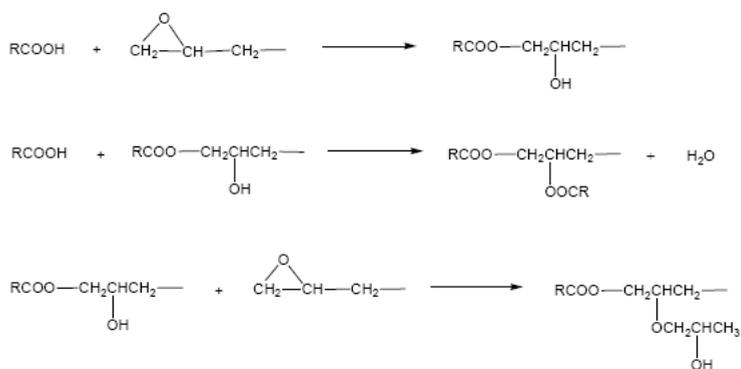


Fig. 10. Meccanismo di reticolazione di un polimero termoindurente poliester-epossido.

Il primo prodotto è un β-idrossipropil estere il quale reagisce con una seconda mole di acido carbossilico e forma un diestere. L'idrossiestere può inoltre dare una reazione di polimerizzazione attraverso la reazione del suo gruppo idrossilico secondario con un gruppo epossidico (figura 10).

Il meccanismo di reazione delle anidridi è complesso a causa della possibilità di molte reazioni competitive. La reazione non catalizzata delle resine epossidiche con anidridi acide procede lentamente al di sotto di 50°C e si possono verificare sia l'esterificazione che l'eterificazione. Il gruppo idrossilico dell'eossido reagisce con

l'anidride per dare un estere in grado di reagire con un altro gruppo epossidico formando un di-estere (figura 11).

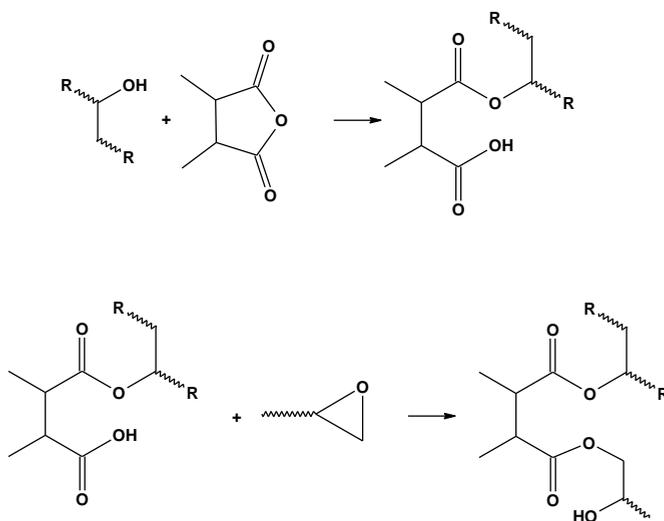


Fig. 11. Meccanismo di reticolazione delle anidridi

Una reazione competitiva è l'eterificazione dell'epossido con il gruppo idrossilico secondario, che si trova lungo la catena o con quello che si forma durante l'esterificazione, formando un β -idrossietere (figura 12).

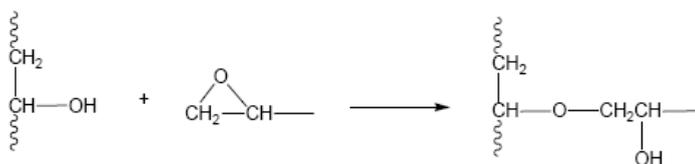


Fig. 12. Reazione competitiva nel curing delle resine epossidiche con anidridi: eterificazione dell'epossido con l'alcol secondario

Per catalizzare la reazione tra epossidi e anidridi viene utilizzata una base di Lewis, come un'ammina terziaria, derivati dell'imidazolo e mercaptani [25, 26]. Il meccanismo di reazione è costituito da uno stadio iniziale in cui il catalizzatore basico reagisce con l'anidride per formare un sale interno. Lo stadio di propagazione di reticolazione consiste nella reazione dell'anione carbossilato con il gruppo epossido per generare un alcossido. L'alcossido può reagire con un'altra anidride

dando origine ad un altro carbossilato che è in grado di continuare la reazione di propagazione della reticolazione reagendo con un altro epossido (figura 13).

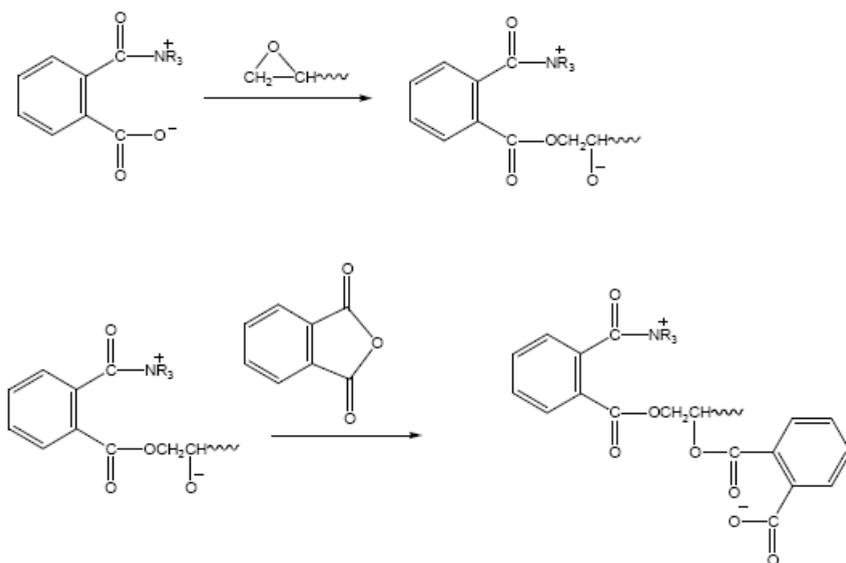


Fig. 13. Meccanismo della reazione fra un'anidride ed un'epossido catalizzata da un'ammina terziaria.

Il risultato finale è la formazione di un poliestere reticolato [27, 28, 29]. In pratica è stato osservato che le proprietà ottimali dei materiali reticolati si ottengono quando vengono utilizzate quantità stechiometriche degli equivalenti di gruppi epossidici e di anidride, in quanto con rapporti stechiometrici anidride/epossidi non corretti si possono generare materiali reticolati con scarse proprietà termomeccaniche e di adesione.

Le più importanti anidridi usate come agenti di cura sono l'anidride ftalica (PA) e le anidridi ciclo alifatiche. PA è la più economica ma, data la sua tendenza a sublimare, risulta essere poco maneggevole. Per questo motivo generalmente vengono impiegati i suoi omologhi idrogenati, l'anidride esaidroftalica (HHPA) e tetraidroftalica (THPA), che sono ampiamente utilizzati per applicazioni elettriche (figura 14) [3-5].

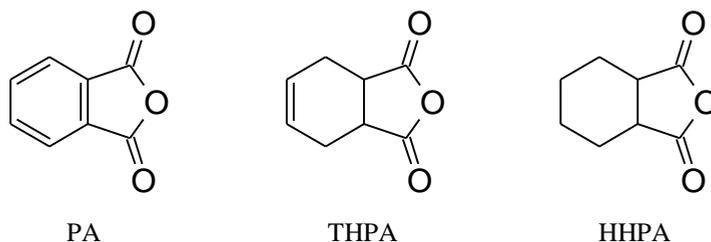


Fig. 14. Strutture chimiche delle anidridi tetraidroftalica (THPA), ftalica (PA) ed esaidroftalica (HHPA).

L'HHPA è un liquido bassobollente che non sublima e che forma miscele eutettiche poco viscosi con le resine epossidiche. THPA ha proprietà molto simili a quelle dell'HHPA

1.3 Proprietà delle resine epossidiche e loro impiego in campo industriale

Le resine epossidiche ed in generale le resine termoidurenti sono materiali fragili le cui proprietà meccaniche possono essere migliorate mediante l'inserimento di opportuni fillers. Tali materiali rinforzati hanno sostituito i materiali strutturali convenzionali, come legno ed acciaio in numerose applicazioni ingegneristiche

Il principale utilizzo delle resine epossidiche è nel campo dei rivestimenti, in quanto queste resine combinano proprietà di flessibilità, adesione e resistenza chimica praticamente ineguagliabili.

Le resine epossidiche possono essere formate e laminate e permettono di ottenere articoli in materiale rinforzato con fibra di vetro che hanno caratteristiche meccaniche, elettriche e chimiche migliori di quelli ottenuti utilizzando, ad esempio, i poliesteri insaturi.

Le resine epossidiche vengono utilizzate anche come adesivi, schiume, pavimenti industriali e come collanti per via del loro elevato potere adesivo anche nei confronti di materiali eterogenei. Queste proprietà le rendono ideali per fungere da matrici in materiali compositi. Le caratteristiche finali della resina epossidica dipendono fortemente dal tipo di indurente che viene utilizzato. In generale le caratteristiche di una resina epossidica sono le seguenti:

- Stabilità dimensionale, nessun ritiro dopo il processo di indurimento;
- Buone caratteristiche meccaniche;
- Ottimo comportamento nei confronti di aggressivi chimici, solventi, idrocarburi;
- Non contengono sostanze volatili o solventi;
- Ottime caratteristiche adesive

Talvolta nella formulazione vengono previsti anche solventi, diluenti e elasticizzanti. Uno dei più importanti impieghi delle resine epossidiche è come rivestimento protettivo. Films resistenti ai solventi ed alla corrosioni possono essere ottenuti, ad esempio, curando una resina a basso peso molecolare con poliammide alifatiche. Questi prodotti sono molto adatti per rivestimenti marini dove è necessaria la resistenza alla corrosione. Resine epossidiche ad alto peso molecolare sono utilizzate per rivestimenti industriali quando è necessaria un'elevata resistenza ai solventi ed agli agenti corrosivi come per esempio negli elettrodomestici pannelli per carrozzerie. È nota anche la loro applicazione per ambienti molto aggressivi come nel caso delle scorie nucleari, tubi per il recupero di olii, cartiere ed altro. La crescita maggiore negli ultimi decenni si è avuta nei laminati e nei materiali compositi. Anche nel campo dell'industria elettronica la domanda di resine termoindurenti ad alte prestazioni è molto elevata. In tale contesto le resine epossidiche sono i più importanti materiali nella produzione di chip e circuiti stampati. Compositi a base di resine epossidiche trovano sempre più largo uso nell'industria dei trasporti particolarmente in specifiche aree come l'industria aeronautica militare e civile in applicazioni aerospaziali, in settori automobilistici e nautici in cui sono richieste elevate proprietà di resistenza ad estreme condizioni di servizio. Ad esempio, compositi a base di resine epossidiche sono impiegati per la costruzione delle fusoliere: all'incirca il 60% della superficie esterna o il 19% del peso totale degli aerei della marina statunitense sono costituite da composito resina epossidica-fibra di carbonio [30].

1.4 Scopo della tesi

Lo scopo del presente lavoro di tesi è quello di investigare le proprietà microscopiche di diverse resine epossidiche modello aventi differenti strutture chimiche.

A tal fine è stata utilizzata la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare in stato solido.

I materiali ed i loro metodi sintesi sono stati scelti al fine di modularne le strutture.

In particolare, DGEBA e TGDDM che appartengono a due classi di monomeri epossidici differenti (bi e tetra-funzionali rispettivamente) sono stati studiati in funzione del tempo di curing termico e utilizzando alternativamente DDS ed HHPA come agenti di cura allo scopo di studiare materiali con strutture chimiche e densità di reticolazione significativamente diverse.

La resina epossidica DGEBA curata termicamente a 180°C utilizzando l'agente di curing DDS in presenza ed in assenza del tenacizzante PES è stata sottoposta ad invecchiamento idrotermico allo scopo di valutare gli effetti che vengono indotti sulle sue proprietà dai processi di invecchiamento. Tale studio affronta uno dei problemi di maggior rilevanza relativo all'uso delle resine epossidiche.

Al fine di studiare un materiale differente con struttura e proprietà significativamente diverse dai precedenti sistemi è stata scelta la resina epossidica bifunzionale DGEBF che è stata curata mediante irraggiamento con radiazioni ionizzanti. Le proprietà di tale materiale sono notevolmente diverse da quelle dei sistemi curati termicamente a causa sia della diversa composizione chimica del sistema reagente sia del diverso processo di cura che avviene a temperatura moderata.

Quest'ultimo materiale è stato scelto sia per effettuare uno studio più completo delle correlazioni proprietà struttura utilizzando un ulteriore sistema modello sia per ottenere informazioni su un materiale ottenuto con un processo (cura con radiazioni) che rappresenta un'alternativa al tradizionale processo di cura termica.

Infine, alcuni risultati ottenuti mediante NMR in stato solido sono stati confrontati con il grado di avanzamento delle reazioni di cura misurato mediante

calorimetria a scansione differenziale (DSC) e con i risultati ottenuti mediante l'analisi termica dinamico meccanica (DMTA).

1.5 Bibliografia

- [1] Castan P., Swiss Patent 211 (1940) 116.
- [2] Greenlee S.O., US Patent, 2, 717, (1955), 885.
- [3] Lee H., Neville K., Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill New York, (1990).
- [4] May C.A., Tanaka Y., Epoxy Resins. Chemistry and Technology, Decker, NewYork, (1973).
- [5] Ellis B., Ed., *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Blackie Academic and Professional, Glasgow (1993).
- [6] L. Shechter, J. Wynstra, Glycidyl Ether Reactions with Alcohols, Phenols, Carboxylic Acids, and Acid Anhydrides *Ind. Eng. Chem.*, 48, (1956), 86.
- [7] N.B. Chapman, R.E. Parker, N.S. Isaacs, *J. Chem. Soc.* The mechanism of epoxide reactions. Part I. The reactions of 1 : 2-epoxyethylbenzene, 1 : 2-epoxy-3-phenylpropane, and 1 : 2-epoxy-3-phenoxypropane with some secondary amines 2, (1959), 1925
- [8] N.G. Rondan, M.J. Marks, S. Hoyles, H. Pham, paper presented at the *225th ACS National Meeting*, New Orleans, La., March (2003).
- [9] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe, Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines *J. Polym. Sci. A*, 8, (1970), 1357.
- [10] L. Shechter, J. Wynstra, R.P. Kurkky, Glycidyl Ether Reactions with Amines *Ind. Eng. Chem.*, 48, (1956), 94.
- [11] Smith I.T., The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines *Polymer*, 2, (1961), 95.
- [12] Rozenberg B.A., Enikolopyan N.S., *Polymer*, 25 (1959), 215.
- [13] Parker R.E., Isaacs N.S., Mechanisms of epoxide reactions *Chem. Rev.*, 59, (1959), 737.

- [14] Gillham J.K., *Encyclopaedia of Polymer Science and Technology*, 2nd ed., John Wiley, New York, (1986).
- [15] J. Philipson; *US Patent 2*, 891, (1959), 927.
- [16] N. V. Seeger; E. E. Fauser; *US Patent 2*, 683, (1954), 730.
- [17] St. John N., George A.G., Cure kinetics and mechanisms of a tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane/diaminodiphenylsulphone epoxy resin using near i.r. spectroscopy, *Polymer*, 33, (1992), 2679.
- [18] Xu L., Schlup J.R., Application of Near-Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy for Monitoring Epoxy Resin/Amine Cure Reactions, *Appl. Spectrosc.*, 50, (1996), 109.
- [19] Morgan R.J., Mones E.T., The cure reactions, network structure, and mechanical response of diaminodiphenyl sulfone-cured tetraglycidyl 4,4'-diaminodiphenyl methane epoxies, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, (1987), 999.
- [20] Mijovic J., Kim J., Slaby J., Cure kinetics of epoxy formulations of the type used in advanced composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, (1984), 1449.
- [21] Bártova J., Bily K., Marek P., *Crosslinked Epoxies*, de Gruyter, Berlin **1987**.
- [22] Fisch W., Hofmann W., Koskikallio J., The curing mechanism of epoxy resins *J. Appl. Chem.*, 6, (1956), 429.
- [23] Fisch W., Hofmann W., Chemischer aufbau von gehärteten epoxyharze. III. Mitteilung über chemie der epoxyharze *Makromol. Chem.*, 44, (1961), 8.
- [24] P.J. Madec, E. Marechal, Study of step-growth polymerizations using epoxy-carboxy reaction, 1. Study of the epoxy-carboxy reaction on models in solvents of low or medium dielectric constants, *Makromol Chem*, 184, (1983), 323.
- [25] Fischer R.F., Polyesters from epoxides and anhydrides *J. Polym. Sci.*, 44, (1960), 155.
- [26] Tanaka Y., Kakiuchi H., *J. Polym. Sci.*, A2, Study of epoxy compounds. Part VI. Curing reactions of epoxy resin and acid anhydride with amine, acid, alcohol, and phenol as catalysts (1964), 3405.
- [27] Tanaka Y., Kakiuchi H., Study of epoxy compounds. Part I. Curing reactions of epoxy resin and acid anhydride with amine and alcohol as catalysts *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, (1963), 1063.

- [28] Luston J., Manasek Z., Kulickova M., Copolymerization of 2-Hydroxy.(2,3-epoxypropoxy)benzophenone with Phthalanhydride Catalyzed by Tertiary Amine, J. Macromol. Sci., Chem. Ed., 12, (1978), 995.
- [29] Antoon M.K., Koenig J.L., Crosslinking mechanism of an anhydride-cured epoxy resin as studied by fourier transform infrared spectroscopy, J. Polym. Sci., 19, (1981), 549.
- [30] Halpin J. P., Pandolfini P.P., Bierman P.J., Kistenmaker T.J., Hunter L.W., O'Connor J.S., Jablonski D., F/A-18 E/F Program Independent Analysis APL Tech. Dig., 18, (1997), 33.

2. L’NMR IN STATO SOLIDO

2.1. Le basi della spettroscopia NMR

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) si basa sul fatto che molti nuclei atomici possiedono un momento angolare detto spin “I”. A differenza da quanto si potrebbe pensare, tale proprietà quantomeccanica non è associabile ad alcuna rotazione fisica [1-5].

Il fenomeno fisico della risonanza magnetica nucleare consiste nell’assorbimento di energia nell’intervallo delle radiofrequenze da parte di nuclei atomici con spin $I \neq 0$, quando essi sono sottoposti ad un campo magnetico statico B_0 .

Il numero N di livelli energetici generati per effetto Zeeman per un determinato nucleo in presenza di B_0 dipende dallo spin nucleare I e può essere calcolato mediante la seguente equazione:

$$N = 2I + 1 \tag{1}$$

Va da sé che nuclei con spin nucleare $I=0$ non daranno luogo al fenomeno NMR. Se consideriamo i nuclei che hanno $I = 1/2$, essi genereranno soltanto due livelli energetici, secondo l’equazione 1, caratterizzati dai numeri quantici $m_I = +1/2$ ed $m_I = -1/2$. La differenza di energia ΔE fra i due livelli energetici dipende dal campo magnetico applicato B_0 ed è descritta dall’equazione 2:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar \nu_L \tag{2}$$

Dove γ è il rapporto giromagnetico che è una costante caratteristica di ogni nucleo, \hbar è il rapporto fra la costante di Planck e 2π e ν_L è la frequenza di Larmor caratteristica per ogni specie nucleare. In assenza del campo magnetico B_0 tutti i momenti magnetici nucleari μ_i sono orientati casualmente. Quando essi vengono sottoposti a B_0 applicato lungo l’asse z essi si allineano contro o con esso. Esiste sempre un piccolo eccesso di momenti magnetici che si allineano con B_0 .

Il risultato di ciò è che il campo magnetico B_0 genera una magnetizzazione macroscopica risultante dalla somma vettoriale dei singoli momenti magnetici nucleari $\mathbf{M} = \sum_{i=1}^n \boldsymbol{\mu}_i$ allineata con esso.

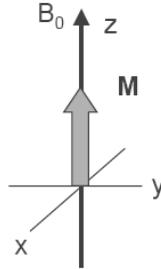


Fig. 1. Magnetizzazione macroscopica M allineata lungo l’asse z .

Tuttavia la sola presenza di B_0 non è sufficiente per osservare segnali NMR. Ciò può essere facilmente spiegato calcolando il rapporto fra le popolazioni n_1 ed n_2 dei due livelli energetici (E_1 ed E_2) che è determinato dalla distribuzione di Boltzmann. Tale rapporto è ottenuto dall’equazione 3:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \cong 1 + \frac{\mu B_0}{kT} \quad (3)$$

A temperatura ambiente la differenza di energia fra i due livelli energetici $\Delta E = -\mu B_0$ è molto inferiore all’energia termica kT . Risulta perciò evidente che il rapporto n_1 / n_2 è solo di poco maggiore di 1. In tali condizioni la differenza di popolazione è troppo piccola e ciò non permette l’osservazione di alcun segnale NMR. Per osservare i segnali occorre che la differenza di popolazione venga aumentata mediante l’applicazione di un appropriato impulso a radiofrequenza. In altre parole il sistema deve essere perturbato dall’equilibrio.

Utilizzando una descrizione “semi-classica”, i momenti magnetici nucleari in un campo magnetico statico B_0 applicato lungo l’asse z , precessano alla frequenza di Larmor ν_L (figura 2) che è proporzionale a B_0 secondo l’equazione 4

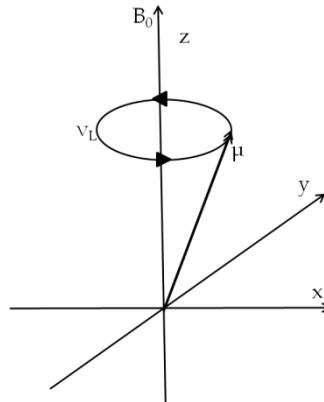


Fig. 2. Precessione di un momento magnetico μ attorno alla direzione di B_0 .

$$\nu_L = \gamma B_0 \quad (4)$$

Il sistema viene perturbato dalla condizione di equilibrio applicando un campo a radiofrequenze lungo l’asse x o l’asse y e che oscilla ad una propria frequenza ν_i . Allorquando ν_i eguaglia la frequenza di Larmor si ha il massimo assorbimento di potenza da parte del sistema che si dice in risonanza.

In tale condizione il campo B_1 interagisce con la magnetizzazione M producendo una torsione che la sposta verso il piano xy. Poiché la frequenza di precessione attorno al campo magnetico B_0 è uguale alla frequenza del campo magnetico rotante B_1 , la magnetizzazione rimane perpendicolare a B_1 . Il moto totale della magnetizzazione sarà una combinazione della precessione attorno a B_0 e, nello stesso tempo, attorno a B_1 chiamata nutazione.

Il campo B_1 è applicato per un tempo t_p che è dell’ordine dei microsecondi. L’angolo θ (ditto angolo di flip) formato dalla magnetizzazione con l’asse z si calcola facilmente: $\theta = \gamma B_1 t_p$. Ad ogni tempo t_p dell’impulso corrisponde un particolare angolo θ . L’intensità del segnale NMR dipende dall’angolo scelto. Ad esempio, essa sarà massima per $\theta = \pi/2$ e pari a zero per $\theta = \pi$.

Quando l’impulso a radiofrequenza viene spento, i nuclei tornano indietro alla condizione di equilibrio generando un segnale detto *free induction decay* (FID). Il

FID è il segnale NMR nel dominio del tempo. Lo spettro NMR nel dominio della frequenza è ottenuto applicando al FID la trasformata di Fourier (figura 3)

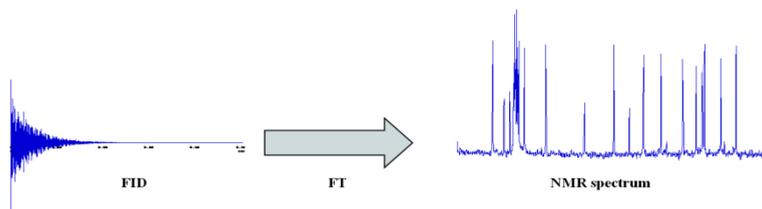


Fig. 3. Applicando la trasformata di Fourier al segnale nel dominio del tempo (FID), si ottiene lo spettro NMR nel dominio della frequenza.

È importante sottolineare che dopo aver perturbato il sistema con una certa sequenza di impulsi a radiofrequenza, il sistema tornerà indietro all’equilibrio mediante un processo chiamato rilassamento che è caratterizzato da una costante temporale chiamata tempo di rilassamento.

2.1.1 Chemical shift

La principale informazione chimica ottenibile da uno spettro NMR in alta risoluzione è il *chemical shift* che costituisce un’indicazione molto accurata dell’intorno chimico di ogni nucleo in risonanza. Ciò consente di ottenere informazioni strutturali dalla posizione del segnale nello spettro.

La relazione che intercorre fra la frequenza di precessione di Larmor di un nucleo, ν_L , il suo rapporto giromagnetico e la forza del campo magnetico effettivo sperimentato dal nucleo è descritta dall’equazione 5

$$\nu_L = \gamma B_{eff} \quad (5)$$

Tale equazione tiene conto del campo magnetico realmente sperimentato dal nucleo che è leggermente diverso da B_0 . Tale differenza è dovuta ai nuclei vicini ed agli elettroni che generano campi magnetici secondari i quali contribuiscono al campo magnetico totale sperimentato dal nucleo.

Poiché gli elettroni posseggono un campo magnetico associato che genera un effetto diamagnetico (i.e. generano un campo magnetico che si oppone a B_0) il loro effetto sarà quello di schermare il nucleo dal campo magnetico statico applicato B_0 . Perciò un determinato nucleo di un certo elemento, caratterizzato da un certo rapporto giromagnetico, posto in un campo magnetico avrà differenti frequenze di risonanza a seconda del suo intorno chimico.

Come esempio, in figura 4 è riportato lo spettro ^{13}C NMR dell’etilbenzene. Si noti che differenti nuclei di carbonio nella molecola danno segnali in posizioni diverse nello spettro, i.e. diversi *chemical shifts*.

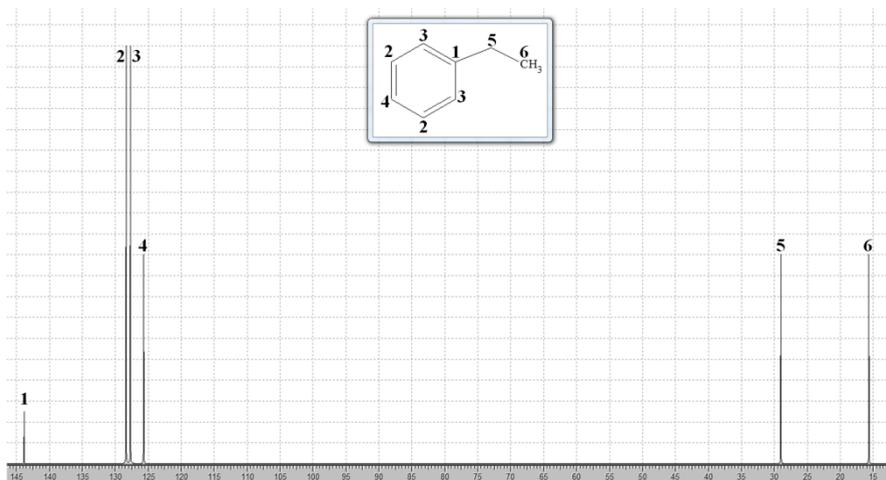


Fig. 4. Spettro ^{13}C NMR dell’etilbenzene.

Nel caso degli spettri NMR di liquidi e soluzioni si osservano segnali molto stretti dovuti alla mediazione dinamica delle interazioni fra gli spin causata dai moti browniani.

Il fatto che nuclei dello stesso elemento in una data molecola risuonino in diverse zone dello spettro dipende, come detto, dalle differenze nell’effetto di schermaggio. Tali differenze sono causate dall’effetto elettron donatore o elettron accettore dei gruppi funzionali che li circondano.

L'effetto elettrone donatore o elettrone accettore è proporzionale alla forza di B_0 ed il campo magnetico schermante è dato dall'equazione 6:

$$B_s = -\sigma B_0 \quad (6)$$

Oppure

$$B_{eff} = B_0 + B_s = B_0(1 - \sigma)$$

Dove σ è un fattore di proporzionalità chiamato costante di schermaggio che è caratteristica dell'effetto schermante causato dall'intorno chimico di un dato nucleo. Teoricamente, σ ha un valore costante ma ciò non è vero sperimentalmente. Infatti i materiali che circondano il campione hanno suscettività differenti e ciò causa distorsioni nel campo magnetico B_0 nella regione del campione. Per avere un punto di riferimento per differenti campi magnetici effettivi viene utilizzato uno standard interno. Tale standard negli esperimenti NMR sul protone e sul carbonio è generalmente il tetrametilsilano (TMS). Le costanti di schermaggio hanno valori di circa 10^{-5} o inferiori ed il fattore 10^6 trasforma le unità δ in parti per milione (ppm). I valori di chemical shift sono perciò espressi in parti per milione (ppm) relativamente al riferimento secondo l'equazione

$$\text{chemical shift (ppm)} = \frac{\nu_{sample} - \nu_{rif}}{\nu_{rif}} \cdot 10^6 \quad (7)$$

Dove ν_{sample} è ν_{rif} sono le frequenze di risonanza del campione e del riferimento rispettivamente. L'intervallo di frequenze totale dei chemical shift di un certo nucleo dipende sia dal campo magnetico applicato che dall'isotopo che deve essere studiato. Gli spettri NMR sono rappresentati con frequenze decrescenti verso destra con lo zero che coincide con la risonanza del riferimento. Se un nucleo è più schermato di un altro, il suo segnale sarà spostato verso frequenze più basse (o a

campi alti). Per convenzione esso avrà un chemical shift minore ed apparirà nella parte destra dello spettro.

L'osservazione di uno spettro NMR di una determinata molecola dipende proprio da questa proprietà di schermaggio chimico.

L'importanza del chemical shift risiede nel fatto che esso rivela cambiamenti nell'intorno chimico e fisico di una molecola. Il primo vantaggio del chemical shift è che i nuclei mostrano specifiche risonanze che dipendono dalla loro natura chimica. Così come le frequenze caratteristiche di certi gruppi nella spettroscopia IR o Raman, gruppi funzionali simili avranno simili chemical shift [6].

2.2 Le interazioni degli spin nucleari nei solidi

Gli spettri NMR di campioni in soluzione sono costituiti da segnali molto stretti dato che i campi magnetici locali che interagiscono sono mediati a zero da rapidi moti delle molecole. In particolare le interazioni anisotrope come le interazioni dipolari e quadrupolari sono mediate a zero dai moti molecolari che impediscono loro di causare l'allargamento dei segnali.

Generalmente la mobilità presente dei solidi non è sufficiente a mediare le interazioni anisotrope e gli spettri sono costituiti da segnali molto larghi. Nonostante ciò, negli ultimi decenni sono state messe a punto delle tecniche che mediano artificialmente le interazioni anisotrope e che consentono di ottenere segnali molto stretti anche in stato solido.

2.2.1 Anisotropia di chemical shift

Come abbiamo già visto la frequenza di risonanza di un determinato nucleo è data dallo schermaggio del campo magnetico statico B_0 da parte degli elettroni che lo circondano. Quando viene applicato un campo magnetico al campione, un campo magnetico secondario viene generato dai moti degli elettroni e questo campo magnetico secondario scherma parzialmente il nucleo dal campo magnetico applicato. In campioni allo stato solido questo schermaggio dovuto agli elettroni è anisotropo cioè dipende dall'orientazione del campione rispetto al campo magnetico. Un esempio del comportamento anisotropo del chemical shift dei nuclei è mostrato

in figura 5 dove sono riportati gli spettri ^{19}F in stato solido di fibre di politetrafluoroetilene (PTFE) orientate a vari angoli rispetto a B_0 .

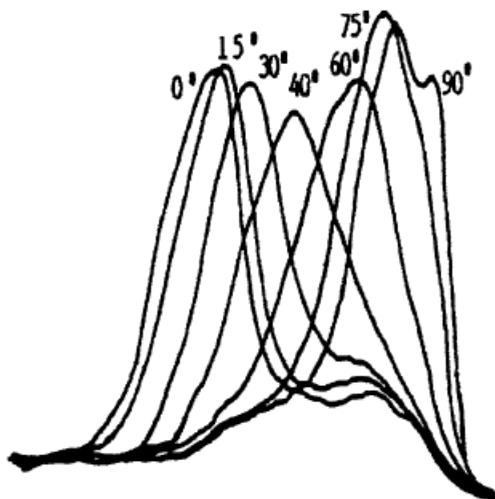


Fig. 5. Spettri ^{19}F -NMR di fibre orientate di PTFE a -108°C acquisiti a vari angoli fra la direzione delle fibre ed il campo magnetico.

Negli spettri ^{19}F NMR di fibre di PTFE orientate e acquisiti a -108°C il chemical shift dipende dall'orientazione fra la direzione delle fibre ed il campo B_0 . Il PTFE mostra soltanto un segnale dovuto alla risonanza ^{19}F dei gruppi CF_2 e tale risonanza si sposta a seconda dell'angolo che le fibre formano con il campo magnetico. Queste evidenze sperimentali indicano che la nuvola elettronica che circonda i nuclei nella maggior parte dei legami chimici non ha una simmetria sferica. Lo schermaggio dovuto agli elettroni è quindi anisotropo e questo schermaggio anisotropo causa la dipendenza del chemical shift dall'orientazione dei legami chimici nel campo magnetico applicato. In soluzione i moti molecolari casuali sono veloci nella scala dei tempi NMR. La parte anisotropa del chemical shift è perciò mediata a zero e ciò che si osserva è soltanto la parte isotropa. Nei solidi rigidi in cui i moti molecolari sono impediti, la dipendenza spaziale dello schermaggio determina la forma dei segnali. L'anisotropia di chemical shift (CSA) è la dipendenza del chemical shift dalla orientazione dei legami nel campo magnetico statico. L'intervallo della CSA è più grande di quello dei chemical shift isotropi

visto che le misure in soluzione riportano il valore medio. La natura anisotropa dell’interazione di chemical shift riflette la asimmetria locale della nuvola elettronica attorno ad un nucleo. I nuclei sono schermati non solo dai loro elettroni ma anche dalle nuvole elettroniche polarizzate delle catene vicine. Ciò causa la modifica della nuvola elettronica del nucleo osservato mediante interazioni di van der Waals. Di conseguenza la CSA dipende dalle distanze intermolecolari così come dagli intorni intramolecolari.

Il chemical shift di uno spin nucleare dipende sua orientazione relativa rispetto a B_0 e dall’intorno chimico nella molecola a cui appartiene. La natura direzionale dell’interazione di chemical shift può essere così descritta.

Il campo magnetico locale è dato da

$$B_{loc} = \sigma B_0 \quad (8)$$

Dove σ è un tensore adimensionale del secondo ordine che rappresenta lo shift anisotropo della frequenza di risonanza rispetto al nucleo totalmente non schermato. Tale tensore può essere scritto come la somma una componente antisimmetrica e di una simmetrica. La componente antisimmetrica influenza soltanto le posizioni delle linee NMR al secondo ordine e può perciò essere trascurata. In un sistema di assi coordinati, con x,y,e z relativi alla struttura della molecola il tensore di chemical shift è costituito da nove elementi dei quali solo sei sono unici

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (9)$$

dove $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \sigma_{zx}$, e $\sigma_{yz} = \sigma_{zy}$. Possiamo a questo punto costruire un sistema di assi “molecolare” x', y', z' detto sistema di assi principale (PAS) ed in questo sistema di assi il tensore di chemical shift è diagonale:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (10)$$

Dove σ_{xx} , σ_{yy} e σ_{zz} sono gli elementi principali o diagonali del tensore.

Le sei componenti residue possono essere geometricamente interpretate come gli assi di un ellissoide 3D e gli angoli che definiscono l'orientazione dell'ellissoide rispetto al sistema di riferimento del laboratorio (figura 6). L'eccentricità e le dimensioni dell'ellissoide sono determinate dagli auto valori σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} .

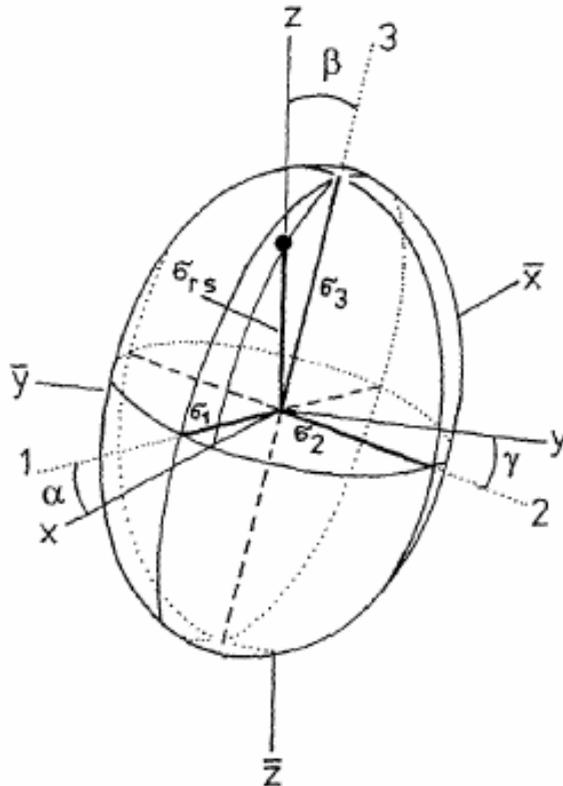


Fig. 6. Rappresentazione del tensore di schermatura magnetica in termini di un ellissoide di rotazione. (x,y,z): sistema di riferimento del laboratorio; (1,2,3): sistema di riferimento del campione.

In generale, a causa delle proprietà di simmetria delle interazioni della Hamiltoniana, si utilizza una rappresentazione in coordinate polari sferiche. La frequenza di risonanza osservata per ogni singolo nucleo varia in funzione della distribuzione elettronica (=schermo magnetico) ed è data da

$$\nu = \nu_{zz} = \nu_0 \left\{ \bar{\sigma} + \frac{\delta^*}{2} [3 \cos^2 \beta - 1 - \eta \sin^2 \beta \cos(2\alpha)] \right\} \quad (11)$$

dove

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{3} \text{tr} \sigma = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (12)$$

è il chemical shift isotropo,

$$\delta^* = \sigma_{33} - \bar{\sigma} = \frac{2}{3} \left[\sigma_{33} - \frac{1}{2} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \right] \quad (13)$$

è il parametro di anisotropia e

$$\eta = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\delta^*} = \frac{3(\sigma_{22} + \sigma_{11})}{2\sigma_{33} - (\sigma_{11} + \sigma_{22})} \quad (14)$$

è il parametro di asimmetria

Negli esperimenti su campioni liquidi il moto browniano a cui sono soggette le molecole compie una operazione di media temporale delle variabili spaziali. Come risultato si ottiene il valore di chemical shift isotropo, $\bar{\sigma}$.

2.2.2 Interazione dipolare

Il maggior contributo alla larghezza dei segnali NMR in stato solido è dato dalle interazioni dipolari eteronucleari.

Consideriamo il modello generale di una coppia isolata di nuclei a spin $\frac{1}{2}$, che chiameremo μ_1 e μ_2 , che interagiscono attraverso i propri dipoli, (figura 7).

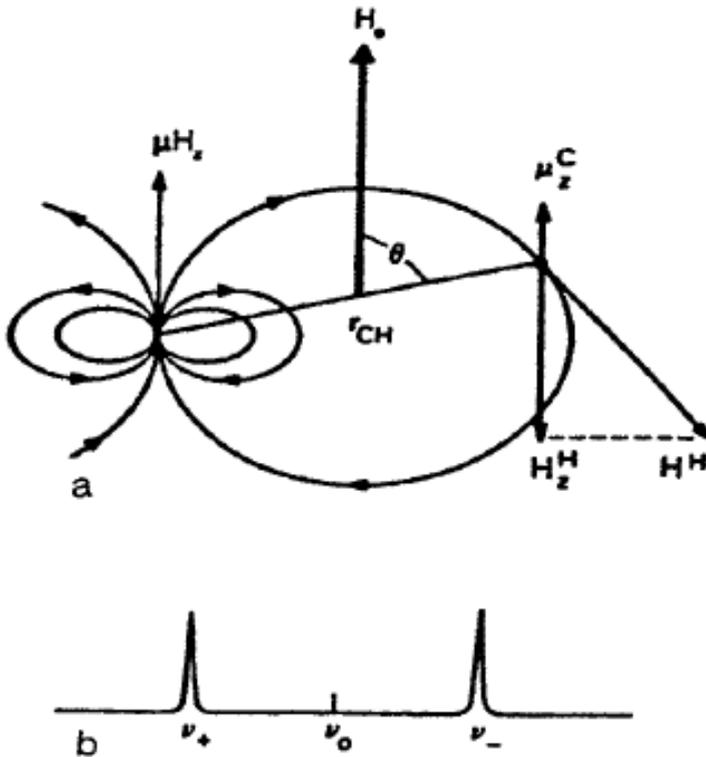


Fig. 7. Accoppiamento protone carbonio per un legame C-H isolato. (a) Le linee di forza del momento magnetico del protone (mostrato qui parallelo a B_0) generano un campo magnetico statico locale che interagisce col nucleo ^{13}C . (b) Spettro ^{13}C risultante per un campione di frammenti C-H isolate con una singola orientazione θ rispetto a B_0 .

Il dipolo associato a μ_1 precessa attorno a B_0 alla sua frequenza di Larmor generando così una componente statica lungo la direzione del campo ed una componente rotante nel piano perpendicolare alla direzione di B_0 . La componente statica di μ_1 produce un piccolo campo statico nel sito del dipolo μ_2 . L'intensità di quest'ultimo campo magnetico locale B_{loc} dipende dalle posizioni relative dei due spin e dalle loro orientazioni rispetto a B_0 . Se un campione che contiene questa coppia isolata di nuclei viene sottoposta al campo magnetico statico B_0 , il risultato sarà che ciascun nucleo sperimenterà un campo magnetico effettivo B_{eff} :

$$B_{eff} = B_0 \pm B_{loc} \left(\frac{\mu}{r_{ij}^3} \right) (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) \quad (15)$$

Dove θ_{ij} è l’angolo formato dal vettore internucleare r_{ij} e la direzione di B_0 e μ è il momento magnetico.

Per campi magnetici B_0 molto intensi solo le componenti parallele o antiparallele a B_0 causano significanti cambiamenti sul campo magnetico statico causando perciò un allargamento dei segnali.

Consideriamo adesso il caso di un sistema costituito dai due nuclei ^{13}C e ^1H . ^{13}C sperimenterà una forza dovuta alla componente z del campo magnetico B_z^1 generata dal nucleo ^1H . Tale componente potrà sommarsi o sottrarsi a B_0 ed il segnale NMR del ^{13}C dovrebbe apparire come un doppietto centrato alla sua frequenza di risonanza (figura 8).

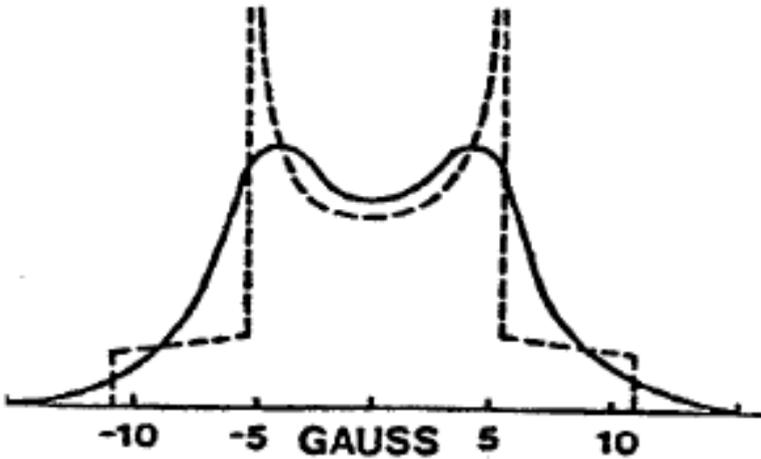


Fig. 8. Spettro per un sistema a due spin che riporta le interazioni dipolari. La curva discontinua rappresenta lo spettro per due nuclei isolati. La curva intera mostra l’effetto dei nuclei vicini sul sistema isolato. La distanza fra i due picchi del doppietto sarà determinata dalla lunghezza e dall’orientazione del vettore internucleare.

La distanza fra i due segnali è data da

$$\Delta\nu_{CH} = \left(\frac{\gamma_C}{\pi}\right) B_Z^1 \quad (13)$$

Dove

$$B_Z^1 = \left(\frac{\mu_Z^H}{r_{CH}^3}\right) \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (14)$$

Dove r_{CH} è la distanza internucleare protone-carbonio e μ_Z^H è la componente lungo z del dipolo del nucleo ^1H . Le parentesi angolari indicano la media che dipende dai moti molecolari. Per accoppiamenti dipolari H-C sono possibili valori fino a 40 kHz.

Ciò implica che il doppietto di cui abbiamo discusso viene osservato solo raramente. Ciò che si osserva è generalmente un segnale molto largo che ha la forma di una gaussiana. Lo spettro dipolare risulta perciò non risolto a causa delle interazioni fra tutti gli spin. A causa della loro dipendenza dalle distanze internucleari, solo i nuclei che si trovano in un raggio $\leq 20\text{Å}$ contribuiranno alle le interazioni dipolari.

Allo stato liquido i moti Browniani mediano a zero le interazioni dipolari fra i nuclei ed inoltre le posizioni dei segnali nello spettro non dipendono dalla orientazione delle molecole rispetto al campo magnetico B_0 . Quindi gli spettri di campioni liquidi sono costituiti da segnali stretti e ben risolti.

2.2.3 Interazione quadrupolare

Tutti i nuclei con spin maggiore di $\frac{1}{2}$ posseggono un momento di quadrupolo elettrico oltre al momento di dipolo magnetico che caratterizza i nuclei a spin $\frac{1}{2}$. I quadrupoli elettrici interagiscono coi gradienti di campo elettrico. Da ciò si ha che un nucleo con spin maggiore di $\frac{1}{2}$ interagisce non solo con il campo magnetico

applicato e con i campi magnetici locali ma anche con i gradienti di campo elettrico che sono presenti. Tali interazioni influenzano l’energia degli spin nucleari insieme alle altre interazioni magnetiche già descritte.

La forza delle interazioni dipende dall’intensità del momento di quadrupolo e dalla intensità del gradiente di campo elettrico. Il momento di quadrupolo elettrico viene generalmente indicato con eQ , dove e è la carica del protone, e Q è una costante per un dato nucleo e non cambia al variare dell’intorno chimico.

2.3 Tecniche per l’alta risoluzione nei solidi

Da quanto abbiamo fin qui visto, sia l’anisotropia di chemical shift che l’interazione dipolare causano un notevole allargamento dei segnali negli spettri di campioni in stato solido che ne compromettono la risoluzione. Inoltre la scarsa mobilità nei solidi fa sì che i tempi di rilassamento spin-reticolo siano molto lunghi dilatando notevolmente i tempi di acquisizione. Per ovviare a questi inconvenienti negli ultimi decenni sono state sviluppate tecniche specifiche per l’acquisizione di spettri in alta risoluzione in stato solido. Tali tecniche sono la rotazione all’angolo magico, *magic angle spinning (MAS)*, il disaccoppiamento dipolare (DD) e la polarizzazione incrociata, *cross polarization (CP)*.

2.3.1 La rotazione all’angolo magico (MAS)

La tecnica MAS [7-9] potenzialmente è in grado di rimuovere tutte le interazioni magnetiche le cui espressioni contengono il termine geometrico $3\cos^2\theta-1$. Tali interazioni comprendono sia l’anisotropia di chemical shift che l’interazione dipolare. Il termine geometrico $3\cos^2\theta-1$ tiene conto dei tensori di chemical shift e dipolari rispetto al campo magnetico applicato B_0 . È possibile dimostrare che facendo ruotare il campione all’angolo magico, i.e. 54.74° , il fattore geometrico $3\cos^2\theta-1$ viene mediato a zero nella scala dei tempi NMR. Tale tecnica viene quindi utilizzata per rimuovere gli effetti dell’anisotropia di *chemical shift* e per favorire la rimozione dell’accoppiamento dipolare. La tecnica MAS consiste perciò nella rotazione ad alta velocità del campione polverizzato ed impaccato in rotori

all’angolo magico rispetto alla direzione del campo magnetico statico B_0 , vedi figura 9.

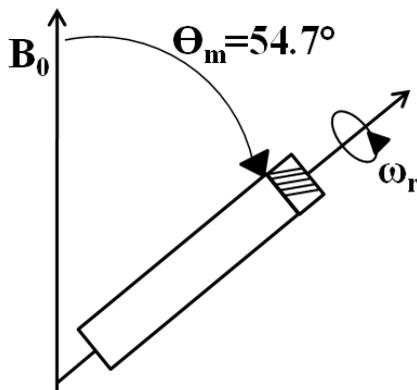


Fig. 9. Rotazione all’angolo magico di un campione solido.

Vi sono comunque delle limitazioni nell’uso della tecnica MAS. Per prima cosa la velocità di rotazione deve essere maggiore delle interazioni che devono essere rimosse. A causa della elevata intensità di alcune di queste interazioni è difficile raggiungere velocità di rotazione sufficientemente elevate. Ad esempio, l’intensità delle interazioni dipolari omonucleari fra i protoni è approssimativamente di 20 kHz e generalmente una tale velocità di rotazione non è praticabile. Al momento per rimuovere le interazioni dipolari omonucleari vengono utilizzate sequenze di impulsi particolari. Per i nuclei ^{13}C le interazioni dipolari sono di intensità minore vista la grande distanza che intercorre fra due nuclei di questa specie e ciò a causa della bassa abbondanza isotopica del ^{13}C . La tecnica MAS sarà perciò in grado di rimuovere le interazioni dipolari omonucleari del ^{13}C . La rimozione delle interazioni anisotrope negli spettri NMR dei solidi attraverso la tecnica MAS consente di ottenere i chemical shift isotropi e le strutture fini degli spettri come nell’alta risoluzione per i liquidi. Tale metodo è utilizzato per i solidi per esaminare la struttura in campioni non solubili in opportuni solventi o che non fondono senza decomporsi.

Visto che la CSA ha la stessa dipendenza angolare della interazione dipolare ma è di intensità notevolmente inferiore, la tecnica MAS è efficace per la sua rimozione. Il chemical shift può essere espresso nella seguente maniera:

$$\sigma_{zz} = \langle \sigma \rangle + \sigma^a \quad (15)$$

dove $\langle \sigma \rangle$ è la parte isotropa che come visto è uguale a $1/3\text{Tr}(\sigma)$ e σ^a è la parte anisotropa.

Per un tensore simmetrico monoassiale, la parte anisotropa può essere scritta

$$\sigma^a = 1/3[\sigma_1 - \sigma_2(3\cos^2\theta - 1)] \quad (16)$$

e quando il campione viene ruotato all’angolo magico ($\theta = 54,7^\circ$) $\sigma^a = 0$.

In queste condizioni la CSA viene eliminata e ciò che rimane è la media isotropa del chemical shift.

Tuttavia vi è un’altra complicazione di cui si deve tenere conto per gli spettri MAS. Quando il campione viene fatto ruotare ad una velocità inferiore alla CSA, appaiono nello spettro degli echi rotazionali ovvero delle spinning sidebands ai lati del picco di chemical shift isotropo. Le spinning sidebands si trovano ad una distanza dal picco isotropo pari alla frequenza di rotazione. All’aumentare della velocità di rotazione le sidebands vengono spostate sempre più verso l’esterno dello spettro e diventano meno intense. A velocità molto elevate le sidebands diventano trascurabili e lo spettro contiene solo i segnali stretti centrati alla frequenza di Larmor.

La taratura dell’angolo magico è un passaggio molto critico per la corretta acquisizione di uno spettro NMR in stato solido. Se viene commesso un errore nella taratura di 0.1° per una anisotropia di 200 ppm (non rara per il ^{13}C nei solidi) il risultato sarà un allargamento del segnale di 1.02 ppm. La tecnica MAS è la più efficace nell’eliminare gli effetti della CSA. Per i carboni alifatici la CSA è piccola e sono sufficienti velocità di rotazione non elevate. Per i carboni che formano legami multipli la CSA è più grande e devono essere utilizzate velocità più elevate per mediarla. Per i carboni aromatici la CSA è all’incirca di 150 ppm. Per una frequenza

di Larmor del carbonio di 15 MHz la CSA corrisponde a 2.25 kHz ed il campione deve essere ruotato a questa frequenza per mediare la CSA. Velocità di rotazione molto elevate sono necessarie per alti campi magnetici applicati e questo perché l’intensità della CSA aumenta con l’aumentare di B_0 .

2.3.2 Il disaccoppiamento dipolare (DD)

La tecnica del disaccoppiamento dipolare (DD) consiste nell’irradiare nuclei abbondanti (come i protoni) che hanno interazioni dipolari con i nuclei rari (come i carboni) che vogliamo osservare [10, 11]. Tale tecnica, mediante la mediazione a zero delle interazioni dipolari etero nucleari, consente la rimozione dell’allargamento dei segnali e di ottenere segnali più stretti. La tecnica DD fa sì che gli spin dei protoni cambino i loro stati energetici ad una velocità che è grande rispetto alla frequenza delle interazioni dipolari H-C. In queste condizioni i campi dipolari locali sul ^{13}C sono annullati. Per disaccoppiare i protoni dai carboni nei solidi l’intensità del campo di disaccoppiamento deve essere in grado di irradiare tutte le transizioni dei protoni con una larghezza di bande di 40-50 kHz. Nei più comuni esperimenti che prevedono il disaccoppiamento dipolare ciò che si fa è irradiare soltanto durante l’acquisizione. In questo modo il consumo di potenza totale è minore ed il campione non si surriscalda.

2.3.3 La cross-polarizzazione (CP)

Un altro problema che sorge per l’acquisizione di spettri NMR di campioni solidi è che tali esperimenti possono essere estremamente lunghi a causa dei relativamente bassa velocità di rilassamento dei nuclei.

La tecnica CP è applicata a nuclei diluiti come ^{13}C o ^{29}Si caratterizzati da basse abbondanze isotopiche (1.1% per ^{13}C e 4.7% per ^{29}Si) e da bassi rapporti giromagnetici e, quindi, da deboli magnetizzazioni nette osservabili. Gli esperimenti NMR di tali nuclei sono molto lunghi e richiedono elevati numeri di scansioni. La tecnica CP consiste nel trasferimento di polarizzazione da nuclei abbondanti a nuclei diluiti. L’effetto è di aumentare il rapporto segnale rumore (S/N). Il trasferimento di polarizzazione fra nuclei che hanno differenti frequenze di Larmor si ottiene

variando gli impulsi di radiofrequenze B_1 sulle due specie nucleari consentendo così il *matching* dei loro livelli energetici. Questo *matching* è chiamato condizione di Hartman-Hahn [12]. Ad esempio nel caso di un sistema contenente protoni e carboni la condizione di Hartman-Hahn è:

$$\gamma_C B_{1C} = \gamma_H B_{1H} \quad (17)$$

dove γ_C e γ_H sono i rapporti giromagnetici di carbonio e protone rispettivamente. Poiché γ_H è quattro volte γ_C il *matching* avviene quando la forza del campo magnetico a radiofrequenze applicato B_{1C} è quattro volte la forza di quello applicato al protone B_{1H} . L’effetto è un aumento dell’intensità del segnale del nucleo diluito pari al valore del rapporto fra i γ delle due specie nucleari. Nel caso di protoni e carboni, poiché $\gamma_H/\gamma_C = 4$, il fattore di aumento è 4. È importante a tal proposito dire che la condizione di Hartman-Hahn deve essere mantenuta per un tempo τ_C detto tempo di contatto e ciò consente la massimizzazione dell’intensità del segnale. Tuttavia τ_C non può eccedere un certo valore ottimale che dipende dal campione analizzato e al di sopra del quale intervengono meccanismi di rilassamento che causano perdita in intensità del segnale. Una rappresentazione della sequenza di impulsi CP è riportata in figura 10.

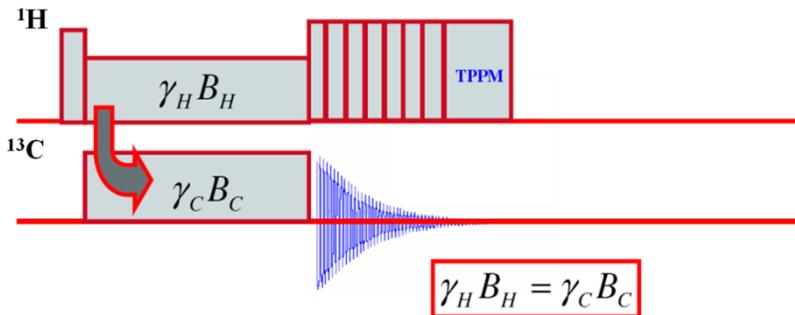


Fig. 10. La sequenza di impulsi CP. L’equazione riportata nel riquadro in basso descrive la condizione di Hartman-Hahn.

2.4. I tempi di rilassamento ed il loro uso nell’NMR in stato solido

Come abbiamo già visto, dopo che è stato applicato l’impulso a radiofrequenza, il sistema si trova in uno stato energetico eccitato. Tale stato ad elevata energia indica che gli spin nucleari sono orientati in modo antiparallelo rispetto a B_0

Per tornare alla condizione di equilibrio termico, l’eccesso di energia deve essere scambiato con i nuclei circostanti mediante un’emissione stimolata che riporta alcuni nuclei all’orientazione parallela a B_0 . La velocità con la quale avviene tale processo è determinata da due costanti detti tempi di rilassamento: il tempo di rilassamento spin-reticolo (T_1) ed il tempo di rilassamento spin-spin (T_2).

I tempi di rilassamento sono dei parametri strettamente legati alle proprietà del materiale analizzato. Infatti tali parametri sono strettamente legati alla dinamica del campione analizzato.

2.4.1. Tempo di rilassamento spin-reticolo (T_1)

La velocità del ritorno del sistema all’equilibrio e cioè il riallineamento della magnetizzazione lungo l’asse z dipende dalla velocità dello scambio energetico fra i nuclei ed il reticolo [4]. Il processo mediante il quale la magnetizzazione viene ricostituita lungo l’asse z è caratterizzata da una costante temporale, T_1 , detta tempo di rilassamento longitudinale. Il T_1 è spesso chiamato tempo di rilassamento spin-reticolo e dipende dall’efficacia del trasferimento energetico dai nuclei eccitati al reticolo.

2.4.2. Tempo di rilassamento spin-spin (T_2)

La magnetizzazione generata nel piano xy dall’impulso di eccitazione a radiofrequenza, decresce attraverso un processo di rilassamento differente da quello del rilassamento spin-reticolo e riguarda il ritorno all’equilibrio attraverso la perdita di coerenza della magnetizzazione trasversale dei nuclei. La magnetizzazione subisce un defasamento nel piano xy causato dalle differenze nelle frequenze di precessione di nuclei adiacenti. In questo caso l’energia viene trasferita adiabaticamente fra i nuclei visto che essi sono distribuiti fra posizioni ad alta ed a bassa energia. Queste differenze interne causano un processo “flip-flop” e quindi

una perdita di coerenza. Visto che questo scambio interno adiabatico avviene fra due spin differenti, il rilassamento magnetico trasversale, T_2 , è anche chiamato tempo di rilassamento spin-spin. Un altro contributo a T_2 deve essere considerato che non ha origine molecolare. Infatti la velocità di decadimento della magnetizzazione trasversale è influenzata da ogni disomogeneità del campo magnetico esterno B_0 . La disomogeneità del campo magnetico lungo il campione causa frequenze di precessione diverse in diverse parti del campione e ciò causa una addizionale perdita di coerenza irreversibile. Il valore sperimentale del tempo di rilassamento spin-spin T_2^* è la somma del reale T_2 interno e del contributo risultante dalla non uniformità del campo magnetico esterno.

2.4.3. Il tempo di cross polarizzazione (T_{CH})

Come abbiamo visto, il tempo di contatto, τ_c , durante un esperimento CP non può eccedere un certo valore ottimale che dipende dal campione analizzato e al disopra del quale intervengono meccanismi di rilassamento che causano perdita in intensità del segnale. Un tipico andamento dell’intensità del segnale al variare del tempo di contatto è riportato in figura 11 (dinamica di cross polarizzazione).

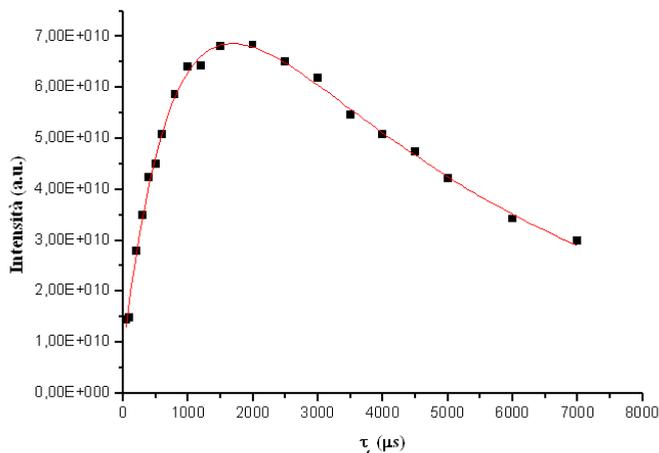


Fig. 11. Andamento dell’intensità del segnale NMR al variare del tempo di contatto τ_c in un esperimento di dinamica di cross-polarizzazione

Negli esperimenti CP la polarizzazione è trasferita dai nuclei abbondanti (come ad esempio ^1H) a nuclei meno abbondanti (come ad esempio ^{13}C) mediante interazioni dipolari. Quando gli spin delle due specie nucleari sono bloccati nel piano xy applicando la condizione di Hartmann-Hahn, la dinamica di cross polarizzazione è caratterizzata da una costante temporale detta tempo di cross polarizzazione, T_{CH} . Il valore di T_{CH} risulta essere indipendente dalla velocità di rotazione MAS. Ciò che si osserva durante un esperimento di dinamica di polarizzazione a tempo di contatto variabile (VCT) è un iniziale crescita dell’intensità del segnale ^{13}C con una velocità che è inversamente proporzionale alla costante T_{CH} . Dopo il valore ottimale di τ_c l’intensità comincia a diminuire con una velocità che è inversamente proporzionale ad un’altra costante temporale che è chiamata $T_{1\rho\text{H}}$ e che verrà discussa in seguito [13].

La dipendenza dell’intensità del segnale dal tempo di contatto è descritta dall’equazione [14]

$$I(\tau_c) = I_0 \alpha^{-1} \left[1 - \exp\left(-\alpha \frac{\tau_c}{T_{\text{CH}}}\right) \right] \times \exp\left(-\frac{\tau_c}{T_{1\rho\text{H}}}\right) \quad (18)$$

Dove I è l’intensità del picco, I_0 è l’intensità del picco in assenza di processi di rilassamento, τ_c è il tempo di contatto, $T_{1\rho\text{H}}$ è il tempo di rilassamento spin reticolo nel sistema di riferimento rotante e $\alpha = [1 - (T_{\text{CH}}/T_{1\rho\text{H}})]$.

Durante il tempo di contatto coesistono due processi di rilassamento opposti. Per piccoli valori di tempo di contatto prevale T_{CH} e l’intensità del segnale cresce esponenzialmente. Per lunghi tempi di conatto prevale $T_{1\rho\text{H}}$ e l’intensità decresce esponenzialmente.

Il tempo di cross polarizzazione T_{CH} tiene conto dell’interazione dipolare eteronucleare H-C che domina il processo di cross polarizzazione ed è una misura di quanto essa sia efficace per i nuclei ^{13}C del sistema in esame. L’efficacia del meccanismo di cross polarizzazione è perciò una misura della densità protonica attorno ad un determinato nucleo ed anche della mobilità attorno ad esso. In particolare più elevata è la densità protonica attorno ad un nucleo, più efficaci

saranno le interazioni dipolari e più corti saranno i valori di T_{CH} . Sistemi poco mobili in cui le interazioni dipolari risultano più intense saranno caratterizzati da corti valori di T_{CH} .

2.4.4. Tempo di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho}$)

Un altro meccanismo di rilassamento è presente nei campioni solidi allorquando durante un esperimento CP la magnetizzazione dei nuclei è bloccata nel piano xy durante il tempo di contatto. Questa situazione è simile a quella che si verifica all’equilibrio termico quando la magnetizzazione è allineata lungo l’asse z sotto l’influenza di B_0 . Nel caso della magnetizzazione nel piano xy essa sarà allineata lungo x o y dal campo magnetico a radiofrequenze B_1 . In questo caso però la magnetizzazione, originariamente generata da B_0 , la cui forza in termini di frequenza di Larmor è dell’ordine dei MHz, è troppo grande per essere sostenuta da B_1 che è di alcuni ordini di grandezza inferiore a B_0 . Questo genera un rilassamento della magnetizzazione bloccata nel piano xy la cui costante temporale, $T_{1\rho}$, è chiamata tempo di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante.

2.5. Tempi di rilassamento e dinamica (T_1 , T_2 e $T_{1\rho}$)

Il processi di rilassamento avvengono grazie alla presenza nel reticolo di energia a radiofrequenze opportune. Questa energia a tali radiofrequenze è dovuta ai nuclei magnetici ed agli elettroni fluttuanti nel reticolo. Le fluttuazioni generano campi magnetici che stimolano la transizione dagli stati ad alta energia a quelli a bassa energia determinando i valori dei tempi di rilassamento.

Per quanto riguarda i meccanismi caratterizzati dai tempi di rilassamento spin reticolo T_1 e $T_{1\rho}$ essi fanno sì che l’energia impiegata inizialmente per eccitare il sistema venga dissipata nel reticolo. Questa dissipazione di energia è irreversibile e causa una diminuzione dell’energia totale del sistema di spin.

L’agitazione termica genera moti molecolari che danno luogo a campi magnetici che oscillano in un ampio intervallo di frequenze. Se qualcuna delle componenti di questo “rumore magnetico” è orientata correttamente ed oscilla a

frequenze opportune si ha il trasferimento di energia fra gli spin nucleari ed il reticolo e ciò causa il rilassamento da alti a bassi livelli energetici. In particolare, fluttuazioni che avvengono alla o vicino alla frequenza di Larmor (intervallo dei MHz) favoriranno i processi di rilassamento caratterizzati dal tempo di rilassamento T_1 . Fluttuazioni che avvengono alla o vicino alla frequenza del campo magnetico B_1 (intervallo dei kHz) favoriranno i processi di rilassamento caratterizzati dal tempo di rilassamento $T_{1\rho}$.

Nei campioni allo stato solido caratterizzati da movimenti molecolari molto lenti, i valori di T_1 e $T_{1\rho}$ saranno molto lunghi (rilassamento sfavorito). Valori di T_1 e $T_{1\rho}$ molto lunghi caratterizzeranno altresì anche campioni molto fluidi per i quali le fluttuazioni sono troppo veloci rispetto alle frequenze necessarie al rilassamento.

I tempi di rilassamento spin reticolo T_1 e $T_{1\rho}$ sono specifici per ogni molecola e forniscono informazioni sulla dinamica molecolare dei momenti magnetici. Infatti, i campi magnetici locali fluttuanti sono generati principalmente dai movimenti molecolari. Ciò implica che quando il reticolo possiede grande mobilità a frequenze appropriate il T_1 risulta corto. Su tali basi, il T_1 è corto per i liquidi dove i moti molecolari coprono un ampio intervallo di frequenze ed è lungo per i solidi in cui i movimenti sono impediti ed avvengono in un intervallo di frequenze molto stretto. Quando un solido è riscaldato ed assume le caratteristiche di un liquido viscoso, il T_1 si accorcia dato che il trasferimento di energia termica cresce in conseguenza dei più rapidi moti molecolari. Si raggiungerà un minimo di T_1 quando il sistema si trova allo stato di liquido viscoso. Continuando a riscaldare il sistema, i movimenti diventano troppo rapidi per consentire un efficiente trasferimento di energia termica ed il valore di T_1 cresce nuovamente [6].

Il T_2 , fornisce informazioni sulla distribuzione delle frequenze di risonanza e sui campi magnetici locali sperimentati dai momenti magnetici dei nuclei. I campi magnetici locali sono legati alla struttura ed alla natura chimica dell'intorno chimico dei nuclei. Nei liquidi i campi magnetici locali fluttuano molto rapidamente e vengono mediati a zero e ciò significa che i campi interni sono deboli ed i T_2 sono lunghi. Nei solidi gli atomi occupano posizioni che possiamo definire fisse ed i

campi interni intensi. Tali campi contribuiscono alla rapida perdita di coerenza della magnetizzazione trasversale causando un accorciamento dei T_2 (microsecondi).

È opportuno a questo punto introdurre il concetto di tempo di correlazione t_c . Il tempo di correlazione la cui trattazione più approfondita va oltre gli scopi di questa tesi è legato alla rapidità delle fluttuazioni che favoriscono i processi di rilassamento. In particolare, rapide fluttuazioni sono caratterizzate da piccoli valori di t_c , lente fluttuazioni sono caratterizzate da lunghi valori di t_c . In figura 12 è riportato l’andamento dei tempi di rilassamento T_1 , $T_{1\rho}$ e T_2 in funzione del tempo di correlazione [15] secondo il modello teorico di Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) [16].

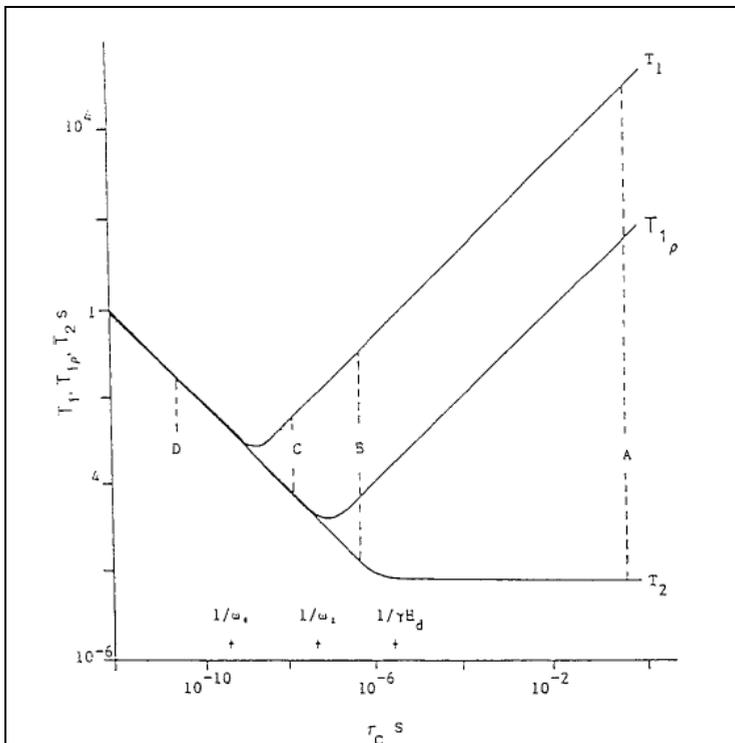


Fig. 12. Andamento dei tempi di rilassamento T_1 , $T_{1\rho}$ e T_2 in funzione del tempo di correlazione per rilassamenti determinati solo da interazioni dipolari .

L’andamento dei tempi di rilassamento in funzione del tempo di correlazione presenta un minimo tranne che nel caso di T_2 e riflette quanto detto finora e cioè che sistemi caratterizzati da scarsa (t_c lunghi) o elevata mobilità (t_c corti) avranno lunghi tempi di rilassamento.

Per correlare i tempi di rilassamento trovati sperimentalmente alla dinamica molecolare ed alla morfologia del sistema è necessario conoscere se il tempo di correlazione del sistema studiato si trovi a sinistra o a destra del minimo delle curve riportate [17]. Questo perché a sinistra del minimo una diminuzione dei tempi di rilassamento implica t_c più grandi e cioè moti più lenti (sistemi più rigidi). Viceversa a destra del minimo moti più lenti sono caratterizzati da tempi di rilassamento lunghi. Sperimentalmente è stato trovato che per polimeri semicristallini o amorfi, specialmente per quelli che hanno valori di temperatura di transizione vetrosa, T_g , molto superiori alla temperatura ambiente (come quelli trattati in questa tesi), i tempi di correlazione si trovano a destra del minimo delle curve per cui inducendo rigidità in tali sistemi i valori dei tempi di rilassamento aumentano.

2.6. Spin diffusion

Nei campioni solidi nei quali abbiamo visto che generalmente si verifica che $T_1 \gg T_2$, l’energia in eccesso può rimanere nel sistema di spin per lungo tempo prima di essere trasferita al reticolo. La spin diffusion è un processo che prevede il trasferimento di magnetizzazione senza diffusione di materia e che è più efficace per nuclei abbondanti come i protoni. Questo fenomeno agisce sul sistema di spin mediando via i gradienti spaziali della magnetizzazione attraverso l’accoppiamento dipolare omonucleare. Il meccanismo della spin diffusion è di tipo flip flop che coinvolge lo scambio energetico fra due spin uguali accoppiati che conserva l’energia totale del sistema. Infatti l’energia persa da uno spin viene trasferita al vicino ad esso accoppiato attraverso un meccanismo di cambio simultaneo di orientazione che conserva la magnetizzazione netta producendo soltanto un cambiamento locale degli stati di spin nel sistema. In un sistema di spin $\frac{1}{2}$ uno spin si riorienta verso l’alto ed uno verso il basso come mostrato in figura 13.

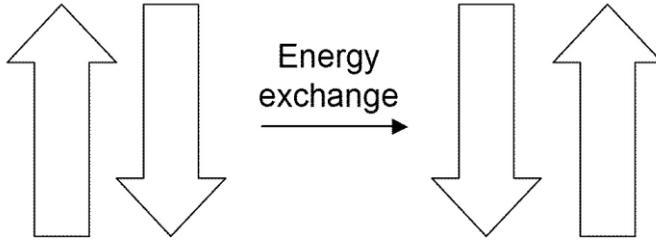


Fig. 13. Riorientazione degli spin mediante il meccanismo “flip-flop” alla base del fenomeno della spin diffusion.

Per tempi lunghi, per effetto degli scambi energetici, i gradienti locali di magnetizzazione longitudinale presenti a causa dell’eterogeneità nella mobilità dei differenti domini, vengono meno. Tuttavia per tempi brevi tale processo mostra una dipendenza temporale che può essere espressa attraverso un’equazione di diffusione [18]:

$$\frac{\partial M(r,t)}{\partial t} = D(r) \frac{\partial^2 M(r,t)}{\partial^2 r} \quad (19)$$

Dove M rappresenta la concentrazione di magnetizzazione locale in una posizione indicata dal vettore r e D è il coefficiente di diffusione. Risolvendo l’equazione di diffusione otteniamo un valore per la lunghezza media del cammino di diffusione della magnetizzazione [19]

$$\langle r^2 \rangle = nDT \quad (20)$$

Dove n è un fattore che varia fra 1 e 6 a seconda del modello geometrico scelto per descrivere la diffusione e T indica il tempo mediante il quale si propaga la magnetizzazione. Questa equazione spiega come investigando il processo di spin diffusion sia possibile ottenere informazioni sulle dimensioni di domini in materiali eterogenei. Mediante l’analisi della spin diffusion possono essere investigate le dimensioni medie di domini nell’intervallo tra 0.5 nm a 200 nm.

2.7 Bibliografia

- [1] Abragam A., Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press: London, (1961).
- [2] Mehring M., Principles of High Resolution NMR of Solids, Springer-Verlag: Berlin, 2nd ed., (1983).
- [3] Slichter C.P., Principles of Nuclear Magnetism, Springer-Verlag, Berlin, (1978).
- [4] Levitt M. H., Spin dynamics, John Wiley & Sons, Chichester, (2001).
- [5] Duer M., Solid-State NMR Spectroscopy: Principles and Applications, Blackwell Science, UK, (2002).
- [6] Konig J.L., Spectroscopy of polymers, Elsevier Science, 2nd ed.; (1999).
- [7] Lowe I., Free Induction Decays of Rotating Solids, *J. Phys. Rev. Lett.*, 2, (1959), 285–287.
- [8] Andrew E.R., Bradbury A., Eades R.G., Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation *Nature*, 183, (1959), 1802–1803.
- [9] Andrew E.R., Bradbury A., Eades R.G., Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed, *Nature*, 182, (1958), 1659–1659.
- [10] Sarles L.R., Cotts R.M., Double Nuclear Magnetic Resonance and the Dipole Interaction in Solids, *Phys. Rev.*, 111, (1958), 853–859.
- [11] Bloch F., Theory of Line Narrowing by Double-Frequency Irradiation, *Phys. Rev.* 111, (1958), 841–853.
- [12] Hartmann S.R., Hahn E.L., Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame, *Phys. Rev.*, 128, (1962), 2042–2053.
- [13] Schaefer J., Stejskal E.O., Steger T.R., Sefcik M.D., McKay R.A., Carbon-13 ($T_{1\rho}$) Experiments on Solid Glassy Polymers, *Macromolecules*, 13, (1980), 1121–1126.
- [14] Firetto V., Scialdone O., Silvestri G., Spinella A., Galia. A., Copolymerization of vinylidene fluoride and acrylic acid in supercritical carbon dioxide *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48, (2010), 109–121.

- [15] Guo M., Comments on the structural heterogeneity and molecular motion in poly(vinyl chloride) (PVC) and poly(ether-ester) characterized by Solid State NMR, *Macromolecules*, 30, (1997), 1234-1235.
- [16] Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V., Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption, *Phys. Rev.* 73, (1948), 679–712.
- [17] Avolio R., Gentile G., Avella M., Capitani D., Errico M.E., Synthesis and Characterization of Poly(methylmethacrylate)/Silica Nanocomposites: Study of the Interphase by Solid State NMR and Structure/Properties Relationships, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48, (2010), 5618-5629.
- [18] Bloembergen N., *Physica* On the interaction of nuclear spins in a crystalline lattice, 15, (1949), 386–426.
- [19] McBrierty V., Paker K.J., *Nuclear Magnetic Resonance in Solid Polymers*; Cambridge University Press: Cambridge, (1993).

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1 Materiali e metodi di sintesi

Il 2,2-Bis[4-(glycidilossi)fenil]propano (DGEBA), il Tetraglicidil-4,4'-diamminodifenilmetano (TGDDM), il Bis(4-glicidilossifenil) metano (DGEBF) e gli agenti di curing 4,4'-Diamminodifenil sulfone (DDS) ed anidride esaidroftalica (HHPA) sono stati acquistati presso la Aldrich e sono stati utilizzati senza ulteriore purificazione.

I materiali studiati nell'ambito della presente tesi sono stati preparati presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Gestionale Informatica e Meccanica (DICGIM) dell'Università degli Studi di Palermo.

DGEBA+DDS: Il materiale è stato ottenuto da una miscela costituita da 2,2-Bis[4-(glicidilossi) fenil] propano, diglicidil etero del bisfenolo A (DGEBA) e dall'agente di cura 4,4' diamminodifenil sulfone (DDS) le cui strutture sono riportate in figura 1.

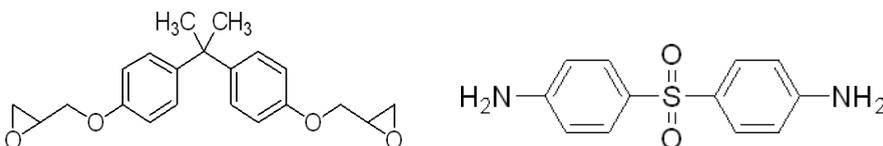


Fig 1. Struttura della resina epossidica DGEBA (a sinistra) e dell'agente di cura DDS (a destra).

I due componenti sono stati miscelati a 80°C per 2 h e posti in uno stampo. Il processo di cura è stato condotto utilizzando una pressa idraulica termo-programmabile con una velocità di riscaldamento di 2°C/min. È stata scelta una temperatura di cura di 180°C attraverso esperimenti preliminari di calorimetria a scansione differenziale (DSC) non riportati in questa tesi. La miscela è stata curata per 10, 45, 90, 120 min sulla base di prove DSC isoterme qui non riportate.

DGEBA+HHPA: Il materiale è stato ottenuto da una miscela costituita da 2,2-Bis[4-(glicidilossi) fenil] propano diglicidil etero del bisfenolo A (DGEBA), dall'agente di cura anidride esaidroftalica (HHPA), e dal catalizzatore Tris(dimetilamminometil)fenolo (DMP 30). Le strutture dell'agente di cura HHPA e del catalizzatore DMP 30 sono riportate in figura 2.

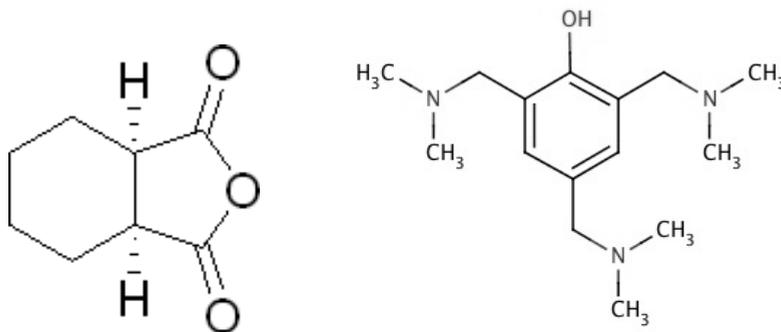


Fig 2. Struttura dell'agente di cura HHPA (a sinistra) e del catalizzatore DMP 30 (a destra).

La resina epossidica è stata riscaldata ad una temperatura di 60°C ed agitata meccanicamente, è stata aggiunta quindi l'anidride liquida e il sistema è stato tenuto in agitazione per 45 minuti.

Una volta ottenuta una miscela trasparente è stato aggiunto il catalizzatore e il sistema così completo è stato tenuto in agitazione per altri 2 minuti.

Il processo di cura è stato eseguito con le modalità utilizzate nel sistema DGEBA+DDS. È stata scelta la temperatura di processo di 130°C attraverso esperimenti preliminari di calorimetria a scansione differenziale (DSC) non riportati in questa tesi.

I tempi di cura scelti attraverso prove DSC isoterme qui non riportate, per l'ottenimento di differenti gradi di reticolazione, sono i seguenti: 10 min, 20 min e 120 min.

TGDDM+DDS: Il materiale è stato ottenuto da una miscela costituita da tetraglicidil-4,4'-diamminodifenilmetano (TGDDM) e dall'agente di cura DDS. La struttura della resina epossidica TGDDM è riportata in figura 3.

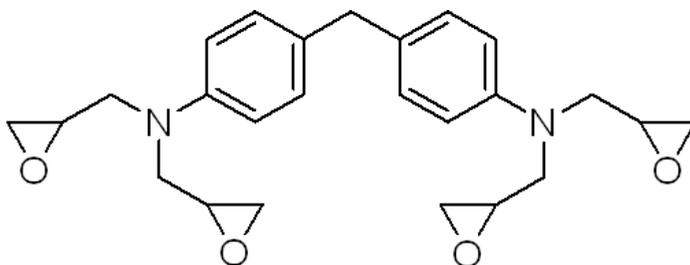


Fig 3. Struttura della resina epossidica TGDDM.

La procedura della miscelazione prevede il riscaldamento della resina epossidica, in un bagno termostato, alla temperatura di 80°C, per mezzo di un agitatore meccanico. Successivamente è stato aggiunto l'agente di cura e la miscela ottenuta viene tenuta in agitazione ad una temperatura di 80°C per 30 minuti. La temperatura viene successivamente settata a 130°C ed il sistema viene tenuto in agitazione per altri 30 a questa temperatura.

In questo caso la temperatura di cura, scelta in base alle analisi calorimetriche è di 180°C, mentre i tempi di cura scelti sono 120 min e 5 min.

TGDDM+HHPA: Il materiale è stato ottenuto da una miscela costituita da TGDDM ed HHPA. La resina epossidica viene riscaldata alla temperatura di 80°C in un sistema di miscelazione e posta in agitazione per mezzo di un agitatore meccanico. Successivamente l'anidride liquida viene aggiunta alla resina e il sistema viene tenuto in agitazione per 40 minuti alla temperatura di 80°C. Aggiunto il catalizzatore, il sistema viene tenuto in agitazione per 2 minuti.

Per il processo di cura è stata scelta in questo caso la temperatura di 110°C e i seguenti tempi di cura: 120min, 20min.

DGEBA+DDS e DGEBA+DDS+PES: L'invecchiamento idrotermico accelerato dei due sistemi è stato effettuato immergendo i campioni in acqua distillata a 70°C. I campioni sono stati invecchiati per una settimana e per un mese.

DGEBF: Il materiale è stato ottenuto miscelando il bis (-glicidilossifenil) metano (DGEBF) con l'iniziatore cumiltoliliodonio pentafluorofenilborato. Le strutture della resina epossidica DGEBF e dell'iniziatore sono riportate in figura 4.

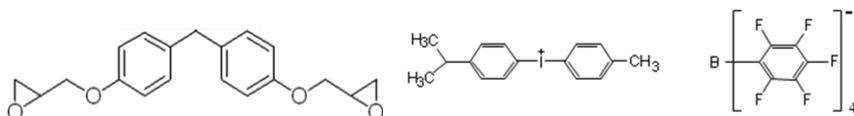


Fig 4. Struttura della resina epossidica DGEBF (a sinistra) e dell'iniziatore cumiltoliliodonio pentafluorofenilborato (a destra).

Prima del curing i due composti sono stati posti in un bagno termostatico sotto agitazione a 40°C per 2 h fino a completa omogeneizzazione. La miscela così ottenuta è stata posta in stufa a 70°C per 1 h sia per dissolvere completamente l'iniziatore che per rimuovere l'aria intrappolata durante la miscelazione.

Il curing per irraggiamento è stato effettuato in stampi di acciaio chiusi di dimensioni di 150x150x4 mm presso i laboratori del ISOF – CNR di Bologna mediante un acceleratore lineare 12 MeV Vickers. La dose di irraggiamento ed il rateo di dose sono stati 80 kGy e 70 kGy/h per la miscela contenente 0.1 phr di iniziatore e 150 kGy, 840 kGy/h per la miscela contenente 1 phr di iniziatore. Durante l'irraggiamento la temperatura è stata monitorata mediante un termoresistore collegato ad un computer.

3.2 Esperimenti NMR

Gli spettri ¹³C Cross Polarization - Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (¹³C {¹H} CP-MAS NMR) sono stati acquisiti a temperatura ambiente con uno spettrometro Bruker Avance II 400 MHz (9.4 T) operante a 100.63 MHz

per il nuclide ^{13}C . Tutti gli esperimenti sono stati condotti con una velocità di rotazione MAS di 13 kHz, 1024 scansioni, tempo di contatto di 1.5 ms, tempo di delay di 2 sec ed un impulso di eccitazione sul nuclide ^1H di 4.25 μs . In figura 5 è riportata la sequenza di impulsi $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR

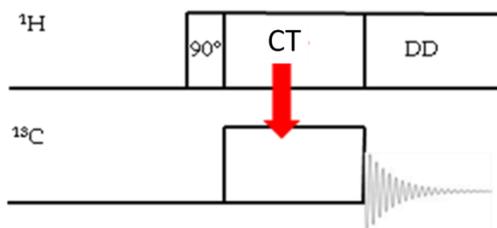


Fig. 5. Sequenza di impulsi $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR.

Tutti i campioni sono stati frantumati e posti in rotori di zirconia da 4 mm muniti di tappi in KEL-F utilizzando silice come filler per evitare disomogeneità all'interno del rotore. L'ottimizzazione della condizione di Hartmann-Hahn è stata ottenuta utilizzando uno standard di adamantano. Tale composto è stato utilizzato anche come riferimento esterno di chemical shift.

In figure 6-10 sono riportati gli spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR di tutti i materiali studiati. Nelle figure sono inoltre riportate le assegnazioni dei chemical shift isotropi.

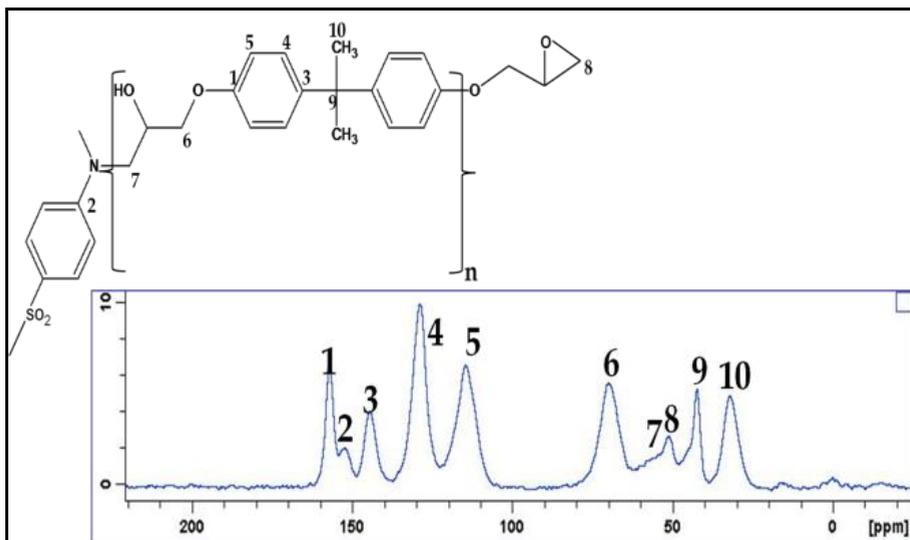


Fig 6. Spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero DGEBA+DDS.

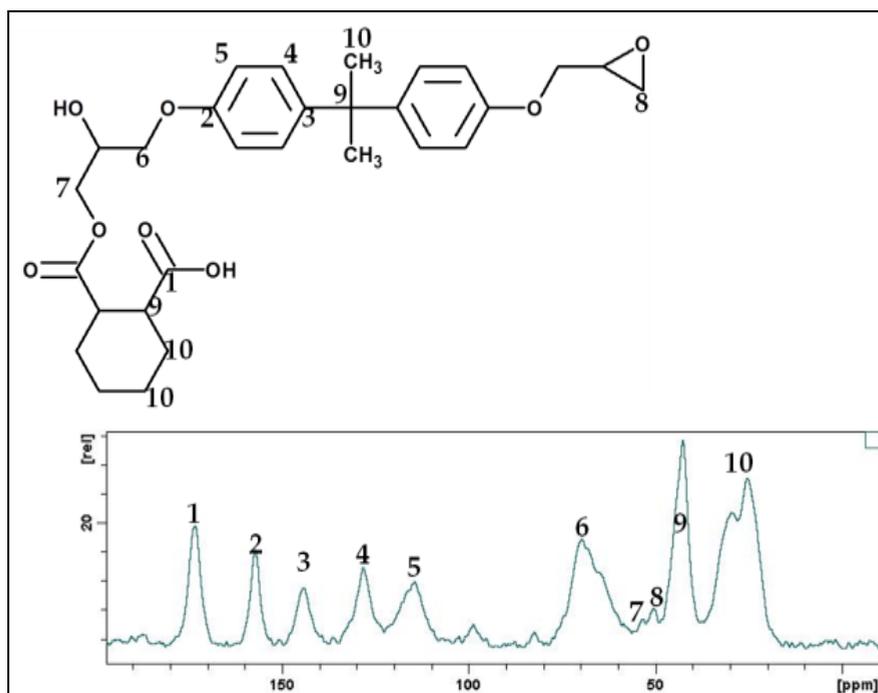


Fig 7. Spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero DGEBA+HHPA.

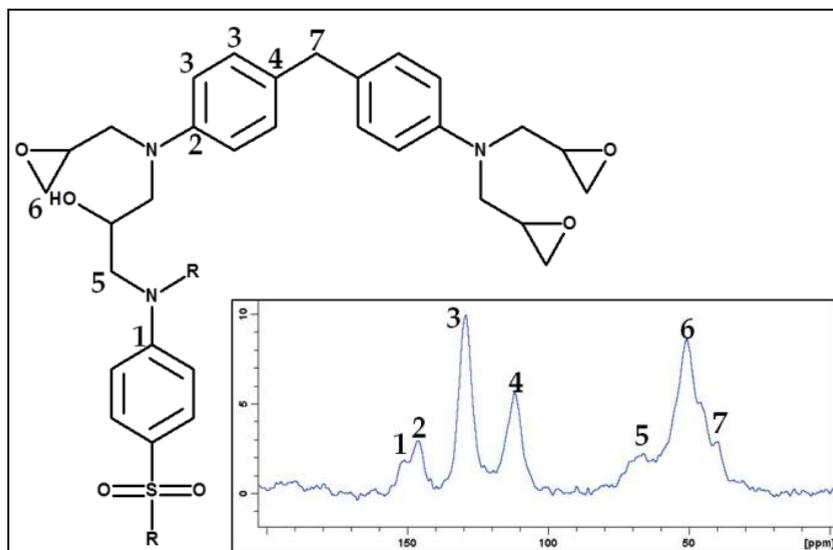


Fig 8. Spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero TGDDM+DDS.

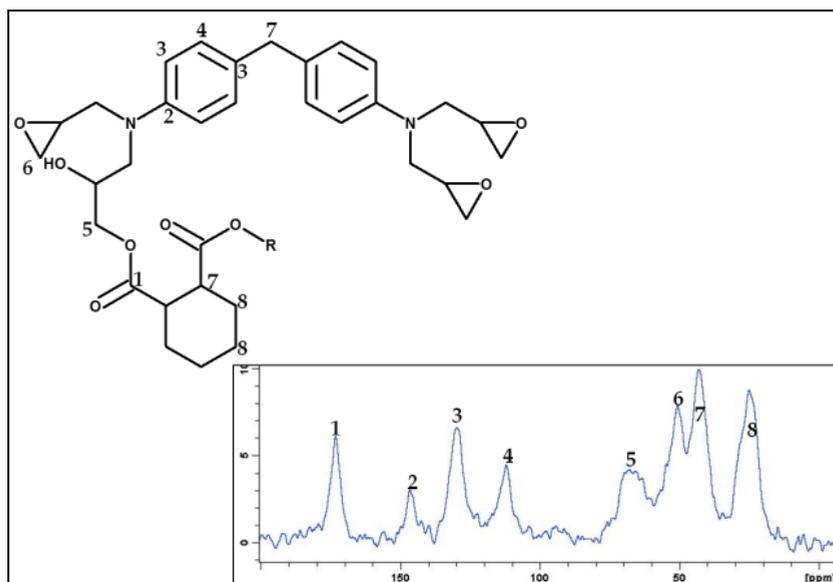


Fig 9. Spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero TGDDM+HHPA.

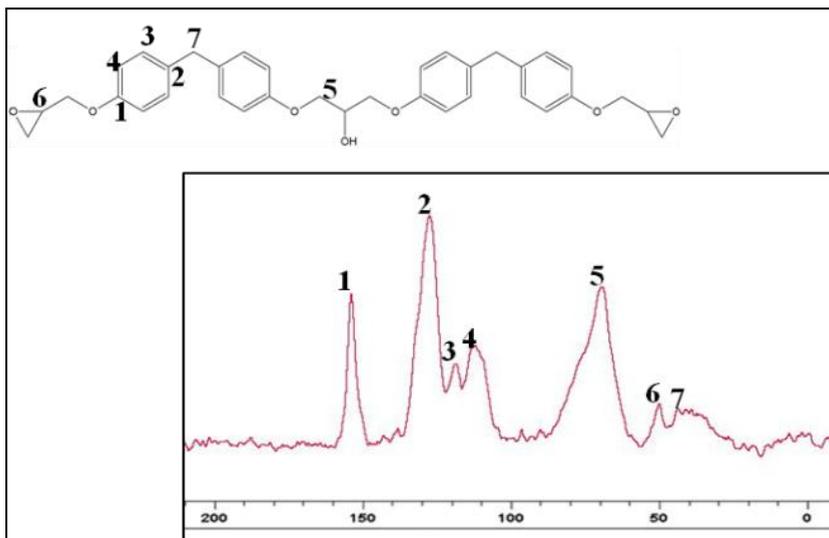


Fig 10. Spettro $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR della resina epossidica DGEBA.

Esperimenti di tempo di contatto variabile (VCT). I tempi di contatto per gli esperimenti sono stati scelti in un intervallo da 0.05 a 7.0 ms.

In figura 11 è riportata la rappresentazione delle sequenza di impulsi utilizzata per gli esperimenti VCT.

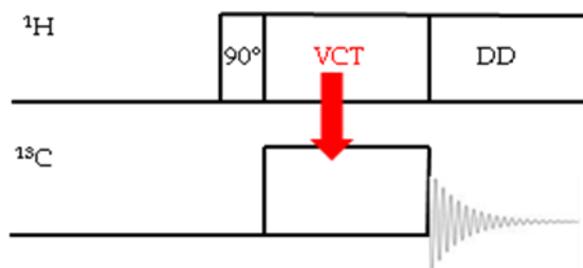
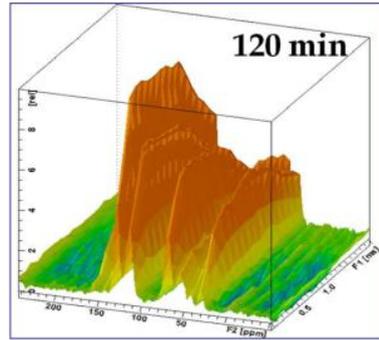
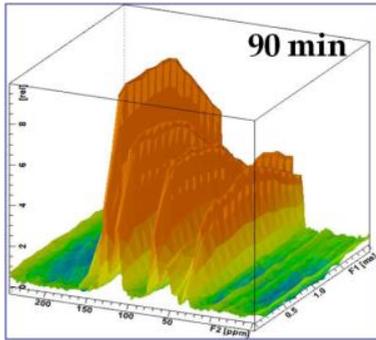
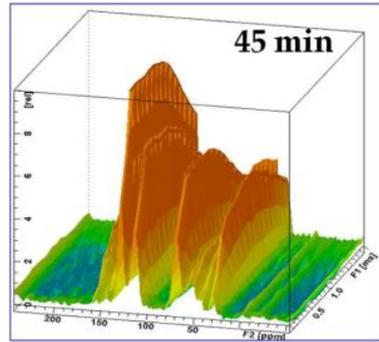
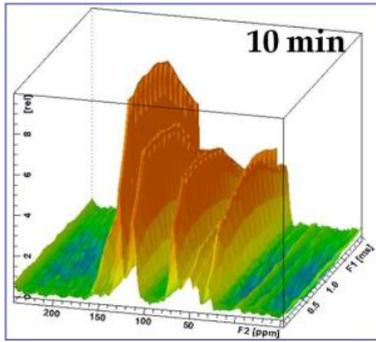
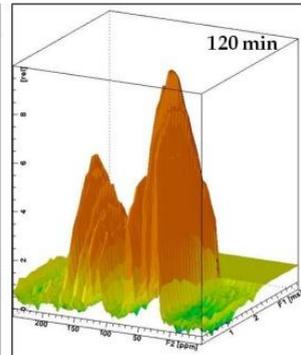
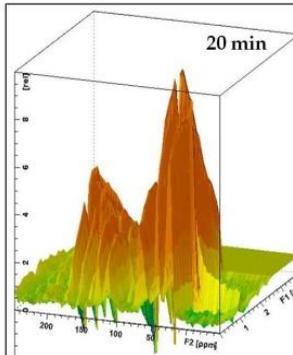
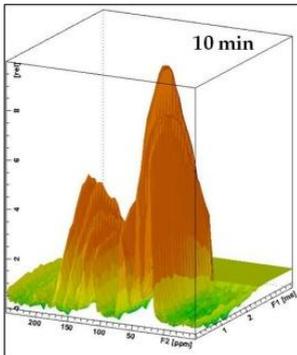


Fig 11. Sequenza di impulsi utilizzata per gli esperimenti VCT.

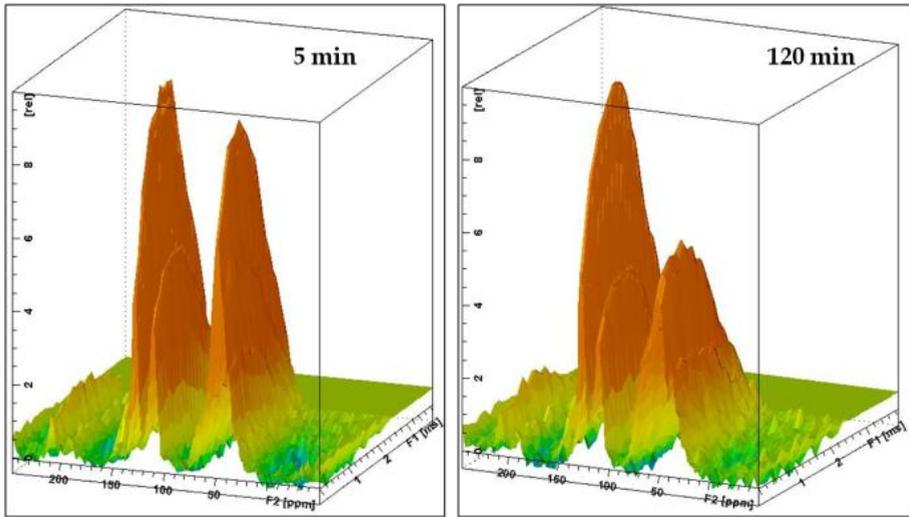
In figura 12 per tutti i materiali negli assi x ed y è riportato lo spettro $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR, nell'asse z il tempo di contatto.



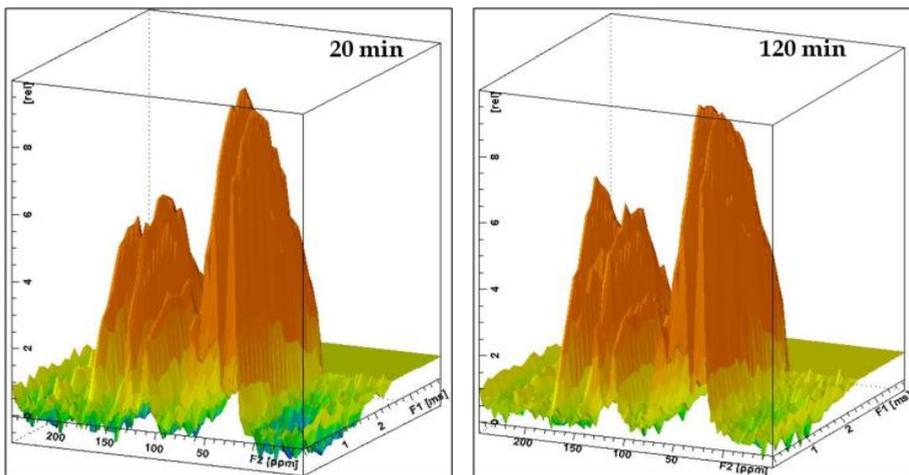
DGEBA+DDS



DGEBA+HHPA



TGDDM+DDS



TGDDM+HHPA

Fig 12. Spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR in funzione del tempo di contatto per tutti i materiali tempo di cura variabile.

Esperimenti di spin lock variabile (VSL), sono stati condotti utilizzando la sequenza di impulsi $90^\circ\text{-}\tau\text{-spin-lock}$ prima della cross-polarizzazione. L'acquisizione dei dati è stata effettuata utilizzando impulsi di spin-lock in un

intervallo da 0.1 a 7.5 ms ed un tempo di contatto di 1.5 ms. In figura 13 è riportata la sequenza di impulsi utilizzata per gli esperimenti VSL

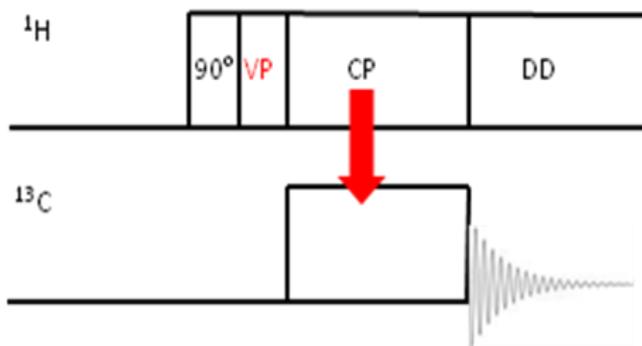
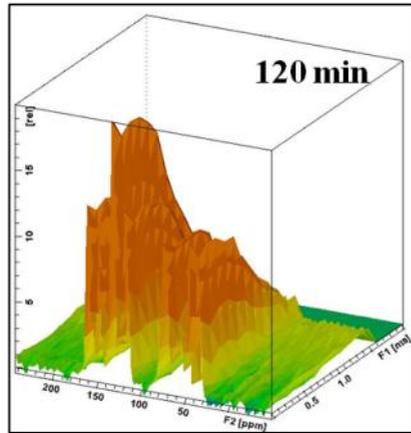
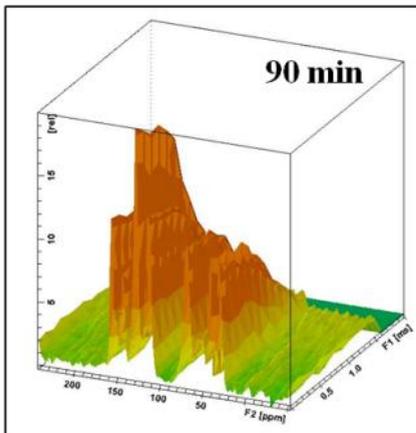
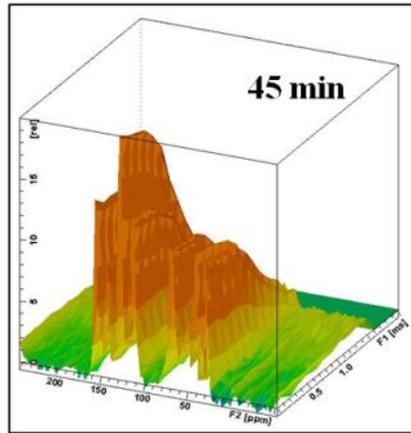
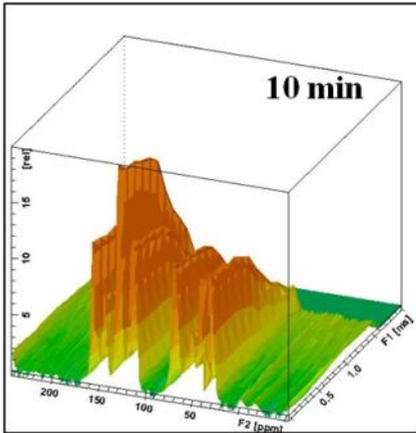
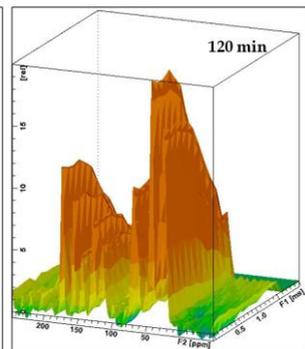
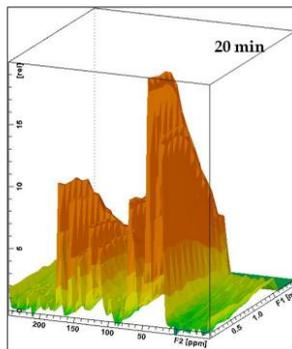
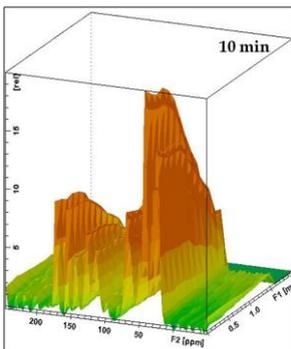


Fig 13. Sequenza di impulsi utilizzata per gli esperimenti VSL

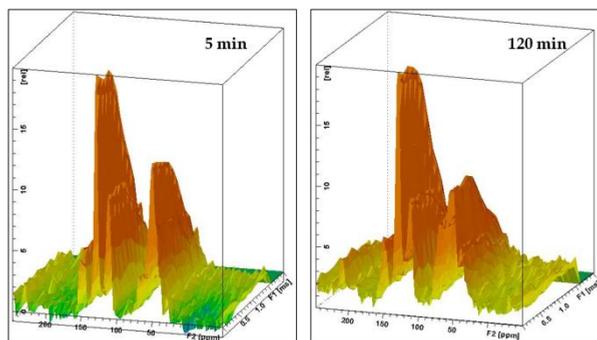
In figura 14, per tutti i materiali negli assi x ed y è riportato lo spettro $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR in funzione della durata dell'impulso di spin lock (asse z).



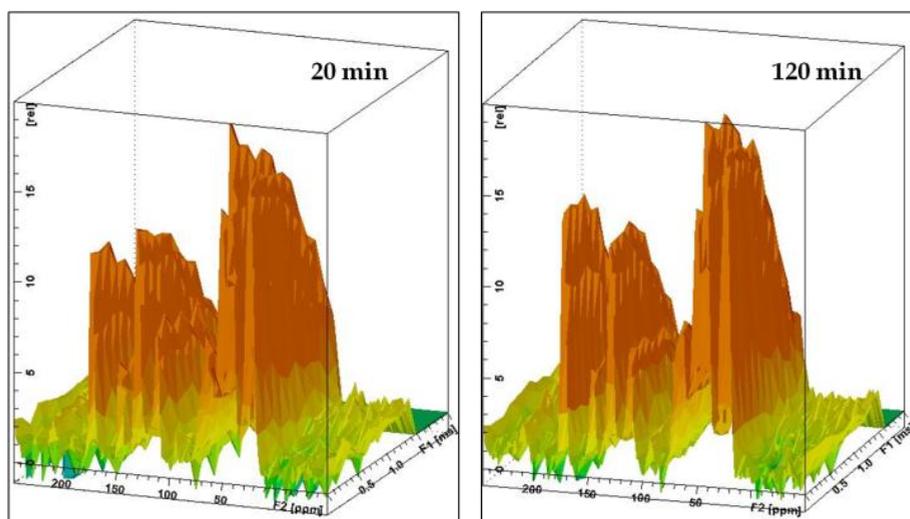
DGEBA+DDS



DGEBA+HHPA



TGDDM+DDS



TGDDM+HHPA

Fig 14. Spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR in funzione della durata dell'impulso di spin lock per tutti i materiali.

Esperimenti di spin lock variabile (VSL), sono stati condotti utilizzando la sequenza di impulsi $90^\circ-\tau$ -spin-lock dopo della cross-polarizzazione sul ^{13}C . L'acquisizione dei dati è stata effettuata utilizzando impulsi di spin-lock in un intervallo da 0.4 a 30 ms ed un tempo di contatto di 1.5 ms. In figura 15 è riportata la sequenza di impulsi utilizzata per gli esperimenti VSL

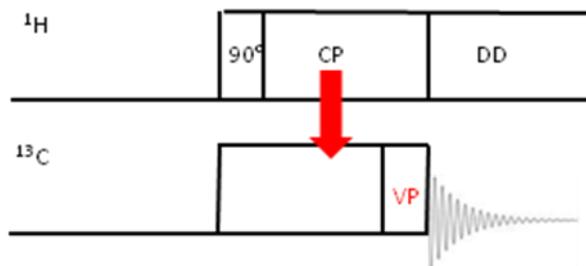
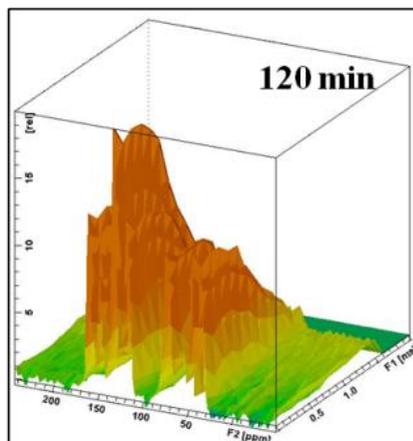
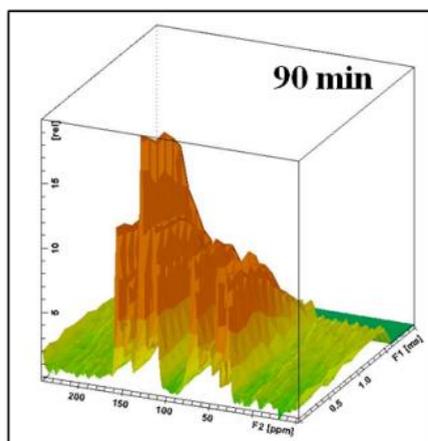
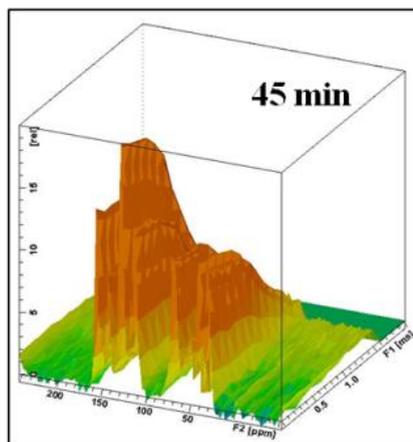
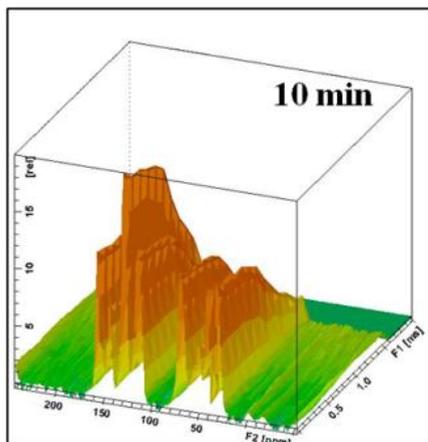
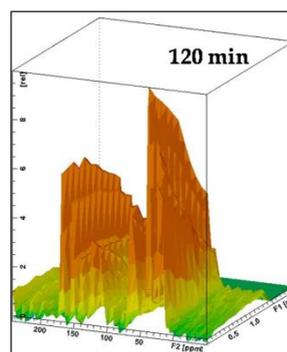
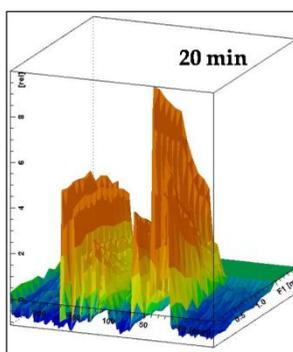
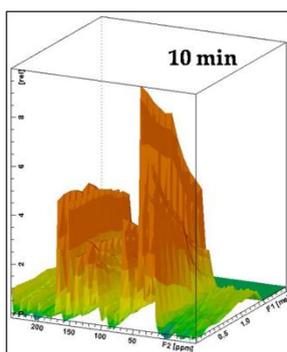


Fig 15. Sequenza di impulsi utilizzata per gli esperimenti VSL

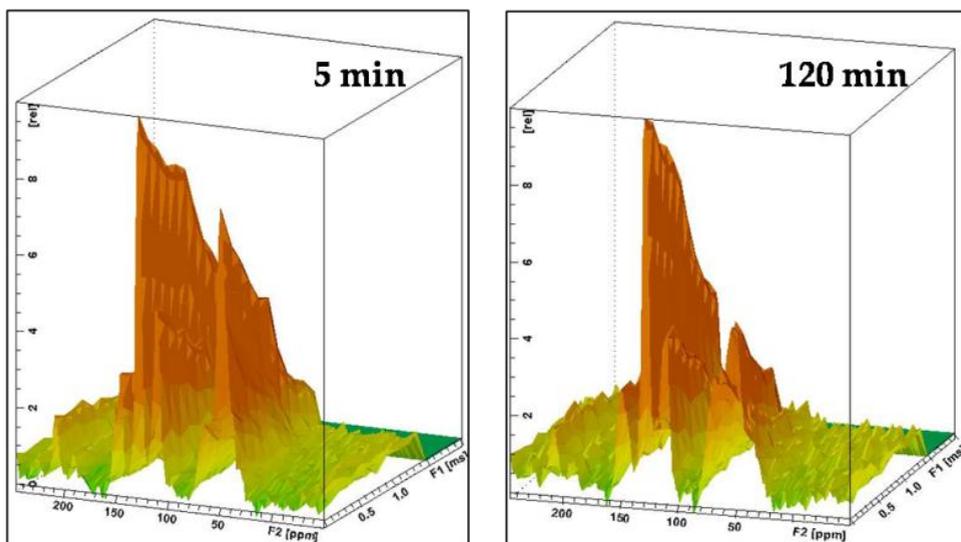
In figura 16, per tutti i materiali negli assi x ed y è riportato lo spettro $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR in funzione della durata dell'impulso di spin lock (asse z).



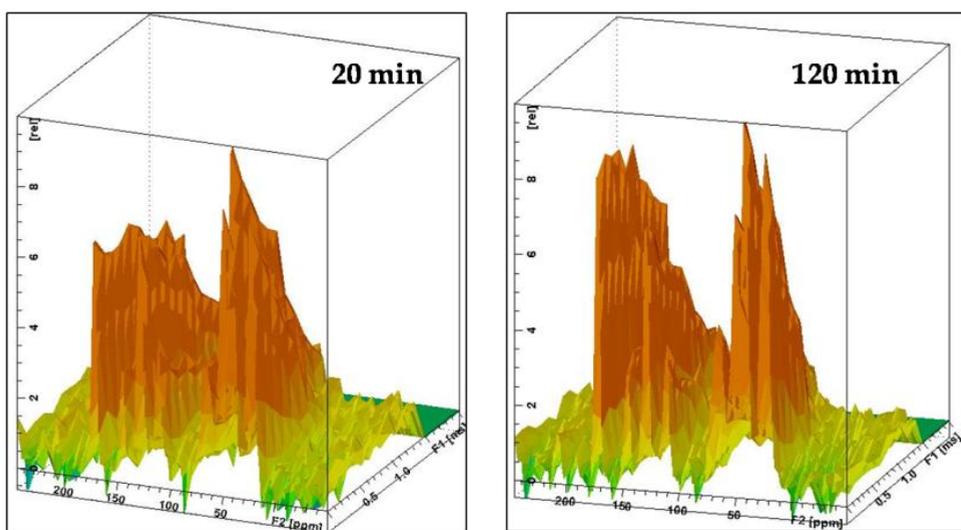
DGEBA+DDS



DGEBA+HHPA



TGDDM+DDS



TGDDM+HHPA

Fig 16. Spettri ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR in funzione della durata dell'impulso di spin lock per tutti i materiali

Esperimenti di saturation recovery, sono stati condotti utilizzando la sequenza di impulsi $90^\circ-\tau-90^\circ$ prima della cross-polarizzazione. L'acquisizione dei dati è stata effettuata utilizzando un delay variabile fra i due impulsi di 90° in un intervallo da 0.01 to 3 s ed un tempo di contatto di 1.5 ms. In figura 17 è riportata la sequenza di impulsi utilizzata per gli esperimenti di saturation recovery.

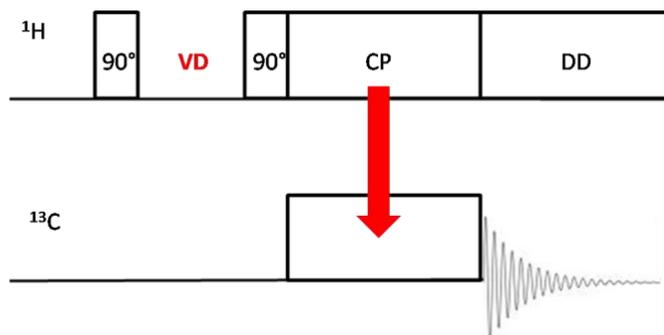
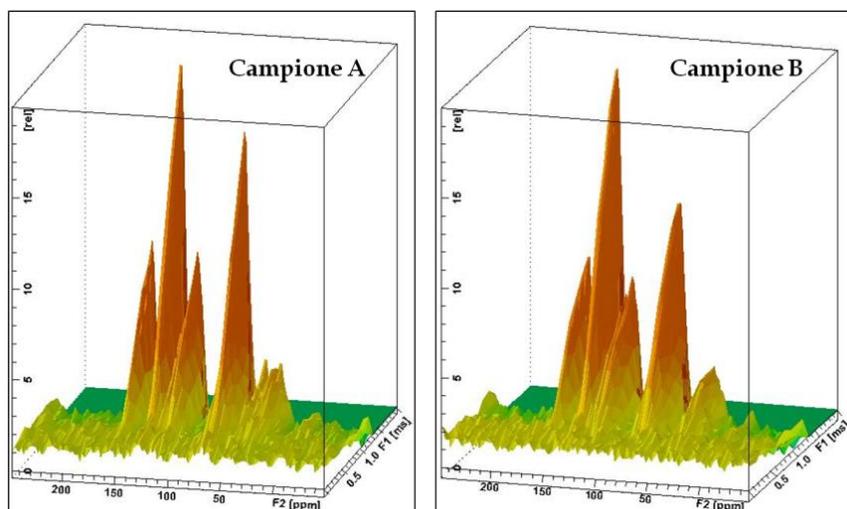
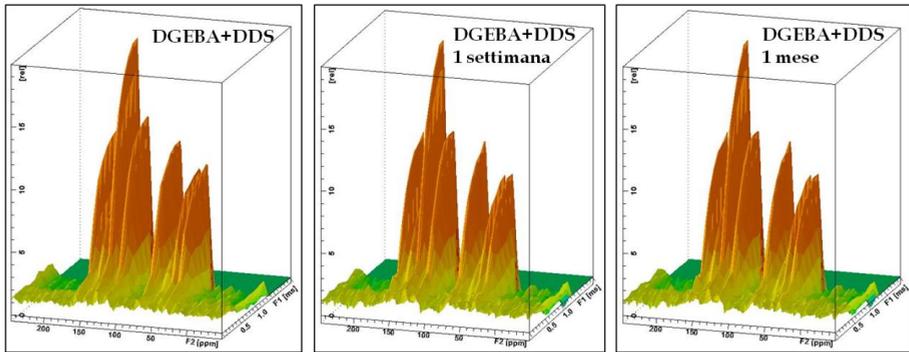


Fig 17. Sequenza di impulsi utilizzata per gli esperimenti di saturation recovery.

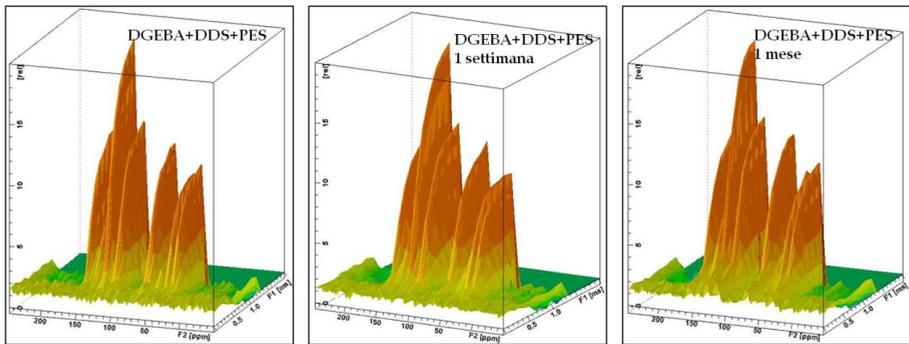
In figura 18, per tutti i materiali negli assi x ed y è riportato lo spettro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR, nell'asse z la durata del delay.



DGEBF



DGEBA+DDS invecchiamento



DGEBA+DDS+PES invecchiamento

Fig 18. Spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR in funzione della durata del delay per il DGEBA e per i sistemi DGEBA+DDS e DGEBA+DDS+PES in funzione del tempo di invecchiamento.

4. ANALISI DEI DATI E DISCUSSIONE

4.1 Caratterizzazione dei sistemi DGEBA+DDS, DGEBA+HHPA, TGDDM+DDS, TGDDM+HHPA in funzione del tempo di curing termico

4.1.1. DGEBA+DDS

Il copolimero DGEBA+DDS è stato preparato mediante curing termico a 180°C ed è stato studiato in funzione di quattro diversi tempi di curing (10, 45, 90 e 120 min).

Lo spettro $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero DGEBA+DDS curato a 180°C per 10 min è riportato in Fig. 1 con le assegnazioni dei chemical shift isotropi del ^{13}C . Nello spettro sono presenti i segnali dovuti a tutti i carboni del sistema.

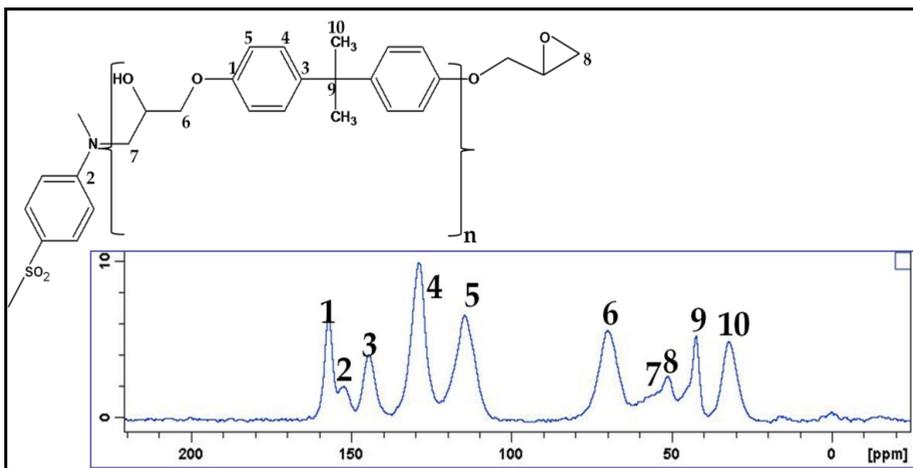


Fig. 1. Spettro $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR del DGEBA+DDS curato per 10 min a 180°C. Sono riportati anche la struttura molecolare del copolimero e le assegnazioni dei chemical shift.

Nella figura sono evidenziate le assegnazioni delle risonanze ed i corrispondenti carboni del sistema analizzato.

Gli spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero DGEBA-DDS curato a 180°C per i quattro tempi indicati sono riportati in Fig. 2.

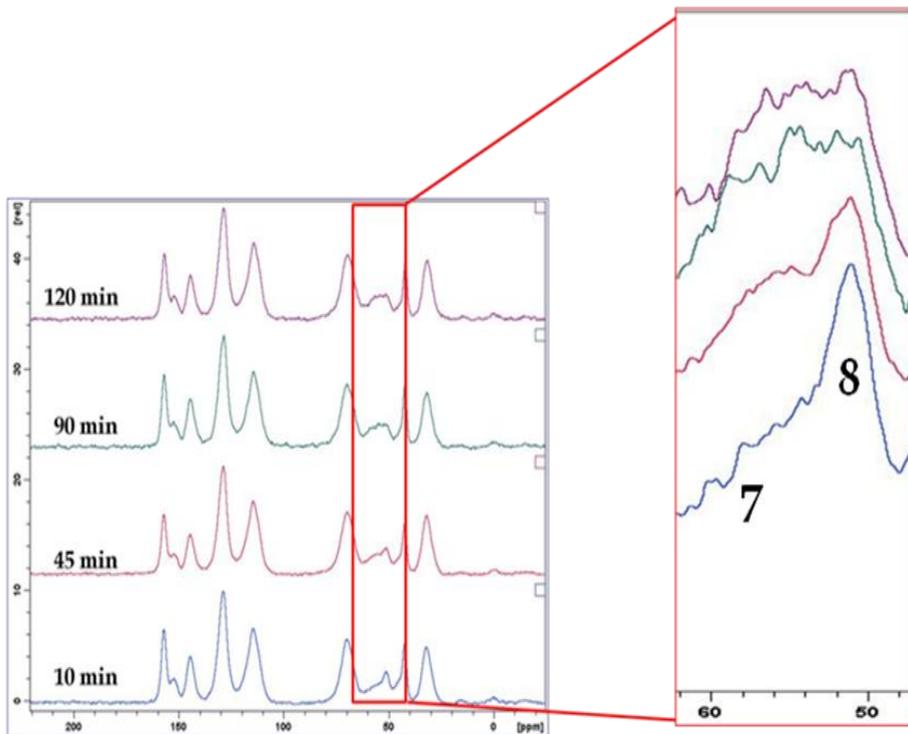


Fig. 2. Spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero DGEBA+DDS a quattro tempi di cura. Nell'ingrandimento della zona fra 50 e 60 ppm si osservano i segnali dei CH_2 degli anelli epossidici non reagiti (picco 8 a 53 ppm) e dei CH_2 risultanti dall'apertura degli anelli epossidici (picco 7 a 56 ppm).

Dall'analisi della zona degli spettri messa in evidenza nella figura, risulta evidente che l'intensità del picco 8 dovuto ai CH_2 degli anelli epossidici diminuisce all'aumentare del tempo di cura e contemporaneamente l'intensità del picco 7

dovuto CH_2 risultanti dall'apertura degli anelli epossidici aumenta. Ciò indica un avanzamento della reazione di curing.

Gli esperimenti di spin lock variabile (VSL) sono stati effettuati per ottenere i tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho}\text{H}$) [1]. I picchi relativi a tutti i carboni di ciascuno spettro ottenuto variando la durata dell'impulso di spin lock sono stati integrati. Per ciascun picco il valore dell'integrale è riportato in figura 3 in funzione della durata dell' impulso di spin lock.

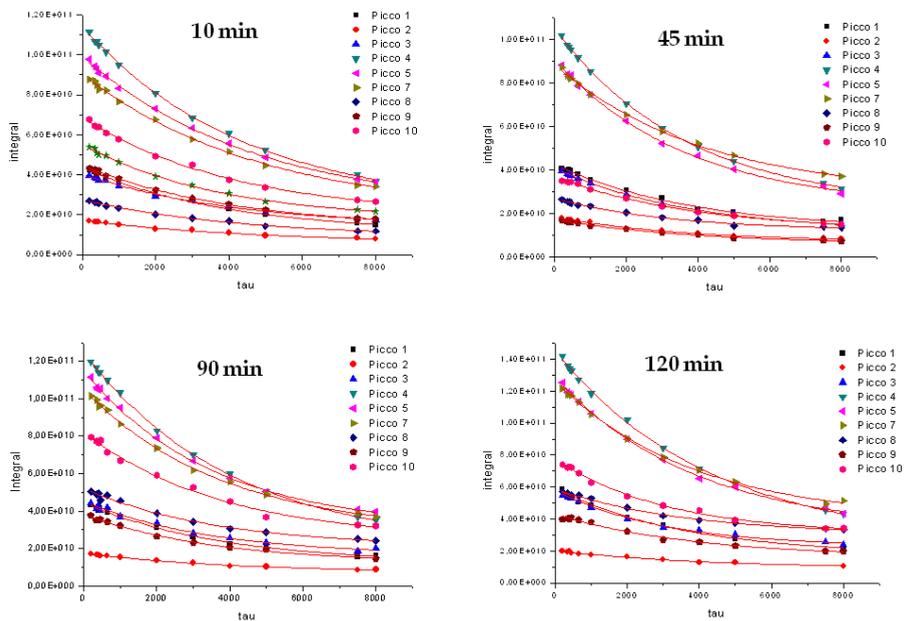


Fig 3. Andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata dell'impulso di spin-lock per il copolimero DGEBA+DDS. Punti: dati sperimentali; linee: andamenti calcolati secondo la procedura descritta nel testo.

Ciascun andamento è stato analizzato mediante l'equazione:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}H}\right) \quad (1)$$

Dove $A(\tau)$ è l'area del picco, A_0 è un fattore preesponenziale che rappresenta l'area del picco per $\tau = 0$ e τ è la durata dell'impulso di spin-lock. Nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e $T_{1\rho}H$. Le curve calcolate, riportate in figura 3, sono in ottimo accordo con gli andamenti sperimentali.

Come già detto, i tempi di rilassamento $T_{1\rho}H$ sono sensibili ai moti molecolari che avvengono nell'intervallo dei kHz, tali moti sono associati a riarrangiamenti cooperativi delle catene polimeriche che coinvolgono moti collettivi di un elevato numero di unità monometriche [2].

I tempi di rilassamento, $T_{1\rho}H$, ottenuti per ciascun carbonio del copolimero variano in intervalli che diminuiscono all'aumentare del tempo di cura. I valori di $T_{1\rho}H$ per i sistemi curati per 10 e 120 min sono riportati in figura 4.

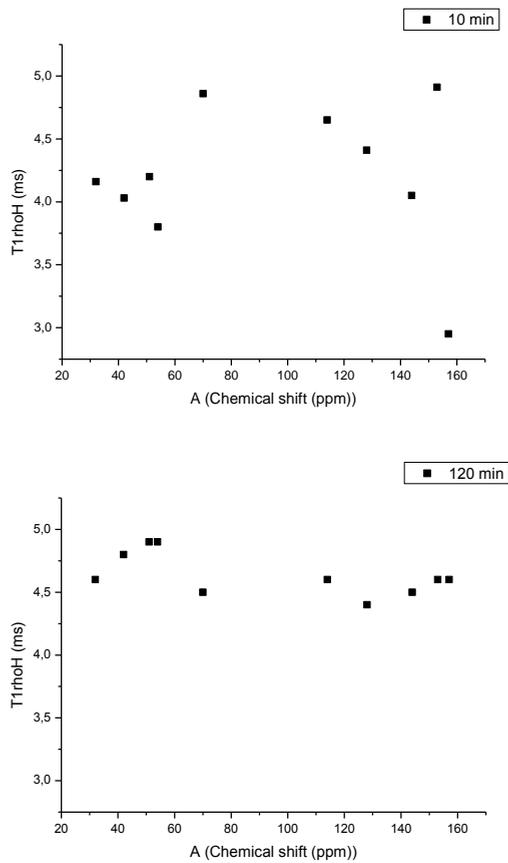


Fig. 4. Tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho H}$) per il copolimero DGEBA+DDS curato a 180°C per 10 e per 120 min

Per il sistema curato per 10 min i valori di $T_{1\rho H}$ relativi a ciascun carbonio variano in un ampio intervallo e ciò indica zone del copolimero a diversa mobilità correlabili con diverse densità di reticolazione. Per il sistema curato per 120 min i valori di $T_{1\rho H}$ relativi a ciascun carbonio variano in intervalli più stretti indicando la formazione di strutture più uniformi.

Gli esperimenti di spin lock variabile (VSL) sono stati effettuati per ottenere i tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimeneto rotante ($T_{1\rho C}$).

I tempi di rilassamento $T_{1\rho}C$ danno informazioni sui movimenti nel range dei kHz come $T_{1\rho}H$ ma, a differenza di questi, non risentono del fenomeno della spin diffusion e quindi forniscono indicazioni sulla mobilità a livello locale [3,4].

Ciascun picco degli spettri del sistema DGEBA+DDS a tempo di cura variabile ottenuti variando la durata dell'impulso di spin lock è stato integrato. Per ciascun picco i valori degli integrali sono riportati in figura 5 in funzione della durata dell'impulso di spin lock.

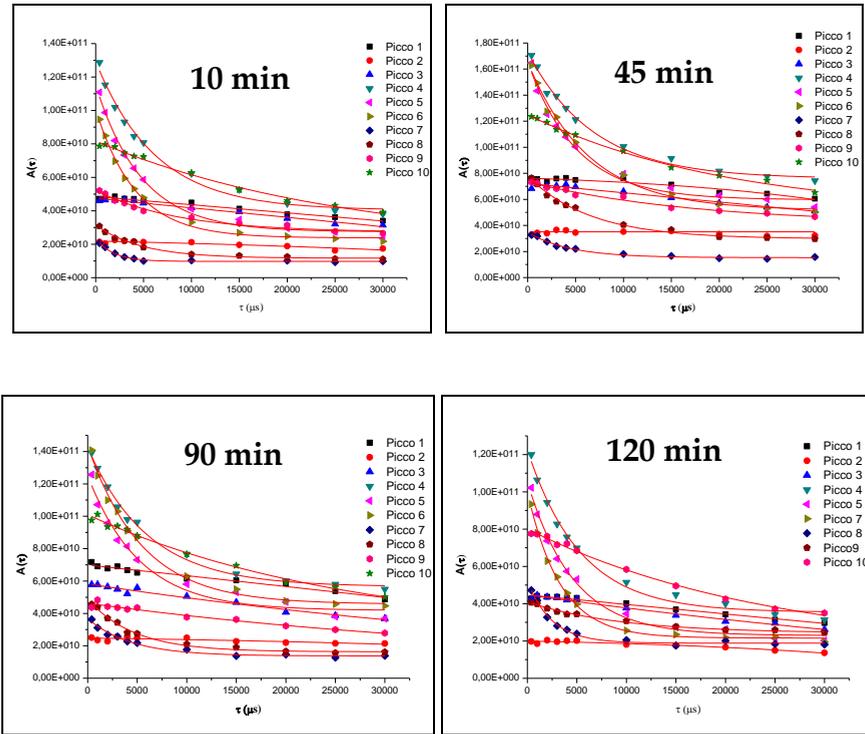


Fig 5. Andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata dell'impulso di spin-lock per il copolimero DGEBA+DDS. Punti: dati sperimentali; linee: andamenti calcolati secondo la procedura descritta nel testo.

Ciascun andamento è stato analizzato mediante l'equazione:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}C}\right) \quad (2)$$

Dove $A(\tau)$ è l'area del picco, A_0 è un fattore preesponenziale che rappresenta l'area del picco per $\tau = 0$ e τ è la durata dell'impulso di spin-lock. Nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e $T_{1\rho}C$. Le curve

calcolate, riportate in figura 3, sono in ottimo accordo con gli andamenti sperimentali.

L'andamento del $T_{1\rho C}$ per il nucleo di carbonio che risuona intorno a 56 ppm (carbonio 7) dovuto, come detto, ai CH_2 che si formano dall'apertura degli anelli epossidici, è riportato figura 6 in funzione del tempo di cura.

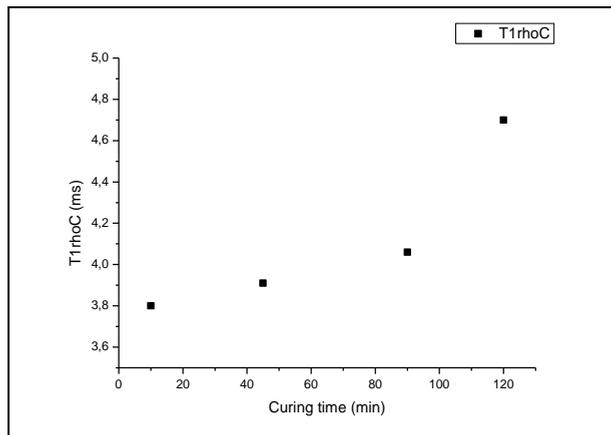


Fig. 6. Tempo di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante, $T_{1\rho C}$, per il segnale del carbonio a 56 ppm (carbonio 7) in funzione del tempo di cura

L'aumento del $T_{1\rho C}$ per i CH_2 risultanti dall'apertura degli anelli epossidici indica un aumento della rigidità del polimero dovuta ad una diminuzione di mobilità nell'immediato intorno dei punti di reticolazione all'aumentare del tempo di cura.

Gli esperimenti di tempo di contatto variabile (VCT) [5, 6] sono stati condotti per ottenere il tempo di cross polarizzazione, T_{CH} , per ciascun nucleo ^{13}C del sistema investigato allo scopo di studiare gli effetti che la variazione del tempo di cura ha sulla densità di reticolazione del copolimero.

L'andamento dell'integrale di ciascun picco dei tutti i nuclei ^{13}C in funzione del tempo di contatto per il sistema DGEBA+DDS a tempo di cura variabile è riportato in figura 7.

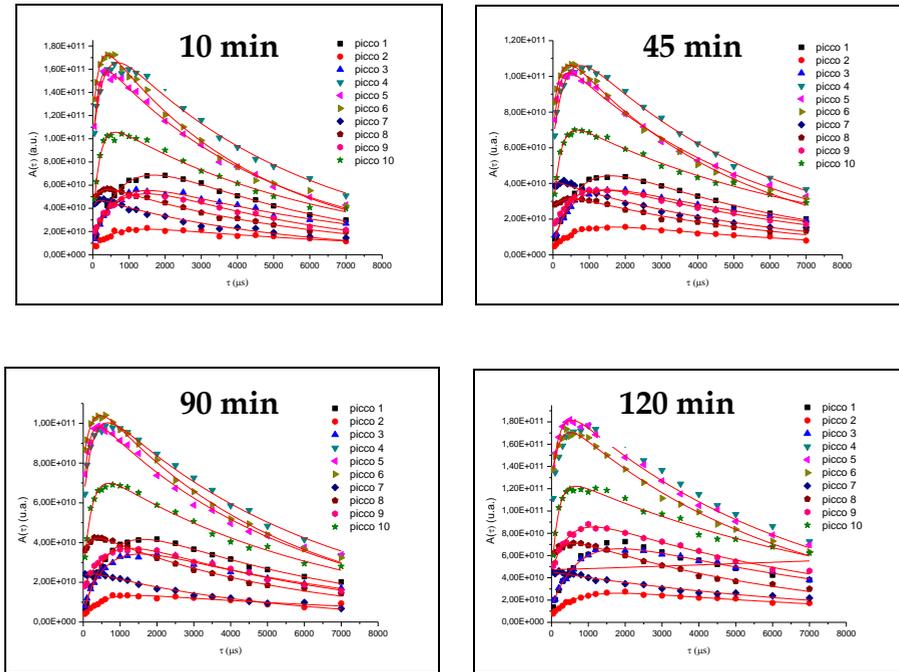


Fig 7. Andamento dell'integrale di ciascun picco degli spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR in funzione del tempo di contatto per il sistema DGEBA+DDS a tempo di cura variabile. Punti: dati sperimentali; linee: andamenti calcolati secondo la procedura descritta nel testo.

Gli andamenti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando la seguente equazione [7]:

$$A(t) = A_0 \alpha^{-1} \left[1 - \exp\left(-\alpha \frac{\tau_{\text{CP}}}{T_{\text{CH}}}\right) \right] \times \exp\left(-\frac{\tau_{\text{CP}}}{T_{1\rho\text{H}}}\right) \quad (3)$$

Dove $A(t)$ è l'area del picco, A_0 è l'area del picco in assenza di processi di rilassamento, t_{CP} è il tempo di contatto, $T_{1\rho\text{H}}$ è il tempo di rilassamento spin reticolo nel sistema di riferimento rotante e $\alpha = [1 - (T_{\text{CH}}/T_{1\rho\text{H}})]$. I valori di $T_{1\rho\text{H}}$ sono stati fissati ai valori ricavati dagli esperimenti VSL e pertanto nella procedura di

minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili soltanto A_0 e T_{CH} . La funzione calcolata e riportata in figura 3 riproduce bene l'andamento dei punti sperimentali. Nelle tabelle 1-4 sono riportati i valori di A_0 e di T_{CH} per tutti i carboni del sistema DGEBA+DDS a diversi tempi di cura.

Come già detto, T_{CH} è inversamente proporzionale alla velocità di trasferimento di magnetizzazione da 1H (nuclei abbondanti) a ^{13}C (nuclei a spin diluito). Tale processo avviene mediante interazioni dipolari attraverso i legami ed attraverso lo spazio a distanza di pochi nanometri.

Tab 1. Valori di A_0 e di T_{CH} per il sistema DGEBA+DDS curato per 10, 45, 90 e 120 min.

Picco	10 min		45 min		90 min		120 min	
	A_0	T_{CH} (μs)						
1	$1.1 \cdot 10^{-9}$	1228	$6.1 \cdot 10^{-10}$	1285	$6.7 \cdot 10^{-10}$	1267	$1.1 \cdot 10^{-11}$	1143
2	$3.4 \cdot 10^{-10}$	1086	$1.6 \cdot 10^{-10}$	1159	$2.1 \cdot 10^{-10}$	1125	$2.9 \cdot 10^{-10}$	1123
3	$9.2 \cdot 10^{-10}$	1365	$4.8 \cdot 10^{-10}$	1341	$4.9 \cdot 10^{-10}$	1297	$7.7 \cdot 10^{-10}$	1264
4	$1.7 \cdot 10^{-11}$	117	$1.2 \cdot 10^{-11}$	92	$1.3 \cdot 10^{-11}$	114	$1.9 \cdot 10^{-11}$	89
5	$2.1 \cdot 10^{-11}$	98	$1.1 \cdot 10^{-11}$	82	$1.1 \cdot 10^{-11}$	88	$1.8 \cdot 10^{-11}$	78
6	$1.9 \cdot 10^{-11}$	133	$1.2 \cdot 10^{-11}$	79	$1.2 \cdot 10^{-11}$	94	$1.9 \cdot 10^{-11}$	54
7	$9.2 \cdot 10^{-10}$	126	$5.7 \cdot 10^{-10}$	74	$4.6 \cdot 10^{-10}$	64	$9.3 \cdot 10^{-10}$	44
8	$8.7 \cdot 10^{-10}$	176	$3.4 \cdot 10^{-10}$	128	$2.5 \cdot 10^{-10}$	115	$3.8 \cdot 10^{-10}$	70
9	$1.0 \cdot 10^{-11}$	850	$5.1 \cdot 10^{-10}$	820	$4.9 \cdot 10^{-10}$	838	$5.1 \cdot 10^{-10}$	680
10	$1.3 \cdot 10^{-11}$	343	$8.1 \cdot 10^{-11}$	279	$7.9 \cdot 10^{-10}$	251	$6.3 \cdot 10^{-10}$	275

Dai valori della tabelle 1 si può notare che i valori di T_{CH} per i carboni aromatici (picchi 1-5) non mostrano variazioni significative all'aumentare del tempo di cura. Ciò è dovuto al fatto che tali carboni non prendono parte al processo di reticolazione. I valori di T_{CH} per i carboni alifatici decrescono indicando che tali carboni sono stati coinvolti nel processo di reticolazione.

A titolo di esempio, il tempo di cross polarizzazione, T_{CH} , ottenuto per il picco 7 relativo ai gruppi CH_2 che si formano dall'apertura degli anelli epossidici nella reazione di polimerizzazione in funzione del tempo di cura è riportato in Fig.8.

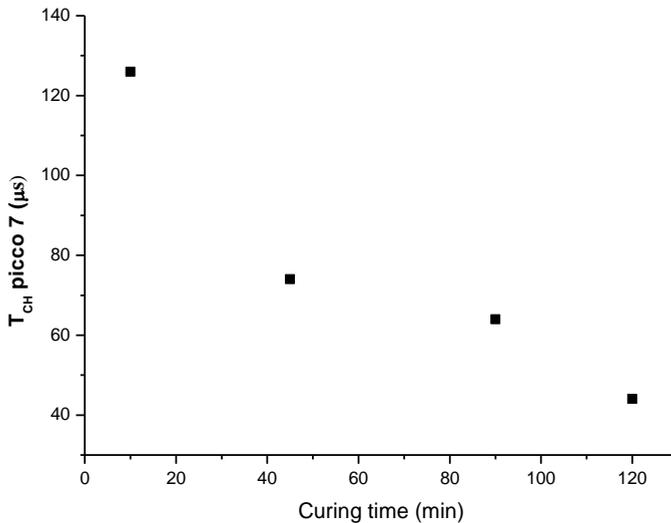


Fig. 8. Tempo di cross polarizzazione (T_{CH}) per il segnale a 56 ppm (carbonio 7) in funzione del tempo di cura

All'aumentare del tempo di cura, il T_{CH} diminuisce. Ciò indica che la densità protonica attorno al carbonio 7 aumenta come conseguenza dell'aumento del grado di reticolazione.

Una possibile interpretazione dell'andamento potrebbe essere che la reticolazione avviene molto rapidamente nei primi 45 min con un rallentamento fino a 90 min ed un ulteriore aumento fino a 120 min. Tale comportamento potrebbe essere spiegato considerando la reazione come un processo che avviene in due stadi. Durante il primo avviene l'apertura degli anelli epossidici dei monomeri e ciò porta ad una polimerizzazione lineare. Nel successivo stadio il sistema evolve verso una struttura tridimensionale attraverso *side reactions* che coinvolgono i gruppi alcolici già presenti nella macromolecola o che vengono prodotti dall'apertura degli anelli epossidici.

Il **grado di cura C** è stato espresso come percentuale di anelli epossidici che hanno reagito [14].

$$C_{\text{deg}} = \frac{A_{07}}{A_{07} + A_{08}} \times 100 \quad (4)$$

Dove A_{07} indica la quantità degli anelli epossidici che si sono aperti durante la reazione di polimerizzazione ed A_{08} indica la quantità di anelli epossidici che sono rimasti inalterati. I valori di A_{07} ed A_{08} sono stati ottenuti mediante l'equazione 1, dagli esperimenti VCT discussi in precedenza [8]. È opportuno a questo punto precisare che tale analisi quantitativa non poteva essere condotta integrando i segnali degli spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR. Infatti i segnali di tali spettri non sono quantitativi in quanto sono dovuti al processo di cross polarizzazione che dipende dalle interazioni dipolari etero nucleari e dalla mobilità del sistema.

Il grado di cura ottenuto è riportato in Fig. 9 in funzione del tempo di cura.

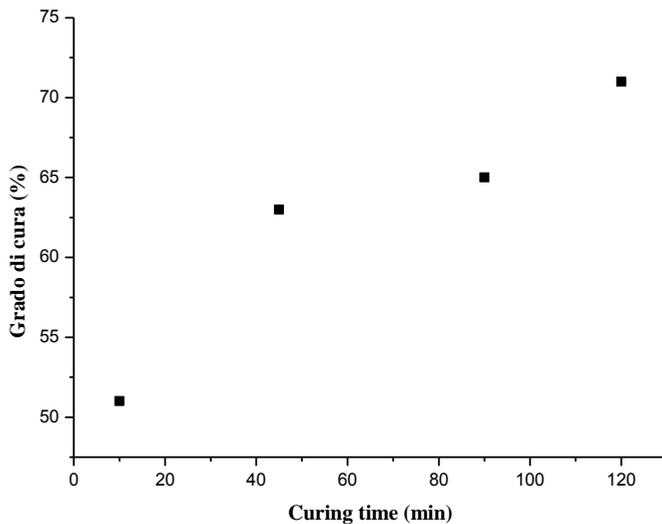


Fig. 9. Grado di cura del copolimero DGEBA+DDS in funzione del tempo di cura

Ciò che si osserva è che all'aumentare del tempo di reazione il grado di cura del copolimero aumenta in accordo con le evidenze già discusse circa l'aumento del grado di reticolazione.

La caratterizzazione microscopica mediante spettroscopia NMR in stato solido del sistema DGEBA+DDS curato termicamente a diversi tempi di cura ha portato ai seguenti risultati:

- 1) La quantità di anelli epossidici che reagiscono aumenta all'aumentare del tempo di cura.
- 2) Il copolimero si organizza in un network tridimensionale caratterizzato da una struttura reticolata la cui densità di reticolazione diventa omogenea all'aumentare del tempo di cura.
- 3) La mobilità locale nei punti di reticolazione diminuisce all'aumentare del tempo di cura e ciò causa un aumento della rigidità del copolimero.
- 4) Le interazioni dipolari H-C aumentano indicando una maggiore densità di reticolazione all'aumentare del tempo di cura. Tale fenomeno è più evidente per i carboni alifatici coinvolti nella reazione di polimerizzazione. Inoltre l'andamento del T_{CH} in funzione del tempo di cura potrebbe indicare che il meccanismo della reazione di polimerizzazione avviene in due stadi successivi (polimerizzazione lineare e cross link).
- 5) Il grado di cura aumenta fino ad un valore del 71%.

4.1.2. DGEBA+HHPA

Il copolimero DGEBA+HHPA è stato preparato mediante curing termico a 130°C ed è stato studiato in funzione di tre diversi tempi di cura (10, 20 e 120 min).

Sono stati acquisiti gli spettri in alta risoluzione $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR dei tre campioni.

Lo spettro $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero DGEBA HHPA curato a 130°C per 120 min è riportato in figura. 10 a titolo di esempio con le assegnazioni dei chemical shift isotropi. Nello spettro sono presenti i segnali dovuti a tutti i carboni del sistema.

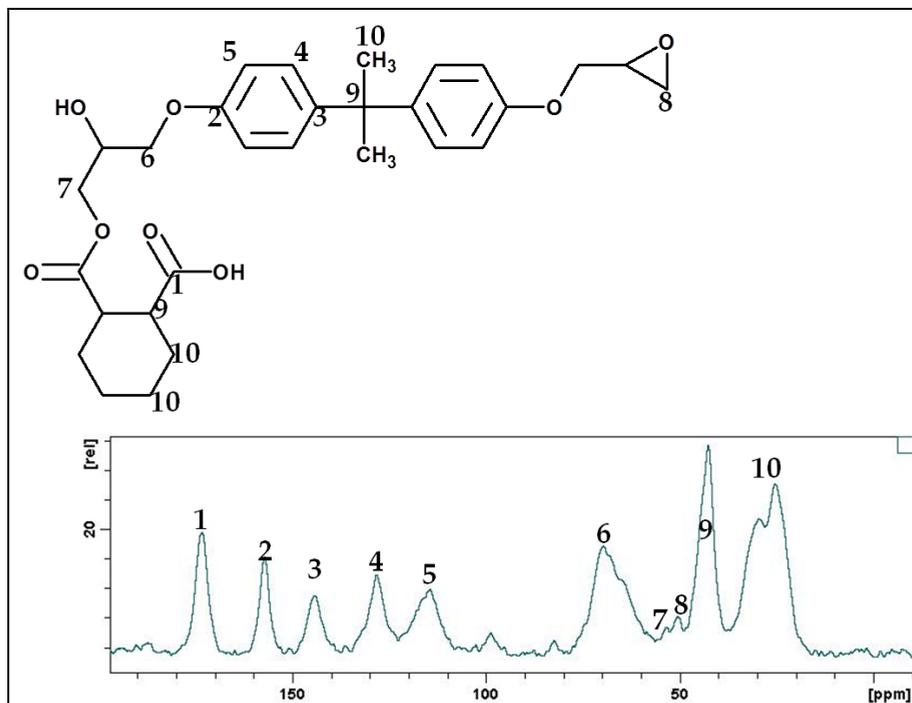


Fig. 10. Spettro $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR del DGEBA+HHPA curato per 120 min a 130°C. Sono riportati anche la struttura molecolare del copolimero e le assegnazioni dei chemical shift.

Gli spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero DGEBA+HHPA curato at 130°C per diversi tempi sono riportati in figura 11.

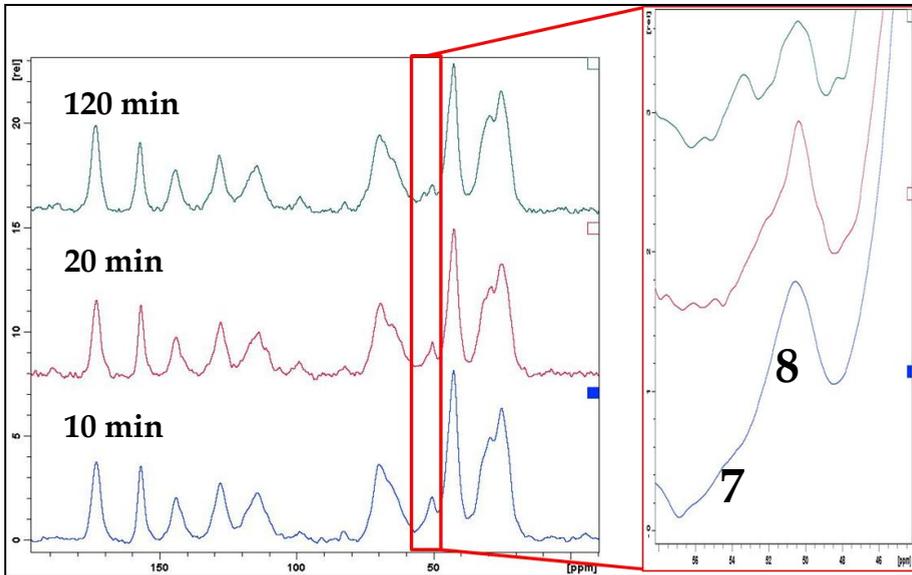


Fig. 11. Spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero DGEBA+HHPA a diversi tempi di cura. Nell'ingrandimento della zona fra 50 e 60 ppm si osservano i segnali dei CH_2 anelli epossidici non reagiti (picco 8 a 53 ppm) e dei CH_2 risultanti dall'apertura degli anelli epossidici (picco 7 a ~56 ppm)

Dall'analisi della zona degli spettri messa in evidenza nella figura, risulta evidente che l'intensità del picco 8 dovuto ai CH_2 degli anelli epossidici diminuisce all'aumentare del tempo di cura e contemporaneamente aumenta l'intensità del picco 7 dovuto CH_2 risultanti dall'apertura degli anelli epossidici. Ciò indica un avanzamento della reazione di curing.

Esperimenti di spin lock variabile (VSL) sono stati effettuati per ottenere i tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho\text{H}}$). Tutti i picchi degli spettri ottenuti variando la durata dell'impulso di spin lock sono stati

integrati. Per ciascun picco i valori degli integrali sono riportati in figura 12 in funzione della durata dell' impulso di spin lock.

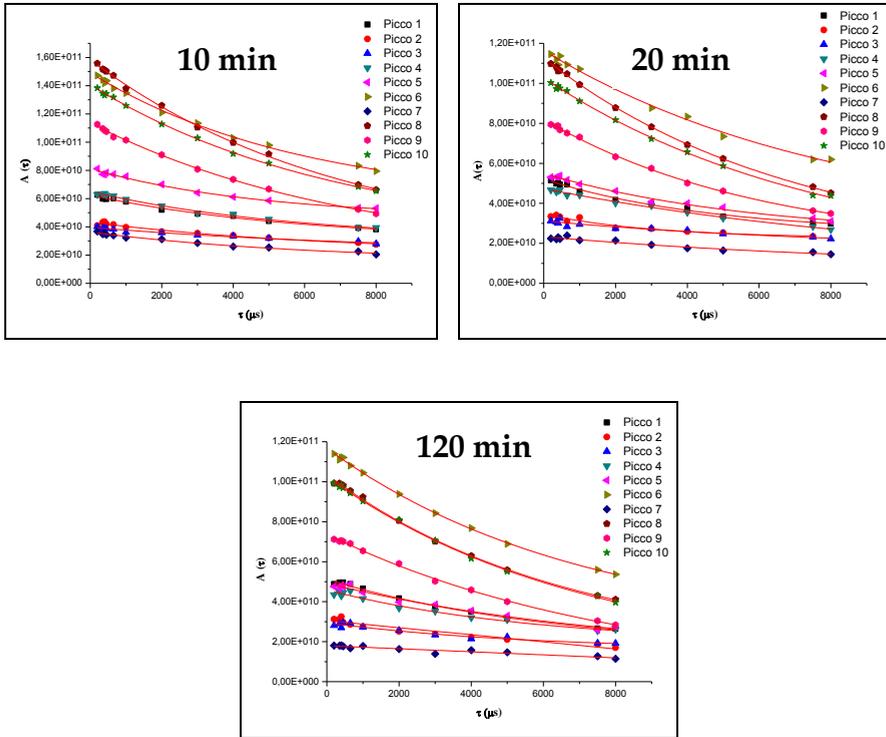


Fig 12. Andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata dell'impulso di spin-lock per il copolimero DGEBA+HHPA

I punti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando l'equazione:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}H}\right) \quad (1)$$

Dove $A(\tau)$ è l'area del picco, A_0 è un fattore preesponenziale che rappresenta l'area del picco per $\tau = 0$ e τ è la durata dell'impulso di spin-lock. Nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e $T_{1\rho}H$.

I tempi di rilassamento $T_{1\rho}H$ ottenuti per tutti i carboni del copolimero variano in intervalli che diminuiscono all'aumentare del tempo di cura. In Fig. 13 sono riportati i valori di $T_{1\rho}H$ per i sistemi curati a 10 ed a 120 min.

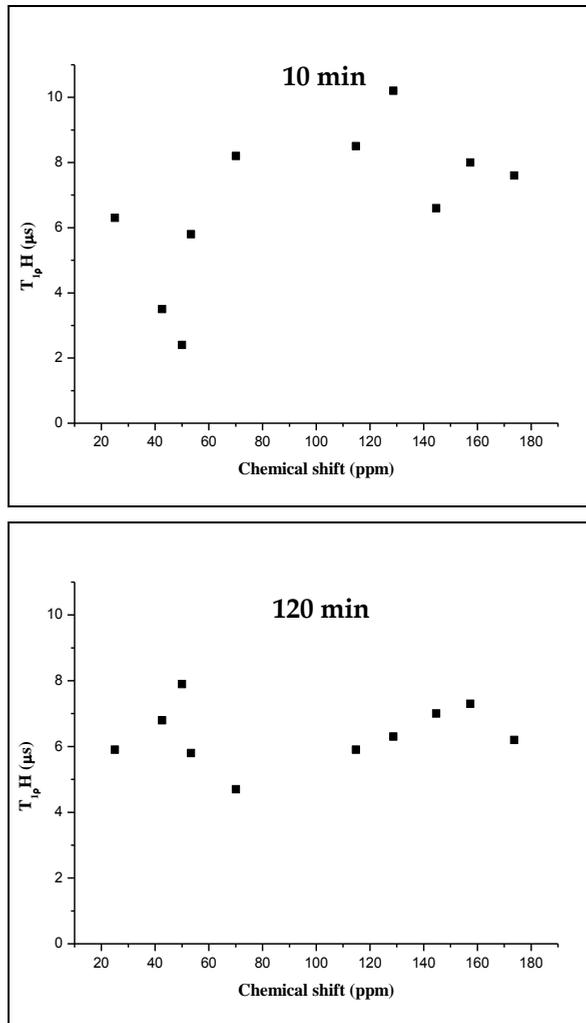


Fig. 13. Tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho}H$) per il copolimero DGEBA+HHPA curato a 130°C per 10 e per 120 min

Per il sistema curato per 10 min, $T_{1\rho}H$ varia in un ampio range e ciò indica zone del copolimero a diversa mobilità correlabili con diverse densità di reticolazione. Per il sistema curato per 120 min i $T_{1\rho}H$ variano in intervalli più stretti indicando la formazione di strutture più uniformi.

Esperimenti di spin lock variabile (VSL) sono stati effettuati per ottenere i tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimeneto rotante ($T_{1\rho}C$).

Tutti i picchi degli spettri per il sistema DGEBA+DDS a tempo di cura variabile ottenuti variando la durata dell'impulso di spin lock sono stati integrati. Per ciascun picco i valori degli integrali sono riportati in figura 14 in funzione della durata dell'impulso di spin lock.

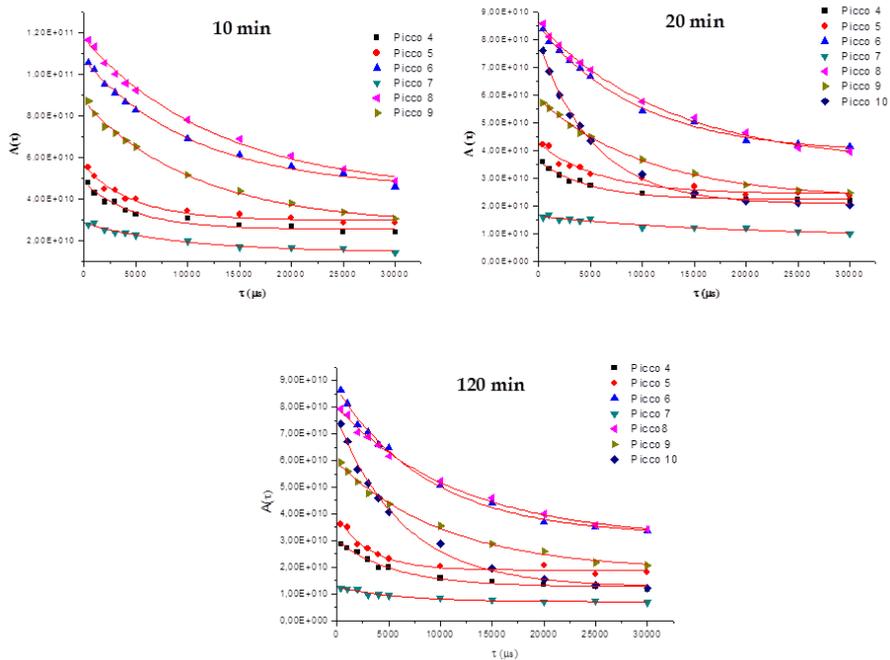


Fig 14. Andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata dell'impulso di spin-lock per il copolimero DGEBA+HHPA

I punti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando l'equazione:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}C}\right) \quad (2)$$

Dove $A(\tau)$ è l'area del picco, A_0 è un fattore preesponenziale che rappresenta l'area del picco per $\tau = 0$ e τ è la durata dell'impulso di spin-lock. Nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e $T_{1\rho}C$.

L'andamento del $T_{1\rho}C$ per il nucleo di carbonio che risuona intorno a 53 ppm (carbonio 7) che, come detto, è dovuto ai CH_2 che si formano dall'apertura degli anelli epossidici, è riportato figura 15 in funzione del tempo di cura.

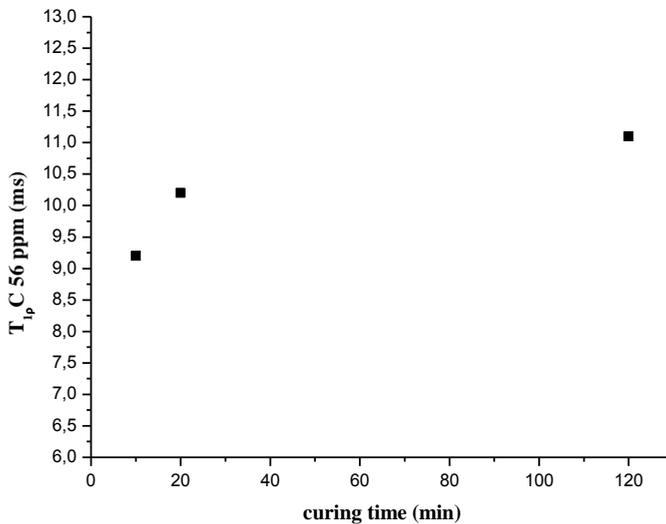


Fig. 15. Tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho}C$) per il segnale del carbonio a 56 ppm (carbonio 7) in funzione del tempo di cura

L'aumento del $T_{1\rho}C$ per i CH_2 risultanti dall'apertura degli anelli epossidici indica un aumento della rigidità del polimero dovuta ad una diminuzione di mobilità nell'immediato intorno dei punti di reticolazione all'aumentare del tempo di cura.

Esperimenti di tempo di contatto variabile (VCT) sono stati condotti per ottenere i tempi di cross polarizzazione, T_{CH} , per tutti i nuclei ^{13}C del sistema investigato allo scopo di studiare gli effetti che la variazione del tempo di cura ha sulla densità di reticolazione del copolimero.

L'andamento degli integrali dei picchi di tutti i nuclei ^{13}C in funzione del tempo di contatto per il sistema DGEBA+HHPA a tempo di cura variabile è riportato in figura 16.

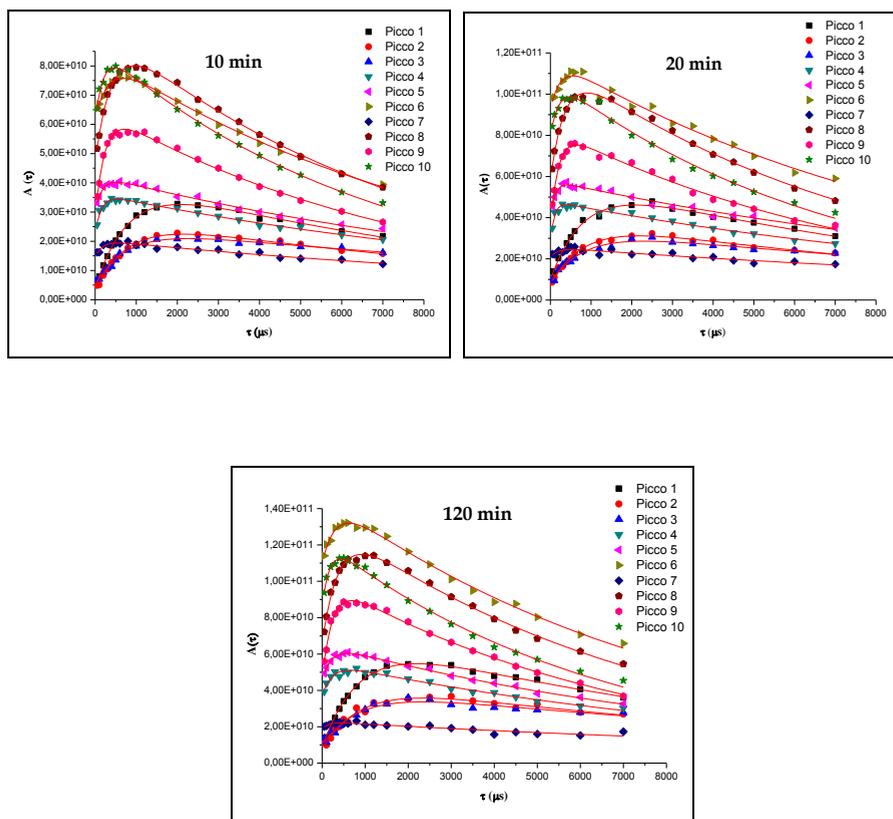


Fig 16. Andamento degli integrali dei picchi degli spettri $^{13}C \{^1H\}$ CP MAS NMR in funzione del tempo di contatto per il sistema DGEBA+HHPA a tempo di cura variabile.

I punti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando la seguente equazione:

$$A(t) = A_0 \alpha^{-1} \left[1 - \exp\left(-\alpha \frac{\tau_{CP}}{T_{CH}}\right) \right] \times \exp\left(-\frac{\tau_{CP}}{T_{1p}H}\right) \quad (3)$$

Dove $A(t)$ è l'area del picco, A_0 è l'area del picco in assenza di processi di rilassamento, t_{CP} è il tempo di contatto, $T_{1p}H$ è il tempo di rilassamento spin reticolo nel sistema di riferimento rotante e $\alpha = [1-(T_{CH}/T_{1p}H)]$. I valori di $T_{1p}H$ sono stati ricavati dagli esperimenti VSL e pertanto nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e T_{CH} . La funzione calcolata e riportata in figura 3 riproduce bene l'andamento dei punti sperimentali. In tabella 1 sono riportati i valori di A_0 e di T_{CH} per tutti i carboni del sistema DGEBA+HHPA a diversi tempi di cura

Tab. 1. Valori di T_{CH} ed A_0 per il sistema DGEBA+HHPA curato a130°C per 10, 20 e 120 min

	10 min		20 min		120 min	
Picco	A_0	T_{CH} (μ s)	A_0	T_{CH} (μ s)	A_0	T_{CH} (μ s)
1	$4.4 \cdot 10^{10}$	858	$6.2 \cdot 10^{10}$	890	$1.1 \cdot 10^{11}$	956
2	$2.9 \cdot 10^{10}$	897	$4.1 \cdot 10^{10}$	905	$2.9 \cdot 10^{10}$	860
3	$2.5 \cdot 10^{10}$	841	$3.5 \cdot 10^{10}$	883	$7.7 \cdot 10^{10}$	914
4	$3.6 \cdot 10^{10}$	154	$4.8 \cdot 10^{10}$	95	$1.9 \cdot 10^{11}$	98
5	$4.2 \cdot 10^{10}$	175	$5.8 \cdot 10^{10}$	109	$1.8 \cdot 10^{11}$	100
6	$8.5 \cdot 10^{10}$	351	$1.2 \cdot 10^{11}$	247	$1.9 \cdot 10^{11}$	323
7	$3.0 \cdot 10^{10}$	178	$9.6 \cdot 10^{10}$	167	$9.3 \cdot 10^{10}$	160
8	$9.6 \cdot 10^{10}$	415	$1.2 \cdot 10^{11}$	366	$3.8 \cdot 10^{10}$	388
9	$6.6 \cdot 10^{10}$	205	$8.4 \cdot 10^{10}$	245	$5.1 \cdot 10^{10}$	242
10	$8.7 \cdot 10^{10}$	197	$1.1 \cdot 10^{11}$	221	$6.3 \cdot 10^{10}$	172

Dai valori riportati in tabella 1 si può notare che i valori di T_{CH} per i carboni aromatici (picchi 1-5) non mostrano variazioni significative all'aumentare del tempo di cura poiché tali carboni non prendono parte alla reazione di reticolazione. I valori di T_{CH} per i carboni alifatici decrescono indicando che tali carboni sono coinvolti nel processo di reticolazione.

A titolo di esempio, il tempo di cross polarizzazione (T_{CH}) ottenuto per il picco 7 relativo ai gruppi CH_2 che si formano dall'apertura degli anelli epossidici nella reazione di polimerizzazione in funzione del tempo di cura è riportato in figura 17

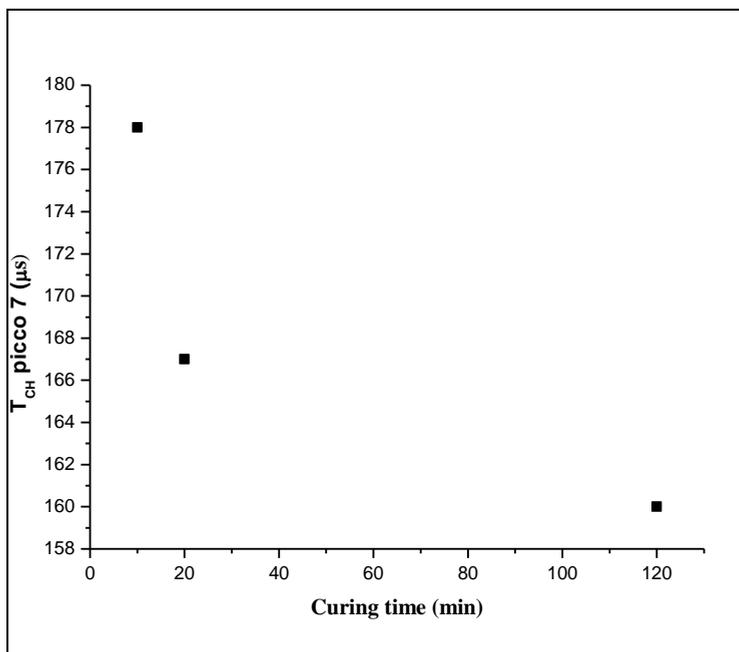


Fig. 17. Andamento del valore di T_{CH} per il carbonio 7 (56 ppm)

All'aumentare del tempo di cura, il T_{CH} diminuisce. Ciò indica che la densità protonica attorno al carbonio 7 aumenta indicando un aumento del grado di reticolazione. I valori di T_{CH} ottenuti per i più lunghi tempi di cura per i copolimeri DGEBA+DDS e DGEBA+HHPA risultano essere 44 e 160 ms rispettivamente. Ciò indica che la resina epossidica DGEBA curata col DDS possiede una struttura più densamente reticolata.

Il **grado di cura** C_{deg} è stato espresso come percentuale di anelli epossidici che hanno reagito [14].

$$C_{deg} = \frac{A_{07}}{A_{07} + A_{08}} \times 100 \quad (4)$$

Dove A_{07} indica la quantità degli anelli epossidici che si sono aperti durante la reazione di polimerizzazione ed A_{08} indica la quantità di anelli epossidici che non hanno reagito. I valori di A_{07} ed A_{08} sono stati ottenuti mediante gli esperimenti VCT discussi in precedenza mediante l'equazione 1. L'andamento del grado di cura per il copolimero DGEBA+HHPA in funzione del tempo di cura è riportato in figura 18.

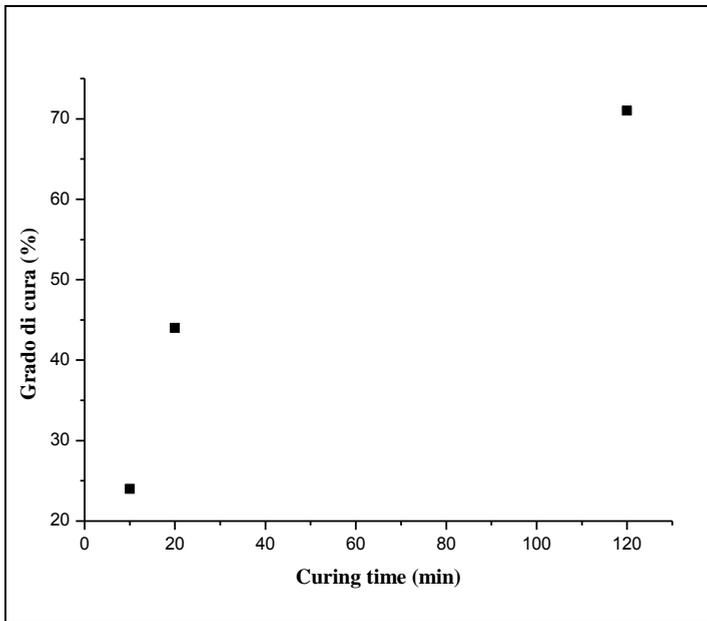


Fig. 18. Andamento del grado di cura C_{deg} per il sistema DGEBA+HHPA in funzione del tempo di cura

Dall'andamento riportato in figura si evince che fra 10 e 20 min grado di cura aumenta molto e dopo 120 min raggiunge il 71% circa così come per il copolimero

DGEBA+DDS. Considerando che il grado di avanzamento della reazione di apertura degli anelli dopo 120 min è lo stesso per entrambi ma che il grado di reticolazione è maggiore per il sistema curato con DDS possiamo dire che le reazioni di apertura degli anelli nel caso del copolimero DGEBA+HHPA sono meno efficaci per ottenere una struttura reticolazione densamente reticolata, mentre lo stesso grado di avanzamento della reazione di polimerizzazione impartisce al sistema DGEBA+DDS una struttura più densamente reticolata.

La caratterizzazione microscopica mediante spettroscopia NMR in stato solido del sistema DGEBA+HHPA curato termicamente a diversi tempi di cura ha portato ai seguenti risultati:

- 1) La quantità di anelli epossidici che reagiscono aumenta all'aumentare del tempo di cura.
- 2) Il copolimero si organizza in un network tridimensionale caratterizzato da una struttura reticolata la cui densità di reticolazione diventa omogenea all'aumentare del tempo di cura. Tuttavia la densità di reticolazione di questo sistema risulta essere meno omogenea per lunghi tempi di cura rispetto a quella del DGEBA curato con DDS.
- 3) La mobilità locale nei punti di reticolazione diminuisce all'aumentare del tempo di cura e ciò causa un aumento della rigidità del copolimero.
- 4) Le interazioni dipolari H-C aumentano indicando una maggiore densità di reticolazione all'aumentare del tempo di cura. Tale fenomeno è più evidente per i carboni alifatici coinvolti nella reazione di polimerizzazione.
- 5) Il grado di cura aumenta fino ad un valore del 71%. Tuttavia le reazioni di apertura degli anelli nel caso del copolimero DGEBA+HHPA sono meno efficaci per ottenere una struttura ad elevata densità di reticolazione, mentre lo stesso grado di avanzamento della reazione di polimerizzazione impartisce al sistema DGEBA+DDS una struttura più reticolata.

4.1.3. TGDDM+DDS

Il copolimero TGDDM+DDS è stato preparato mediante curing termico a 180°C ed è stato studiato in funzione di due diversi tempi di cura (5 e 120 min).

Sono stati acquisiti gli spettri in alta risoluzione $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR dei due campioni.

Lo spettro $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero TGDDM+DDS curato a 180°C per 5 min è riportato in Fig. 1 a titolo di esempio con le assegnazioni dei chemical shift isotropi. Nello spettro sono presenti i segnali dovuti a tutti i carboni del sistema.

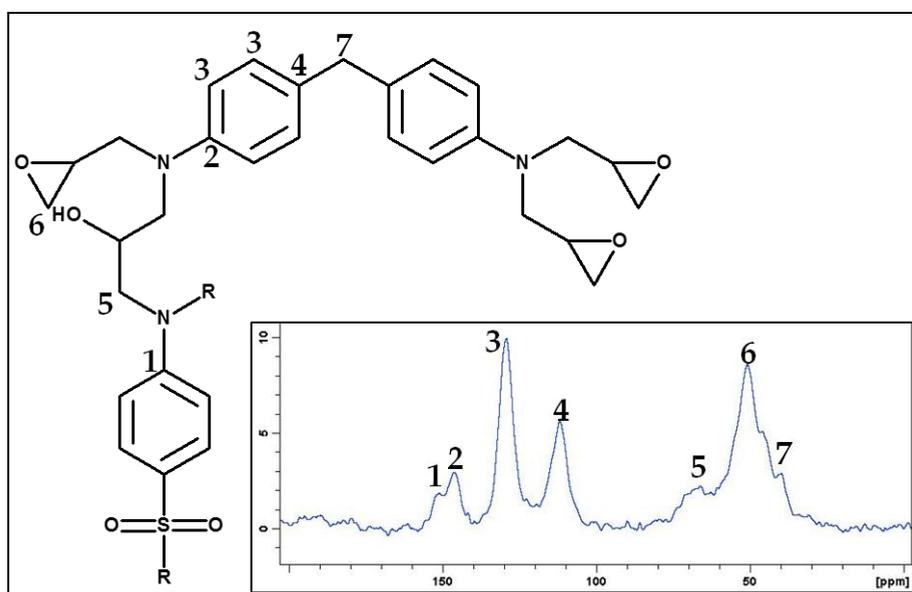


Fig. 19. Spettro $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR del TGDDM+DDS curato per 5 min a 180°C. Sono riportati anche la struttura molecolare del copolimero e le assegnazioni dei chemical shift.

Gli spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero TGDDM+DDS curato a 130°C per diversi tempi sono riportati in Fig. 20.

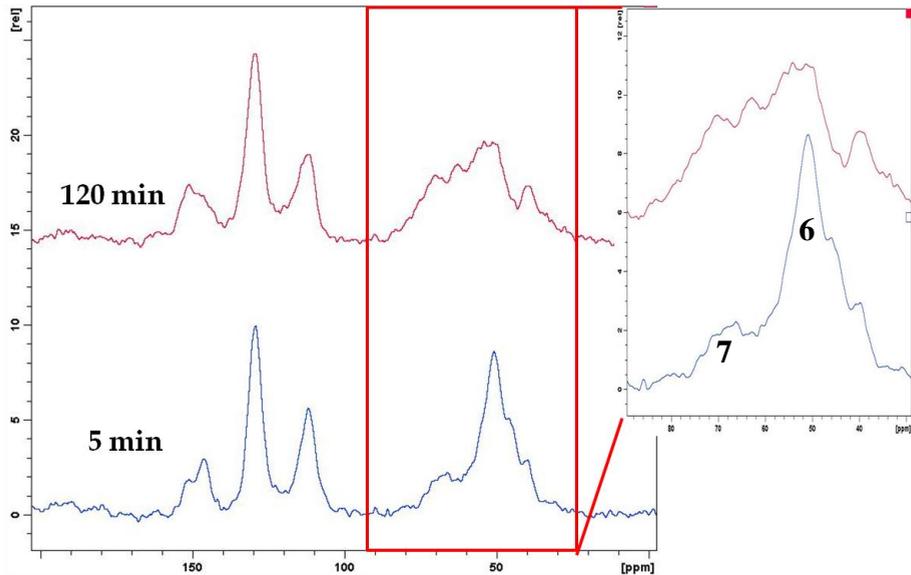


Fig. 20. Spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero TGDDM+DDS a diversi tempi di cura. Nell'ingrandimento della zona fra 40 e 80 ppm si osservano i segnali dei CH_2 anelli epossidici non reagiti (picco 6 a 53 ppm) e dei CH_2 risultanti dall'apertura degli anelli epossidici (picco 7 a ~70 ppm)

Dall'analisi della zona degli spettri messa in evidenza nella figura, risulta evidente che l'intensità del picco 6 dovuto ai CH_2 degli anelli epossidici diminuisce all'aumentare del tempo di cura e contemporaneamente aumenta l'intensità del picco 5 dovuto CH_2 risultanti dall'apertura degli anelli epossidici. Ciò indica un avanzamento della reazione di curing.

Negli spettri sono visibili, inoltre, i segnali dei carboni legati a gruppi ossidrilici e che sono coinvolti in legami eterei inter ed intramolecolari [9]. Tali segnali che si trovano fra 60 ed 80 ppm sono mostrati in figura 21.

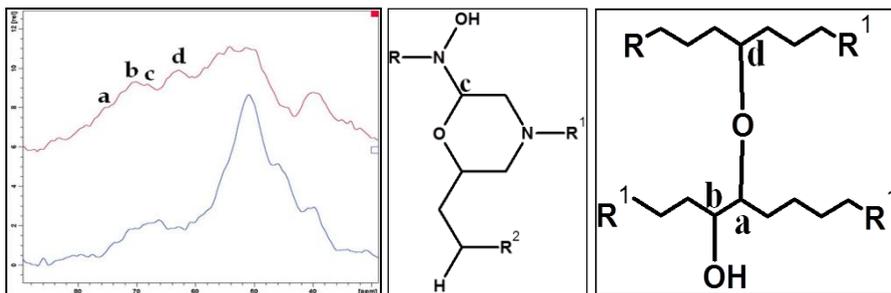


Fig. 21. Zona dello spettro $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR compresa fra 60 ed 80 ppm (a sinistra). In tale zona sono presenti i segnali dovuti ai carboni legati a gruppi ossidrilici e che sono coinvolti in legami eterici inter ed intramolecolari. Tali strutture sono mostrate al centro e a destra.

Nella zona degli spettri mostrata in figura sono presenti i segnali relativi a quattro diversi carboni. I carboni legati ai gruppi ossidrilici formati dalla reazione fra il monomero ed il DDS, picco b, si trovano a 70 ppm. Il picco per i due carboni che sono coinvolti in legami eterici intramolecolari, picco c, si trova a 68 ppm. I carboni coinvolti in legami eterici intermolecolari risuonano a 75 e 63 ppm, picchi a e d. Dal confronto dei due spettri risulta evidente che dopo 5 min si ha una predominanza di carboni legati ad ossidrilici dovuti alla polimerizzazione lineare e di legami eterici intramolecolari fra gruppi epossidici appartenenti allo stesso monomero tetrafunzionale. Dopo 120 min lo spettro presenta i segnali di tutti i gruppi sopra descritti con prevalenza di carboni legati ad ossidrilici e gruppi eterici intermolecolari che causano la reticolazione del copolimero.

Esperimenti di spin lock variabile (VSL) sono stati effettuati per ottenere i tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho\text{H}}$). Tutti i picchi degli spettri ottenuti variando la durata dell'impulso di spin lock sono stati integrati. Per ciascun picco i valori degli integrali sono riportati in figura 22 in funzione della durata dell'impulso di spin lock.

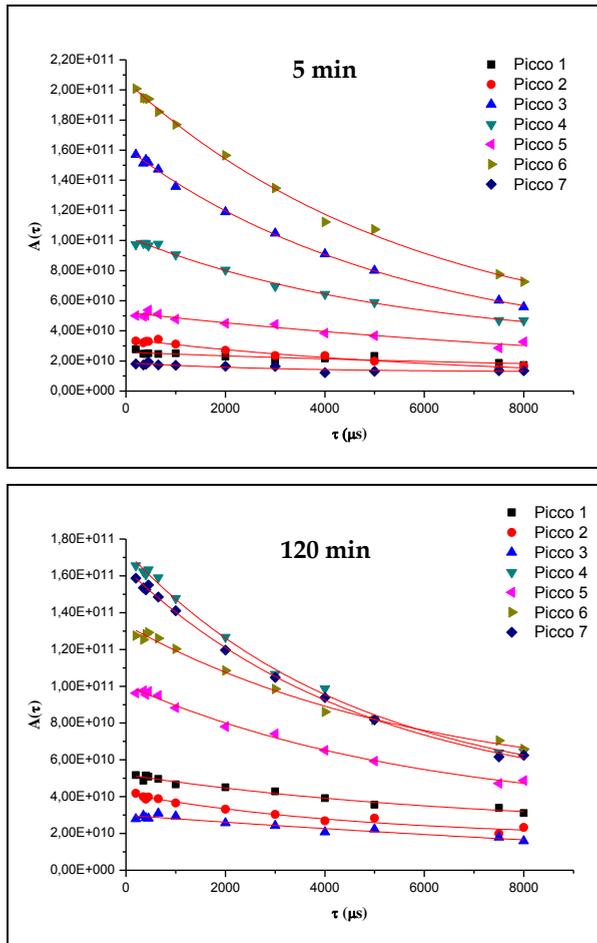


Fig 22. Andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata dell'impulso di spin-lock per il copolimero TGDDM+DDS

I punti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando l'equazione:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}H}\right) \quad (1)$$

Dove $A(\tau)$ è l'area del picco, A_0 è un fattore preesponenziale che rappresenta l'area del picco per $\tau = 0$ e τ è la durata dell'impulso di spin-lock. Nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e $T_{1\rho}H$.

I tempi di rilassamento $T_{1\rho}H$ ottenuti per tutti i carboni del copolimero variano in intervalli che diminuiscono all'aumentare del tempo di cura. In figura. 23 sono riportati i valori di $T_{1\rho}H$ per i sistemi curati a 5 ed a 120 min.

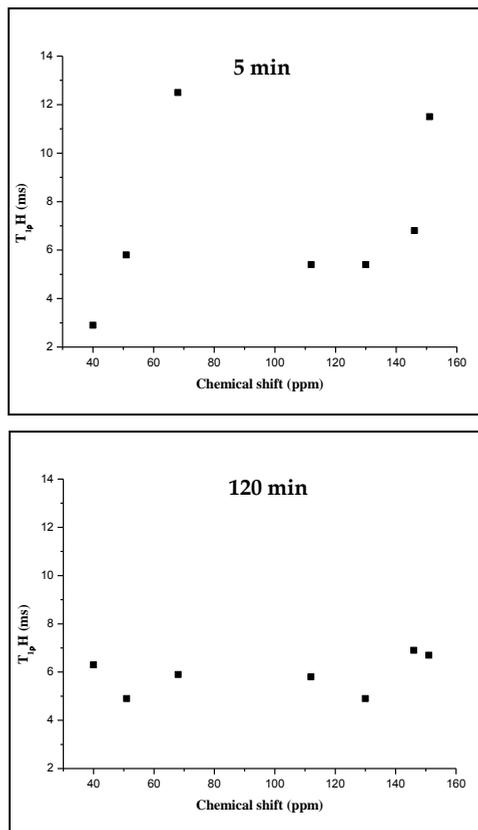


Fig. 23. Tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho}H$) per il copolimero TGDDM+DDS curato a 130°C per 5 e per 120 min

Per il sistema curato per 5 min, $T_{1\rho}H$ varia in un ampio range e ciò indica zone del copolimero a diversa mobilità correlabili con diverse densità di reticolazione. Per

il sistema curato per 120 min i $T_{1\rho}H$ variano in intervalli più stretti indicando la formazione di strutture più uniformi.

Esperimenti di spin lock variabile (VSL) sono stati effettuati per ottenere i tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho}C$).

Tutti i picchi degli spettri per il sistema TGDDM+DDS a tempo di cura variabile ottenuti variando la durata dell'impulso di spin lock sono stati integrati. Per ciascun picco i valori degli integrali sono riportati in figura 24 in funzione della durata dell'impulso di spin lock.

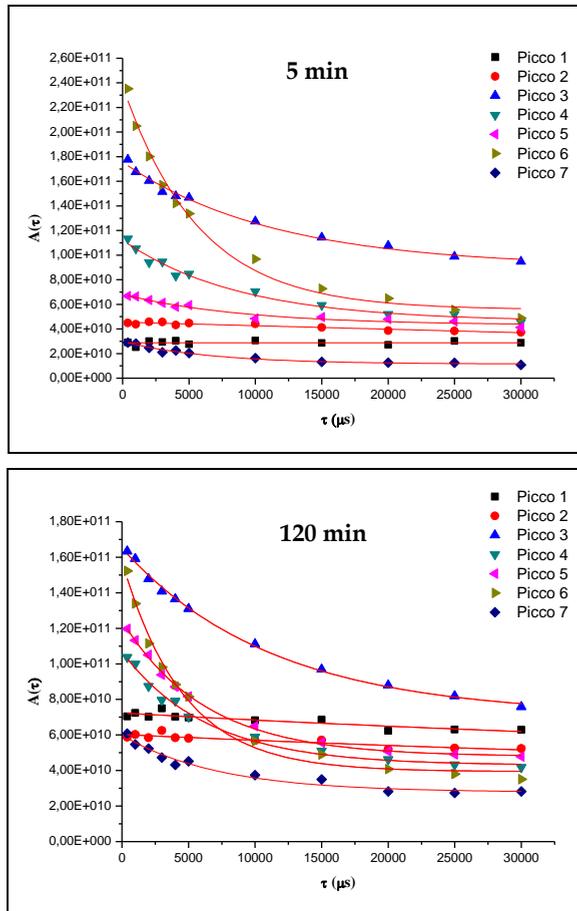


Fig 24. Andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata dell'impulso di spin-lock per il copolimero TGDDM+DDS

I punti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando l'equazione:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}C}\right) \quad (2)$$

Dove $A(\tau)$ è l'area del picco, A_0 è un fattore preesponenziale che rappresenta l'area del picco per $\tau = 0$ e τ è la durata dell'impulso di spin-lock. Nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e $T_{1\rho}C$.

I valori di $T_{1\rho}C$ per il picco a circa 70 ppm sono 6.5 e 9.5 ms per il copolimero curato per 5 e 120 min rispettivamente.

L'aumento del $T_{1\rho}C$ per i CH_2 risultanti dall'apertura degli anelli epossidici indica un aumento della rigidità del polimero dovuta ad una diminuzione di mobilità nell'immediato intorno dei punti di reticolazione all'aumentare del tempo di cura.

Esperimenti di tempo di contatto variabile (VCT) sono stati condotti per ottenere i tempi di cross polarizzazione, T_{CH} , per tutti i nuclei ^{13}C del sistema investigato allo scopo di studiare gli effetti che la variazione del tempo di cura ha sulla densità di reticolazione del copolimero.

L'andamento degli integrali dei picchi di tutti i nuclei ^{13}C in funzione del tempo di contatto per il sistema TGDDM+DDS a tempo di cura variabile è riportato in figura 25.

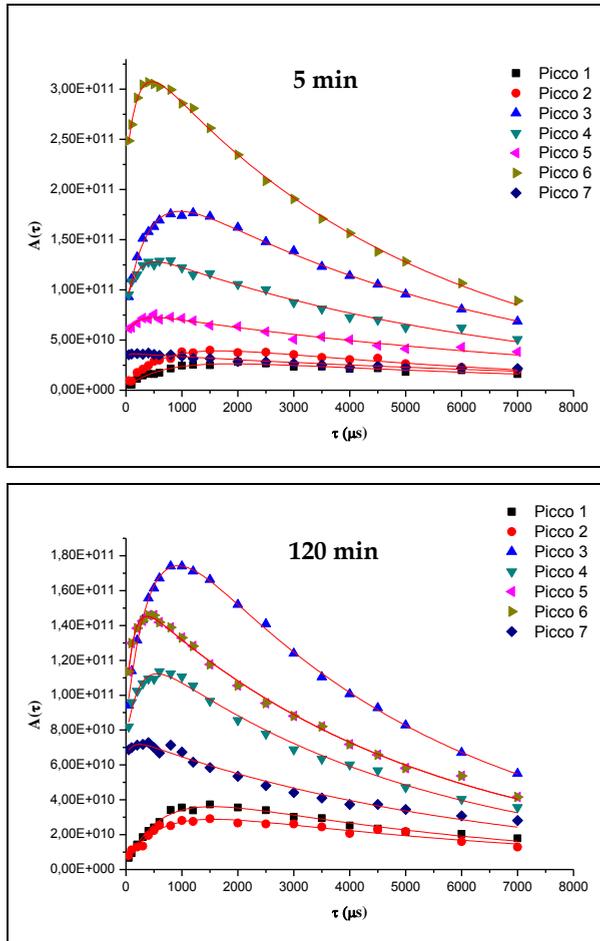


Fig 25. Andamento degli integrali dei picchi degli spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR in funzione del tempo di contatto per il sistema TGDDM+DDS a tempo di cura variabile.

I punti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando la seguente equazione:

$$A(t) = A_0 \alpha^{-1} \left[1 - \exp\left(-\alpha \frac{\tau_{\text{CP}}}{T_{\text{CH}}}\right) \right] \times \exp\left(-\frac{\tau_{\text{CP}}}{T_{1\rho} \text{H}}\right) \quad (3)$$

Dove $A(t)$ è l'area del picco, A_0 è l'area del picco in assenza di processi di rilassamento, t_{CP} è il tempo di contatto, $T_{1\rho}H$ è il tempo di rilassamento spin reticolo nel sistema di riferimento rotante e $\alpha = [1-(T_{CH}/T_{1\rho}H)]$. I valori di $T_{1\rho}H$ sono stati ricavati dagli esperimenti VSL e pertanto nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e T_{CH} . La funzione calcolata e riportata in figura 3 riproduce bene l'andamento dei punti sperimentali. Nella tabella 1 sono riportati i valori di A_0 e di T_{CH} per tutti i carboni del sistema TGDDM+DDS a diversi tempi di cura.

Tab. 1. Valori di T_{CH} ed A_0 per il sistema TGDDM+DDS curato a 130°C per 5 e 120 min

Picco	5 min		120 min	
	A_0	T_{CH} (μ s)	A_0	T_{CH} (μ s)
1	$3.5 \cdot 10^{10}$	770	$5.2 \cdot 10^{10}$	697
2	$5.5 \cdot 10^{10}$	747	$3.9 \cdot 10^{10}$	693
3	$2.3 \cdot 10^{11}$	434	$2.3 \cdot 10^{11}$	474
4	$1.4 \cdot 10^{11}$	204	$1.3 \cdot 10^{11}$	251
5	$8.9 \cdot 10^{10}$	204	$4.6 \cdot 10^{11}$	123
6	$3.5 \cdot 10^{11}$	211	$1.6 \cdot 10^{11}$	136
7	$3.7 \cdot 10^{10}$	35	$7.6 \cdot 10^{10}$	43

Dai valori delle tabelle 1 si può notare che i valori di T_{CH} per i carboni aromatici (picchi 1-4) non mostrano variazioni significative all'aumentare del tempo di cura poiché tali carboni non prendono parte alla reazione di reticolazione. I valori di T_{CH} per i carboni alifatici decrescono indicando che tali carboni sono coinvolti nel processo di reticolazione.

A titolo di esempio, il tempo di cross polarizzazione (T_{CH}) ottenuto per il picco 5 relativo ai gruppi CH_2 che si formano dall'apertura degli anelli epossidici nella reazione di polimerizzazione in funzione del tempo di cura diminuisce da 204 a 123 μ s. Ciò indica che la densità protonica attorno al carbonio 5 aumenta indicando un aumento del grado di reticolazione.

Il **grado di cura** C_{deg} è stato espresso come percentuale di anelli epossidici che hanno reagito

$$C_{\text{deg}} = \frac{A_{07}}{A_{07} + A_{08}} \times 100 \quad (4)$$

Dove A_{07} indica la quantità degli anelli epossidici che si sono aperti durante la reazione di polimerizzazione ed A_{08} indica la quantità di anelli epossidici che non hanno reagito. I valori di A_{07} ed A_{08} sono stati ottenuti mediante gli esperimenti VCT discussi in precedenza mediante l'equazione 1.

Il grado di cura aumenta da 20% al 74% circa. Ciò indica l'avanzamento della reazione all'aumentare del tempo di cura.

La caratterizzazione microscopica mediante spettroscopia NMR in stato solido del sistema TGDDM+DDS curato termicamente a diversi tempi di cura ha portato ai seguenti risultati:

- 1) La quantità di anelli epossidici che reagiscono aumenta all'aumentare del tempo di cura.
- 2) Si sono attribuiti i le risonanze fra 60 ed 80 ppm alle strutture che si formano durante la cura. In particolare dopo 5 min si ha una predominanza di carboni legati ad ossidrili dovuti alla polimerizzazione lineare e di legami eterei intramolecolari fra gruppi epossidici appartenenti allo stesso monomero tetrafunzionale. Dopo 120 min lo spettro presenta i segnali di tutti i gruppi sopra descritti con prevalenza di carboni legati ad ossidrili e gruppi eterei intermolecolari che causano la reticolazione del copolimero
- 3) Il copolimero si organizza in un network tridimensionale caratterizzato da una struttura reticolata la cui densità di reticolazione diventa omogenea all'aumentare del tempo di cura.
- 4) La mobilità locale nei punti di reticolazione diminuisce all'aumentare del tempo di cura e ciò causa un aumento della rigidità del copolimero.
- 5) Le interazioni dipolari H-C aumentano indicando una maggiore densità di reticolazione all'aumentare del tempo di cura. Tale fenomeno è più evidente per i carboni alifatici coinvolti nella reazione di polimerizzazione.

- 6) Il grado di cura già per brevi tempi di cura è molto elevato (20%). Tale valore aumenta fino al 74% dopo 120 min di cura.

4.1.4. TGDDM+HHPA

Il copolimero TGDDM+HHPA è stato preparato mediante curing termico a 110°C ed è stato studiato in funzione di due diversi tempi di cura (20 e 120 min).

Sono stati acquisiti gli spettri in alta risoluzione ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR dei due campioni.

Lo spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero TGDDM+HHPA curato a 180°C per 120 min è riportato in figura 26 a titolo di esempio con le assegnazioni dei chemical shift isotropi. Nello spettro sono presenti i segnali dovuti a tutti i carboni del sistema.

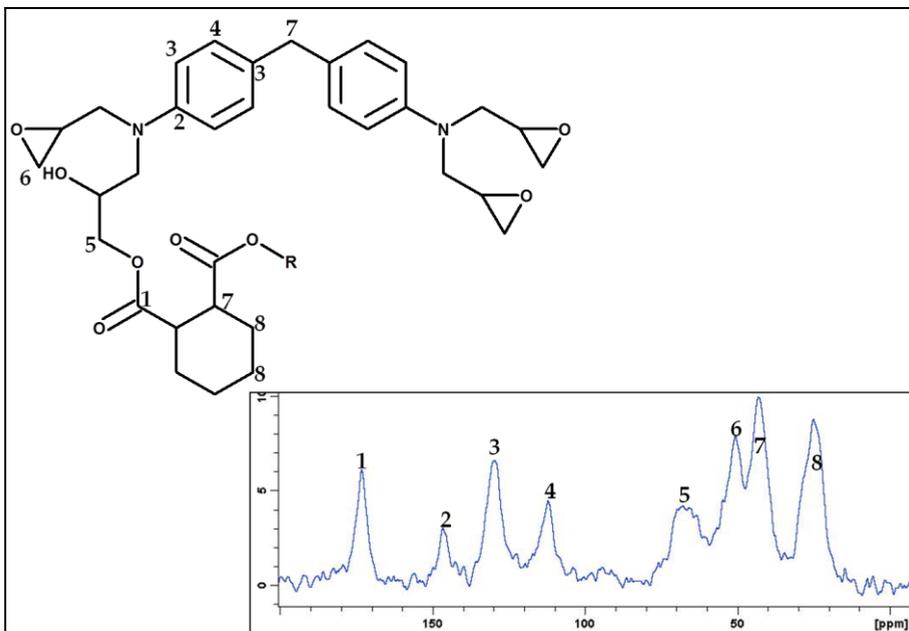


Fig. 26. Spettro ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR del TGDDM+HHPA curato per 120 min a 110°C. Sono riportati anche la struttura molecolare del copolimero e le assegnazioni dei chemical shift.

Gli spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero TGDDM+HHPA curato a 110°C per diversi tempi sono riportati in figura 27.

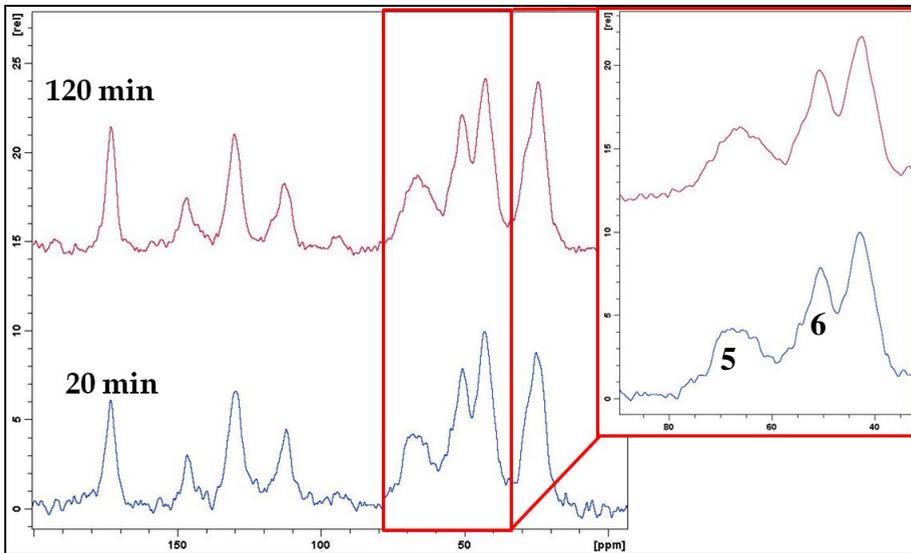


Fig. 27. Spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR del copolimero TGDDM+HHPA a diversi tempi di cura. Nell'ingrandimento della zona fra 50 e 60 ppm si osservano i segnali dei CH_2 anelli epossidici non reagiti (picco 6 a 53 ppm) e dei CH_2 risultanti dall'apertura degli anelli epossidici (picco 5 a ~68 ppm)

Dall'analisi della zona degli spettri messa in evidenza nella figura, risulta evidente che l'intensità del picco 6 dovuto ai CH_2 degli anelli epossidici diminuisce all'aumentare del tempo di cura e contemporaneamente aumenta l'intensità del picco 5 dovuto CH_2 risultanti dall'apertura degli anelli epossidici. Ciò indica un avanzamento della reazione di curing.

Esperimenti di spin lock variabile (VSL) sono stati effettuati per ottenere i tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho\text{H}}$). Tutti i picchi degli spettri ottenuti variando la durata dell'impulso di spin lock sono stati integrati. Per ciascun picco i valori degli integrali sono riportati in figura 28 in funzione della durata dell' impulso di spin lock.

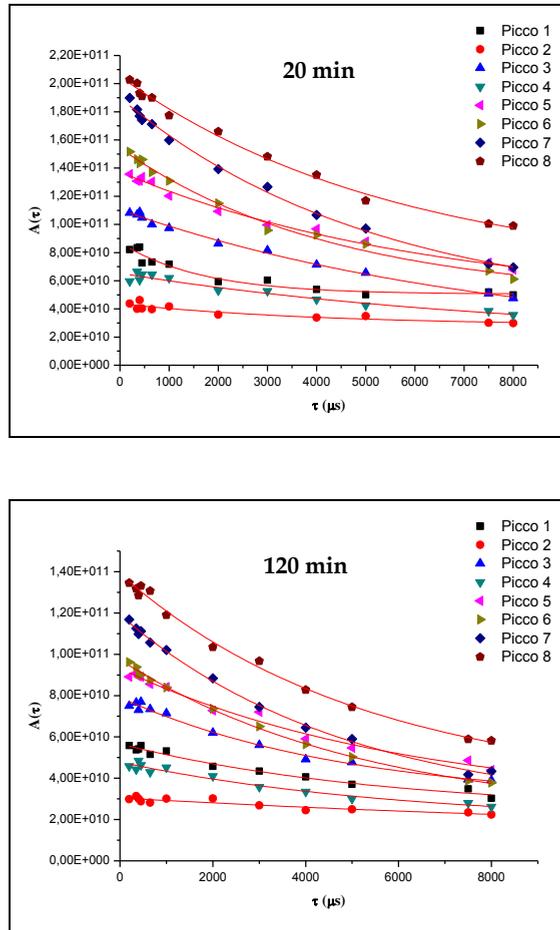


Fig 28. Andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata dell'impulso di spin-lock per il copolimero TGDDM+HHPA

I punti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando l'equazione:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}H}\right) \quad (1)$$

Dove $A(\tau)$ è l'area del picco, A_0 è un fattore preesponenziale che rappresenta l'area del picco per $\tau = 0$ e τ è la durata dell'impulso di spin-lock. Nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e $T_{1\rho}H$.

I tempi di rilassamento $T_{1\rho}H$ ottenuti per tutti i carboni del copolimero variano in intervalli che diminuiscono all'aumentare del tempo di cura. In figura 29 sono riportati i valori di $T_{1\rho}H$ per i sistemi curati a 20 ed a 120 min.

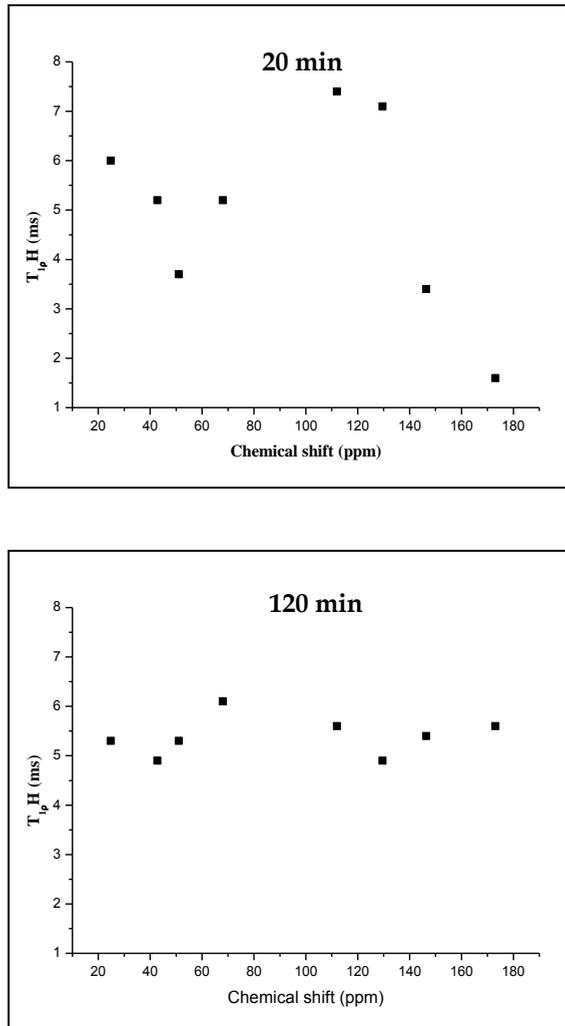


Fig. 29. Tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho}H$) per il copolimero TGDDM+HHPA curato a 130°C per 20 e per 120 min

Per il sistema curato per 20 min, $T_{1\rho}H$ varia in un ampio range e ciò indica zone del copolimero a diversa mobilità correlabili con diverse densità di reticolazione. Per il sistema curato per 120 min i $T_{1\rho}H$ variano in intervalli più stretti indicando la formazione di strutture più uniformi.

Esperimenti di spin lock variabile (VSL) sono stati effettuati per ottenere i tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho}C$).

Tutti i picchi degli spettri per il sistema TGDDM+HHPA a tempo di cura variabile ottenuti variando la durata dell'impulso di spin lock sono stati integrati. Per ciascun picco i valori degli integrali sono riportati in figura 30 in funzione della durata dell'impulso di spin lock.

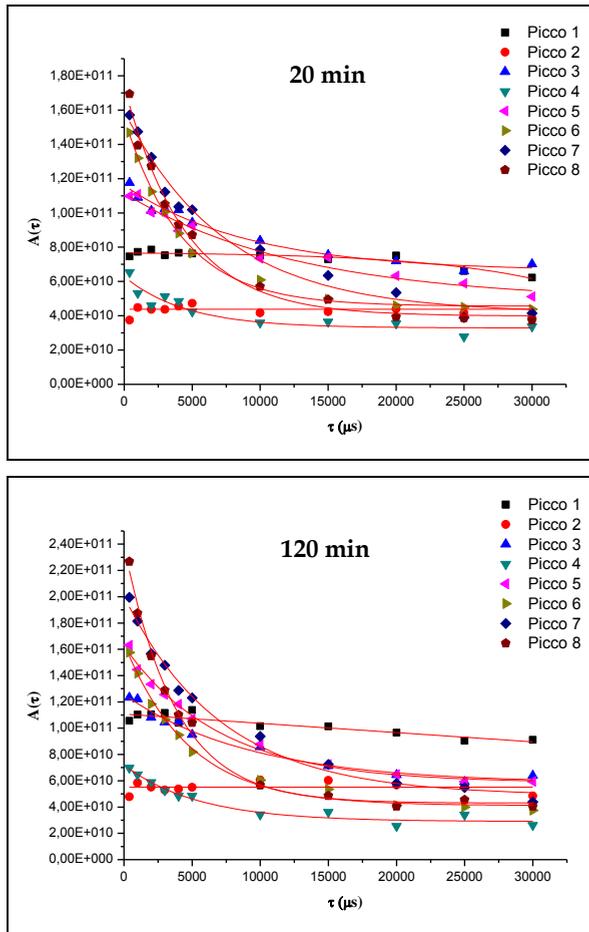


Fig 30. Andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata dell'impulso di spin-lock per il copolimero TGDDM+HHPA

I punti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando l'equazione:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho} C}\right) \quad (2)$$

Dove $A(\tau)$ è l'area del picco, A_0 è un fattore preesponenziale che rappresenta l'area del picco per $\tau = 0$ e τ è la durata dell'impulso di spin-lock. Nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e $T_{1\rho C}$.

I valori di $T_{1\rho C}$ per il picco a circa 68 ppm sono 5.2 e 6.1 ms per il copolimero curato per 20 e 120 min rispettivamente.

L'aumento del $T_{1\rho C}$ per i CH_2 risultanti dall'apertura degli anelli epossidici indica un aumento della rigidità del polimero dovuta ad una diminuzione di mobilità nell'immediato intorno dei punti di reticolazione all'aumentare del tempo di cura.

Esperimenti di tempo di contatto variabile (VCT) sono stati condotti per ottenere i tempi di cross polarizzazione, T_{CH} , per tutti i nuclei ^{13}C del sistema investigato allo scopo di studiare gli effetti che la variazione del tempo di cura ha sulla densità di reticolazione del copolimero.

L'andamento degli integrali dei picchi di tutti i nuclei ^{13}C in funzione del tempo di contatto per il sistema TGDDM+HHPA a tempo di cura variabile è riportato in figura 31.

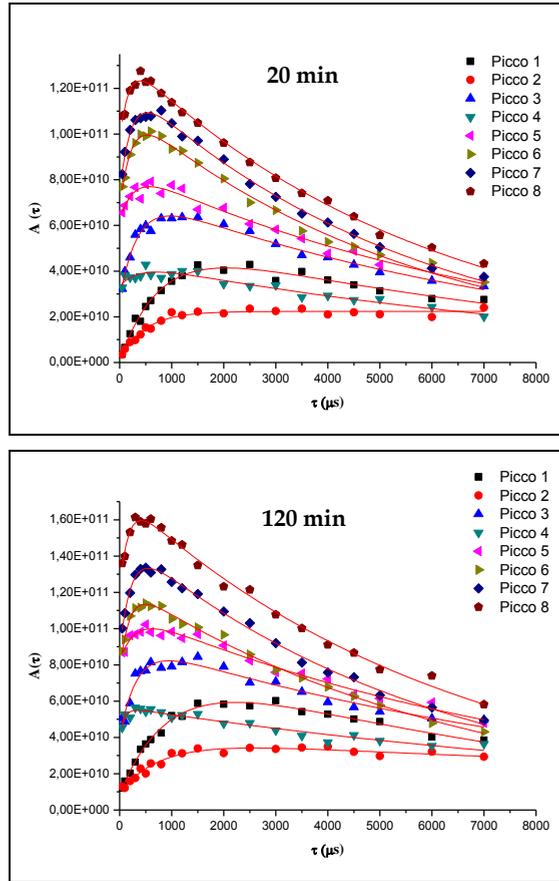


Fig 31. Andamento degli integrali dei picchi degli spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR in funzione del tempo di contatto per il sistema TGDDM+HHPA a tempo di cura variabile.

I punti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando la seguente equazione:

$$A(t) = A_0 \alpha^{-1} \left[1 - \exp\left(-\alpha \frac{\tau_{CP}}{T_{CH}}\right) \right] \times \exp\left(-\frac{\tau_{CP}}{T_{1\rho}H}\right) \quad (3)$$

Dove $A(t)$ è l'area del picco, A_0 è l'area del picco in assenza di processi di rilassamento, t_{CP} è il tempo di contatto, $T_{1\rho}H$ è il tempo di rilassamento spin reticolo

nel sistema di riferimento rotante e $\alpha = [1-(T_{CH}/T_{1p}H)]$. I valori di $T_{1p}H$ sono stati ricavati dagli esperimenti VSL e pertanto nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e T_{CH} . La funzione calcolata e riportata in figura 6 riproduce bene l'andamento dei punti sperimentali. In tabella 1 sono riportati i valori di A_0 e di T_{CH} per tutti i carboni del sistema TGDDM+HHPA a diversi tempi di cura.

Tab. 1. Valori di T_{CH} ed A_0 per il sistema TGDDM+HHPA curato a 110°C per 20 e 120 min

Picco	20 min		120 min	
	A_0	T_{CH} (μ s)	A_0	T_{CH} (μ s)
1	$5.7 \cdot 10^{10}$	939	$8.8 \cdot 10^{10}$	1093
2	$2.2 \cdot 10^{10}$	748	$3.9 \cdot 10^{10}$	826
3	$7.5 \cdot 10^{10}$	358	$9.4 \cdot 10^{10}$	327
4	$4.4 \cdot 10^{10}$	122	$5.7 \cdot 10^{10}$	86
5	$5.6 \cdot 10^{10}$	389	$4.1 \cdot 10^{11}$	292
6	$1.1 \cdot 10^{11}$	217	$1.3 \cdot 10^{11}$	186
7	$1.2 \cdot 10^{11}$	229	$1.5 \cdot 10^{11}$	220
8	$1.4 \cdot 10^{11}$	170	$1.7 \cdot 10^{11}$	163

Dai valori della tabella 1 si può notare che i valori di T_{CH} per i carboni aromatici (picchi 1-4) non mostrano variazioni significative all'aumentare del tempo di cura poiché tali carboni non prendono parte alla reazione di reticolazione. I valori di T_{CH} per i carboni alifatici decrescono indicando che tali carboni sono coinvolti nel processo di reticolazione.

A titolo di esempio, il tempo di cross polarizzazione (T_{CH}) ottenuto per il picco 5 relativo ai gruppi CH_2 che si formano dall'apertura degli anelli epossidici nella reazione di polimerizzazione in funzione del tempo di cura diminuisce da 389 a 292 μ s.

I valori di T_{CH} ottenuti per i più lunghi tempi di cura per i copolimeri TGDDM+DDS e TGDDM +HHPA risultano essere 123 e 292 μ s rispettivamente. Il

valore di T_{CH} più basso per la resina epossidica TGDDM curata col DDS indica che tale copolimero possiede una struttura più densamente reticolata.

Il **grado di cura** C_{deg} è stato espresso come percentuale di anelli epossidici che hanno reagito [14].

$$C_{deg} = \frac{A_{05}}{A_{05} + A_{06}} \times 100 \quad (4)$$

Dove A_{05} indica la quantità degli anelli epossidici che si sono aperti durante la reazione di polimerizzazione ed A_{06} indica la quantità di anelli epossidici che non hanno reagito. I valori di A_{05} ed A_{06} sono stati ottenuti mediante gli esperimenti VCT discussi in precedenza mediante l'equazione 1. I valori di grado di cura ottenuti sono di 34 e 76% per il copolimero curato per 20 min e per 120 min rispettivamente. È importante osservare che anche in questo caso il grado di avanzamento della reazione di apertura degli anelli epossidici è più elevato nel caso del materiale curato con HHPA. Tuttavia tale maggiore reattività non corrisponde ad una maggiore densità di reticolazione. Ciò indica che le reazioni che coinvolgono l'apertura degli anelli per il copolimero TGDDM+HHPA non sono tutte efficaci per creare nodi di reticolazione

La caratterizzazione microscopica mediante spettroscopia NMR in stato solido del sistema TGDDM+HHPA curato termicamente a diversi tempi di cura ha portato ai seguenti risultati:

- 1) La quantità di anelli epossidici che reagiscono aumenta all'aumentare del tempo di cura.
- 2) Il copolimero si organizza in un network tridimensionale caratterizzato da una struttura reticolata la cui densità di reticolazione diventa omogenea all'aumentare del tempo di cura.
- 3) La mobilità locale nei punti di reticolazione diminuisce all'aumentare del tempo di cura e ciò causa un aumento della rigidità del copolimero.

- 4) Le interazioni dipolari H-C aumentano indicando una maggiore densità di reticolazione all'aumentare del tempo di cura. Tale fenomeno è più evidente per i carboni alifatici coinvolti nella reazione di polimerizzazione. Il valore di T_{CH} per il sistema curato per 120 min relativo al CH_2 risultante dall'apertura degli anelli epossidici è pari a 292 μs . Tale valore indica che a parità di tempo di cura la densità di reticolazione per tale materiale è inferiore a quello del copolimero TGDDM+DDS per il quale si era osservato un valore di T_{CH} pari a 123 μs .
- 5) Il grado di cura già per brevi tempi di cura è molto elevato (20%). Tale valore aumenta fino al 74% dopo 120 min di cura.

4.2. Caratterizzazione dei sistemi DGEBA+DDS e DGEBA+DDS +PES in funzione del tempo di invecchiamento idrotermico

4.2.1. DGEBA+DDS e DGEBA+DDS+PES

Il DGEBA+DDS curato termicamente in presenza ed in assenza del polimero PES è stato sottoposto ad invecchiamento idrotermico a 70°C [10]. Sono stati investigati i campioni non invecchiati ed invecchiati per una settimana e per un mese.

Gli spettri ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR di tutti i campioni con le relative assegnazioni dei chemical shift isotropi sono riportati in figura 32.

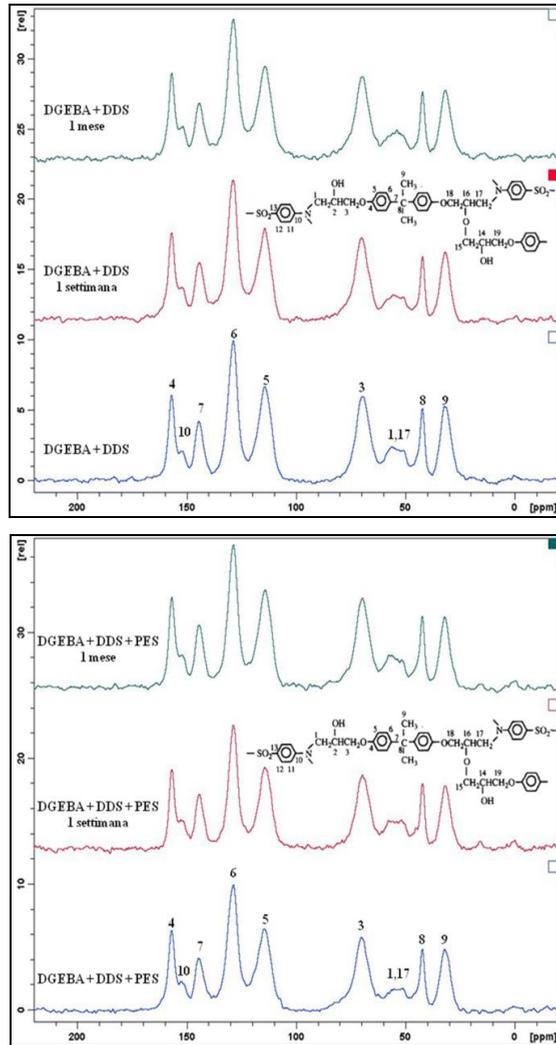


Fig. 32. Spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR dei copolimeri DGEBA+DDS e DGEBA+DDS+PES in funzione del tempo di invecchiamento.

Come risulta dagli spettri non vi sono modifiche dei chemical shift in seguito all'invecchiamento. Tutti i segnali sono attribuibili al DGEBA a parte quello a 153 ppm dovuto ai carboni aromatici legati all'azoto del DDS e quello intorno a 56 ppm dovuto ai carboni metilenici legati all'azoto del DDS che risultano dall'apertura

degli anelli epossidici del DGEBA. Non è possibile risolvere i segnali relativi al PES poiché risultano sovrapposti a quelli del DGEBA.

Esperimenti di spin lock variabile (VSL) sono stati effettuati per ottenere i tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho}H$). Tutti i picchi degli spettri ottenuti variando la durata dell'impulso di spin lock sono stati integrati. Per ciascun picco i valori degli integrali sono riportati in figura 33-34 in funzione della durata dell'impulso di spin-lock.

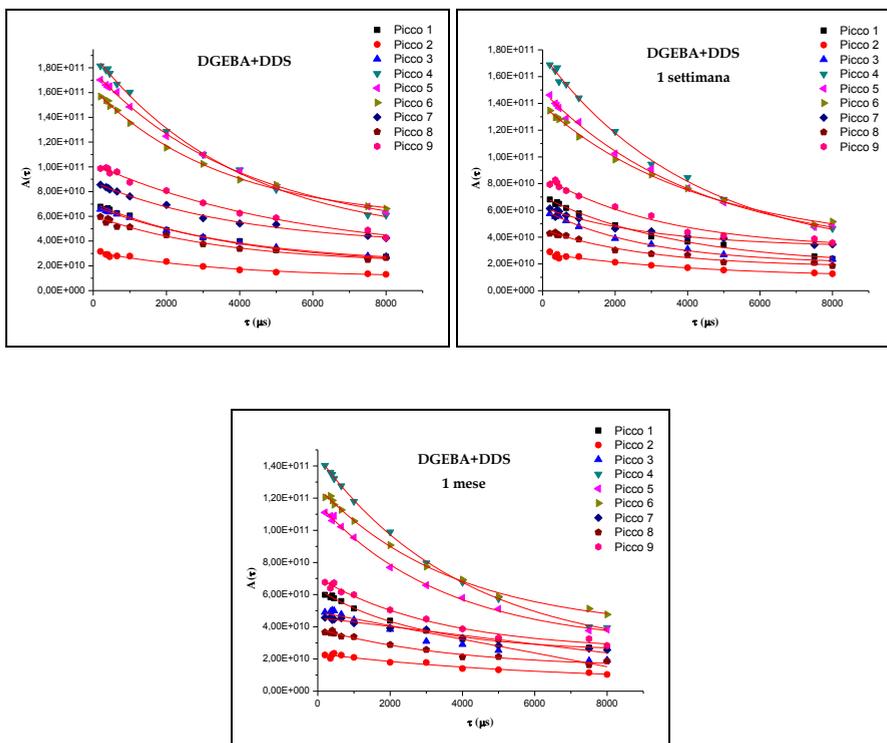


Fig 33. Andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata dell'impulso di spin-lock per il sistema DGEBA+DDS in funzione del tempo di invecchiamento

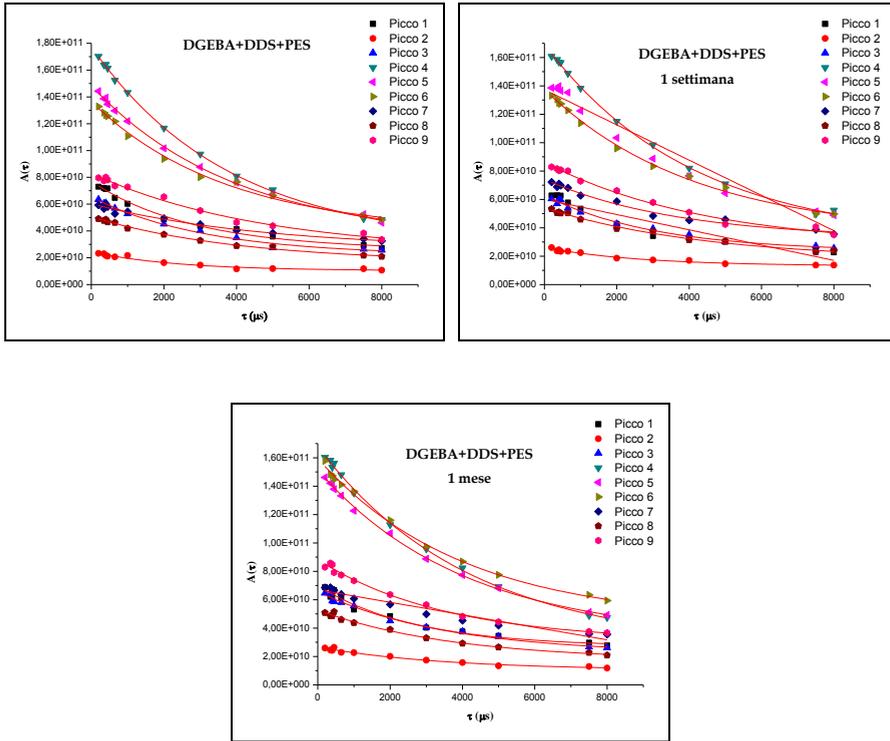


Fig 34. Andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata dell'impulso di spin-lock per il sistema DGEBA+DDS+PES in funzione del tempo di invecchiamento

I punti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando l'equazione:

$$A(\tau) = A_0 \exp\left(-\frac{\tau}{T_{1\rho}H}\right) \quad (1)$$

Dove $A(\tau)$ è l'area del picco, A_0 è un fattore preesponenziale che rappresenta l'area del picco per $\tau = 0$ e τ è la durata dell'impulso di spin-lock. Nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e $T_{1\rho}H$.

Esperimenti di *saturation recovery* (SR) sono stati effettuati per ottenere i tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento del laboratorio (T_1H).

Tutti i picchi degli spettri ottenuti variando la durata del delay sono stati integrati. Per ciascun picco i valori degli integrali sono riportati in figura 35-36 in funzione della durata del delay.

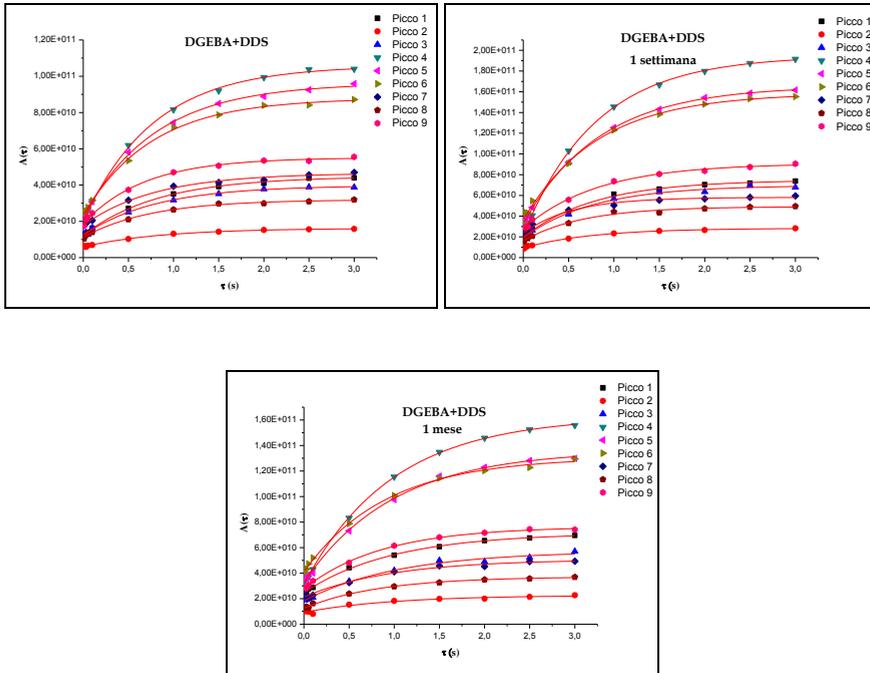


Fig 35. Andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata del delay per il sistema DGEBA+DDS in funzione del tempo di invecchiamento

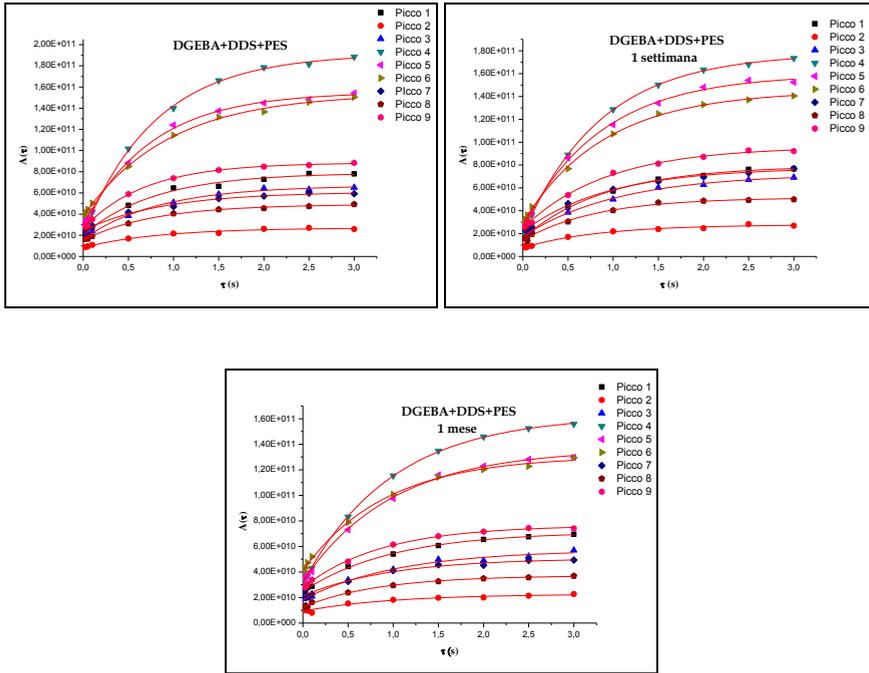


Fig 36. Andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata del delay per il sistema DGEBA+DDS+PES in funzione del tempo di invecchiamento

I punti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando l’equazione:

$$A(\tau) = A_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_1 H}\right) \right] \quad (1)$$

Dove $A(\tau)$ è l’area del picco, A_0 è un fattore preesponenziale che rappresenta l’area del picco per $\tau = 0$ e τ è la durata dell’impulso di spin-lock. Nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e $T_1 H$.

I valori di $T_1 H$, $T_1 \rho H$ ottenuti per tutti i picchi degli spettri ^{13}C in funzione del chemical shift sono riportati nelle tabelle 1a, 1b e 1c.

In miscele polimeriche omogenee, i protoni appartenenti a polimeri differenti sono accoppiati molto intimamente e rilassano a velocità simili mediante il meccanismo di spin-diffusion mentre in miscele non omogenee i protoni

appartenenti ai diversi polimeri rilassano con velocità indipendenti. Da ciò si evince che il criterio NMR di miscibilità è che tutti i protoni della miscela abbiano tempi di rilassamento simili.

Tab. 1a. T_1H e $T_{1\rho}H$ per tutti i segnali ^{13}C dei campioni con e senza PES non invecchiati.

DGEBA DDS			DGEBA DDS PES		
Chimical shift (ppm)	T_1H (s)	$T_{1\rho}H$ (ms)	Chimical shift (ppm)	T_1H (s)	$T_{1\rho}H$ (ms)
157	0.81±0.04	3.8±0.4	157	0.81±0.09	2.8±0.4
153	0.88±0.07	3.7±0.9	153	0.86±0.01	2.7±0.5
144	0.80±0.06	4.0±0.3	144	0.84±0.07	3.2±0.4
128	0.76±0.03	4.0±0.3	128	0.80±0.02	3.8±0.1
114	0.80±0.03	4.1±0.2	114	0.77±0.04	4.0±0.3
70	0.76±0.03	3.6±0.2	70	0.95±0.05	3.7±0.4
54	0.79±0.08	4.0±0.5	54	0.88±0.09	4.8±0.5
42	0.75±0.07	3.6±0.6	42	0.78±0.05	4.1±0.5
32	0.70±0.05	4.6±0.9	32	0.69±0.03	4.7±0.8

Tab. 1b. T_1H e $T_{1\rho}H$ per tutti i segnali ^{13}C dei campioni con e senza PES invecchiati per una settimana.

DGEBA DDS invecchiato settimana			DGEBA DDS PES invecchiato settimana		
Chimical shift (ppm)	T_1H (s)	$T_{1\rho}H$ (ms)	Chimical shift (ppm)	T_1H (s)	$T_{1\rho}H$ (ms)
157	0.79±0.07	3.7±0.3	157	0.93±0.05	2.7±0.3
153	0.76±0.06	4.3±0.7	153	0.85±0.09	2.7±0.5
144	0.77±0.07	2.8±0.3	144	1.10±0.07	3.1±0.4
128	0.8±0.02	4.1±0.3	128	0.86±0.01	4.1±0.2
114	0.84±0.01	4.3±0.4	114	0.87±0.05	4.2±0.4
70	0.82±0.06	4.3±0.4	70	0.90±0.03	4.1±0.3
54	0.53±0.09	3.0±0.6	54	0.94±0.08	3.7±0.6
42	0.66±0.08	2.9±0.5	42	0.81±0.09	4.5±0.7
32	0.82±0.06	3.3±0.6	32	0.93±0.06	4.4±0.7

Tab. 1c. T_1H e $T_{1\rho}H$ per tutti i segnali ^{13}C dei campioni con e senza PES invecchiati per un mese.

DGEBA DDS invecchiato mese			DGEBA DDS PES invecchiato mese		
Chimical shift (ppm)	T_1H (s)	$T_{1\rho}H$ (ms)	Chimical shift (ppm)	T_1H (s)	$T_{1\rho}H$ (ms)
157	0.99±0.07	2.7±0.2	157	0.92±0.03	2.7±0.5
153	1.0±0.09	6.2±0.5	153	0.83±0.05	3.5±0.7
144	1.1±0.1	4.4±0.6	144	0.95±0.01	3.6±0.6
128	0.98±0.03	4.0±0.1	128	0.93±0.03	4.2±0.3
114	0.99±0.05	3.5±0.2	114	0.90±0.04	4.0±0.2
70	0.91±0.05	3.7±0.3	70	0.98±0.03	4.0±0.3
54	0.97±0.09	7.5±0.6	54	0.86±0.04	4.5±0.5
42	0.85±0.08	3.7±0.7	42	0.82±0.02	3.5±0.6
32	0.87±0.05	3.4±0.5	32	0.92±0.06	3.5±0.6

Per quanto riguarda il T_1H possiamo vedere che, entro i limiti dell'errore sperimentale, esso si mantiene omogeneo per tutti i campioni analizzati prima e dopo l'invecchiamento.

Applicando ai nostri sistemi l'equazione [11]:

$$L = \sqrt{6D \times T_1H} \quad (3)$$

Dove L è la lunghezza di spin diffusion e D è il coefficiente di spin-diffusion che vale $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ possiamo concludere che i copolimeri DGEBA+DDS e DGEBA+DDS+PES sono omogenei, secondo i valori di T_1H , nella scala che va dai 20 ai 25 nm.

La miscibilità è stata valutata anche ad una scala più piccola sostituendo $T_{1p}H$ a T_1H nell'equazione precedente.

Il copolimero DGEBA+DDS anche a questa scala è omogeneo fino ad una settimana di invecchiamento. Tuttavia, in seguito all'invecchiamento per un mese, DGEBA e DDS mostrano valori di $T_{1p}H$ molto diversi fra loro e cioè differenti comportamenti dinamici. La miscela risulta quindi disomogenea nella scala che va dai 15 ai 20 Å.

La presenza del PES nella miscela di DGEBA e DDS rende invece il blend omogeneo anche dopo un mese di invecchiamento idrotermico a 70°C, sia nella scala dei nm che in quella degli Å.

Inoltre T_1H per il copolimero DGEBA+DDS aumenta in maniera omogenea in seguito all'invecchiamento idrotermico per un mese. Ciò potrebbe essere dovuto ad una cura contemporanea al processo di degrado da parte dell'acqua [12]. Tale comportamento non si osserva nei sistemi contenenti PES. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che il tenacizzante reagisce con i gruppi ossidrilici liberi rendendoli indisponibili per l'acqua.

4.3. Caratterizzazione del sistema DGEBF in funzione delle condizioni di curing per irraggiamento

4.3.1. DGEBF

Il DGEBF è stato curato mediante radiazioni ionizzanti in presenza dell'iniziatore cumil-tolil iodonio pentafluorofenil borato ed è stato studiato in funzione di due diverse condizioni di irraggiamento.

In particolare sono stati ottenuti due campioni, denominati A e B, utilizzando le due seguenti condizioni di cura [13]:

Campione A: 0.1phr di iniziatore, una dose di 80 kGy ed un rateo di dose di 84 kGy/h.

Campione B: 1phr di iniziatore, una dose di 150 kGy ed un rateo di dose di 840 kGy/h.

Lo spettro $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR di entrambi i campioni sono riportati in figura 37 con le assegnazioni dei chemical shift isotropi.

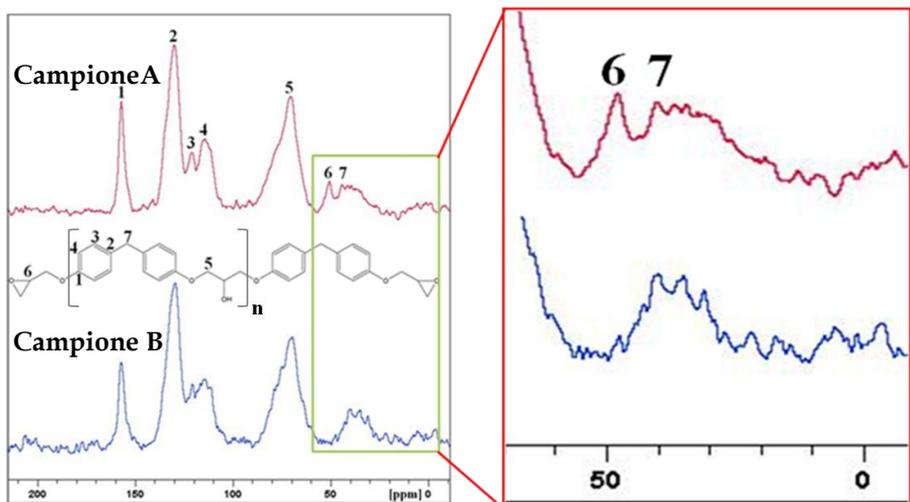


Fig. 37. Spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS NMR dei campioni A e B alle due diverse condizioni di cura. Nell'ingrandimento della zona fra 0 e 60 ppm si osservano i segnali dei CH_2 anelli epossidici non reagiti (picco 6 a 53 ppm)

Negli spettri sono presenti i segnali dovuti a tutti i carboni del sistema. Nel riquadro in rosso è evidenziata la zona dei carboni dell'anello epossidico.

Dall'analisi della zona degli spettri messa in evidenza nella figura, risulta evidente che il picco 6 dovuto ai CH₂ degli anelli epossidici non è più presente nello spettro del campione B. Ciò indica per quest'ultimo campione una polimerizzazione quasi quantitativa.

Esperimenti di spin lock variabile (VSL) sono stati effettuati per ottenere i tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho}H$). Tutti i picchi degli spettri ottenuti variando la durata dell'impulso di spin lock sono stati integrati. Per ciascun picco i valori degli integrali sono riportati in figura 38 in funzione della durata dell'impulso di spin-lock.

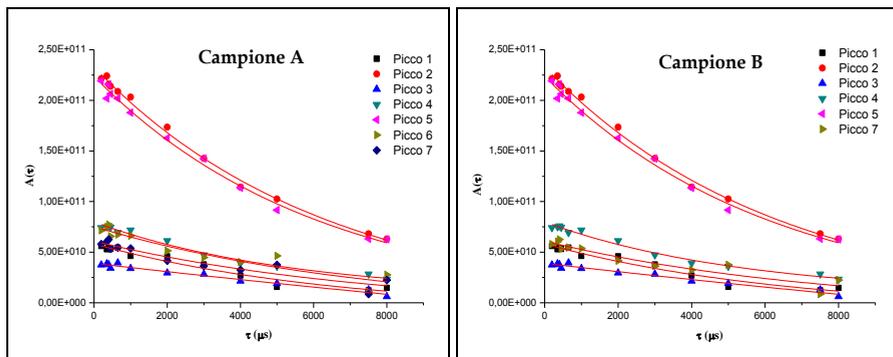


Fig 38. Andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata dell'impulso di spin-lock per il DGEBF

Esperimenti di saturation recovery (SR) sono stati effettuati per ottenere i tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento del laboratorio (T_1H). Tutti i picchi degli spettri ottenuti variando la durata del delay sono stati integrati. Per ciascun picco i valori degli integrali sono riportati in figura 39 in funzione della durata del delay.

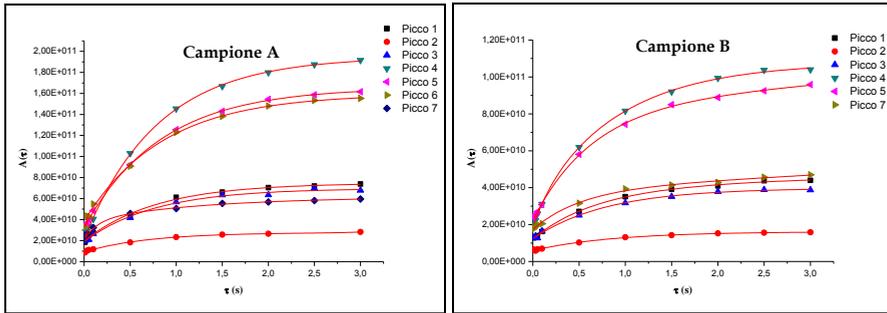


Fig 39. Andamento degli integrali dei picchi NMR in funzione della durata del delay per il DGEFB

I punti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando l'equazione:

$$A(\tau) = A_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_1H}\right) \right] \quad (1)$$

Dove $A(\tau)$ è l'area del picco, A_0 è un fattore preesponenziale che rappresenta l'area del picco per $\tau = 0$ e τ è la durata dell'impulso di spin-lock. Nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e T_1H .

L'analisi rilassometrica è stata effettuata anche per questo materiale per correlare le eventuali differenze dinamiche del reticolo polimerico dei due campioni con le diverse condizioni di cura.

In questo caso sono stati acquisiti entrambi i tempi di rilassamento nel sistema di riferimento del laboratorio, T_1H , e nel sistema di riferimento rotante, $T_{1p}H$, per avere informazioni su movimenti che avvengono sia nell'intervallo dei MHz che in quello dei kHz e quindi informazioni reticolari che vanno dalle decine di Å alle decine di nm.

I valori di T_1H , $T_{1p}H$ ottenuti per tutti i picchi degli spettri ^{13}C in funzione del chemical shift sono riportati in figura 40.

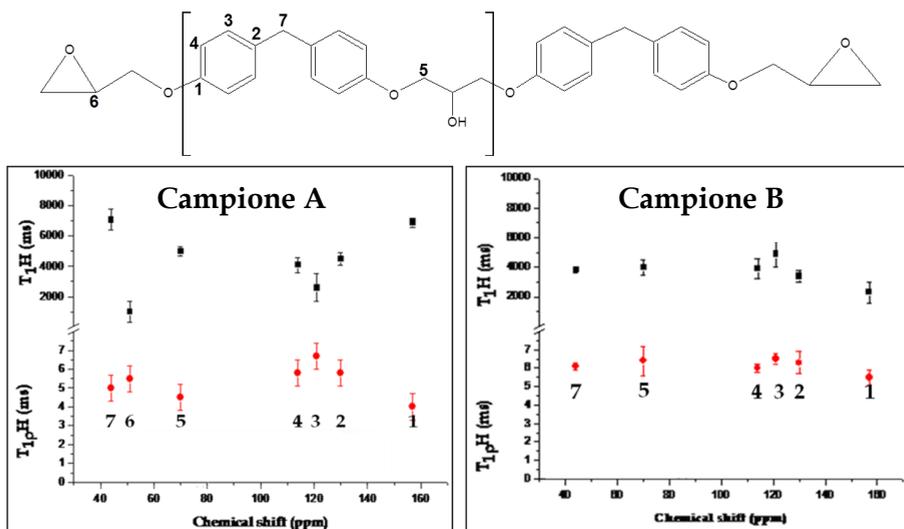


Fig. 40. Tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante ($T_{1\rho H}$) e nel sistema di riferimento del laboratorio T_{1H} i campioni A e B.

Per il campione A i valori sia di T_{1H} che di $T_{1\rho H}$ variano in ampi intervalli mentre per il campione B tali valori variano in intervalli più stretti. Ciò indica che il campione A possiede zone del reticolo con differenti comportamenti dinamici. Alti valori dei tempi di rilassamento indicano zone più rigide ad elevata densità di reticolazione, bassi valori indicano zone a più bassa densità di reticolazione.

L'omogeneità dei tempi di rilassamento osservata per il campione B indica una densità di reticolazione più omogenea sia nell'intervallo degli Å che in quello dei nm.

Esperimenti di tempo di contatto variabile (VCT) sono stati condotti per ottenere i tempi di cross polarizzazione, T_{CH} , per tutti i nuclei ^{13}C del sistema investigato allo scopo di studiare gli effetti che la variazione del tempo di cura ha sulla densità di reticolazione del copolimero.

L'andamento degli integrali dei picchi di tutti i nuclei ^{13}C in funzione del tempo di contatto per il sistema DGEBA+HHPA a tempo di cura variabile è riportato in figura 41.

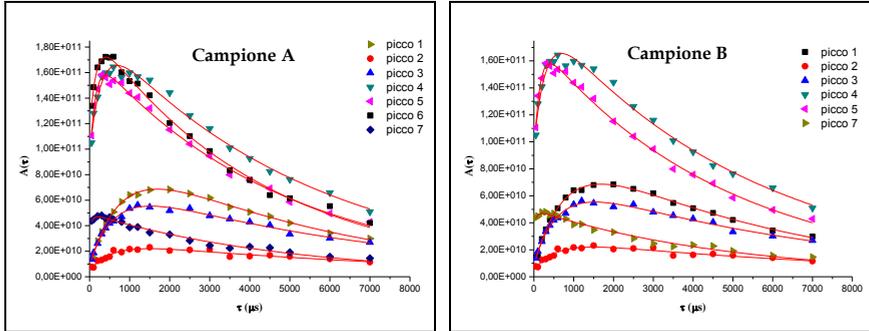


Fig 41. Andamento degli integrali dei picchi degli spettri ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR in funzione del tempo di contatto per il sistema DGEBA alle due diverse condizioni di cura.

I punti sperimentali ottenuti sono stati analizzati usando la seguente equazione:

$$A(t) = A_0 \alpha^{-1} \left[1 - \exp\left(-\alpha \frac{\tau_{\text{CP}}}{T_{\text{CH}}}\right) \right] \times \exp\left(-\frac{\tau_{\text{CP}}}{T_{1\rho}\text{H}}\right) \quad (3)$$

Dove $A(t)$ è l'area del picco, A_0 è l'area del picco in assenza di processi di rilassamento, τ_{CP} è il tempo di contatto, $T_{1\rho}\text{H}$ è il tempo di rilassamento spin reticolo nel sistema di riferimento rotante e $\alpha = [1-(T_{\text{CH}}/T_{1\rho}\text{H})]$. I valori di $T_{1\rho}\text{H}$ sono stati ricavati dagli esperimenti VSL e pertanto nella procedura di minimizzazione sono stati utilizzati come parametri variabili A_0 e T_{CH} . La funzione calcolata e riportata in figura 3 riproduce bene l'andamento dei punti sperimentali. In tabella 1 sono riportati i valori di T_{CH} per tutti i carboni del DGEBA.

Tab 1. Valori di T_{CH} per il sistema DGEBF alle due diverse condizioni di cura.

Peak	ppm	T_{CH} (ms)	
		Campione A	Campione B
1	157	2150±78	1105 ± 207
2	130	212±26	201±39
3	121	98±9	82±6
4	114	117±10	69 ± 7
5	70	89±6	79±6
6	51	170±40	-
7	44	61±6	75±10

Dalla tabella si può notare che il campione B è caratterizzato da valori di T_{CH} più bassi di quelli del campione A. Ciò indica un aumento della densità protonica attorno ai carboni di questo campione ascrivibile ad una più elevata densità di reticolazione causata dalle più drastiche condizioni di cura utilizzate.

4.4. Confronto fra le proprietà macroscopiche e le proprietà microscopiche

Tutti i materiali che sono stati oggetto di studio questa tesi sono stati caratterizzati anche dal punto di vista macroscopico mediante DSC e DMTA. I risultati di tale caratterizzazione che si avvale dell'osservazione di proprietà bulk dei materiali come il calore residuo di reazione, la temperatura di transizione vetrosa e la valutazione delle energie coinvolte nei processi di rilassamento legati all'omogeneità delle strutture sono correlabili molto bene con i risultati ottenute mediante NMR in stato solido.

Le curve DSC dei sistemi curati termicamente sono riportate in figura 42.

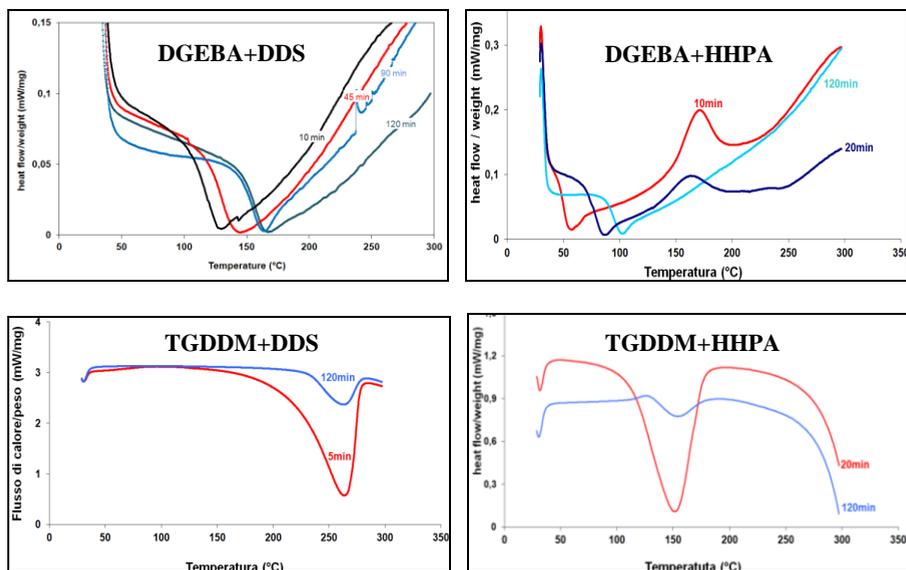


Fig. 42. Analisi DSC dei sistemi curati termicamente in funzione del tempo di cura

Dall'analisi delle curve calorimetriche si osserva che all'aumentare del tempo di cura, si ha un aumento della temperatura che corrisponde all'inizio delle ulteriori reazioni di cura. Inoltre il calore residuo di reazione ottenuto dall'area del picco diminuisce. Ciò indica che all'aumentare del tempo di cura i sistemi posseggono un

più elevato grado di reticolazione. Tali informazioni a livello molecolare corrispondono all'aumento delle interazioni dipolari H-C (minore distanza H-C) e quindi della densità protonica attorno ai nuclei dei gruppi funzionali coinvolti nella reazione di polimerizzazione che causa la diminuzione dei valori di T_{CH} all'aumentare del tempo di cura.

I valori del grado di cura ottenuti mediante DSC e mediante NMR in stato solido sono riportati nelle tabelle 1a-1c.

Tab. 1a. Grado di cura per il copolimero DGEBA+DDS all'aumentare del tempo di cura

Tempo di cura (min)	Grado di cura (DSC) (%)	Grado di cura (NMR) (%)
10	62	51
45	72	63
90	81	65
120	87	71

Tab. 1b. Grado di cura per il copolimero DGEBA+HHPA all'aumentare del tempo di cura

Tempo di cura (min)	Grado di cura (DSC) (%)	Grado di cura (NMR) (%)
10	30	24
20	53	44
120	81	70

Tab.1c. Grado di cura per il copolimero TGDDM+DDS all'aumentare del tempo di cura

Tempo di cura (min)	Grado di cura (DSC) (%)	Grado di cura (NMR) (%)
5	28	20
120	88	74

Tab. 1d. Grado di cura per il copolimero TGDDM+HHPA all'aumentare del tempo di cura

Tempo di cura (min)	Grado di cura (DSC) (%)	Grado di cura (NMR) (%)
20	15	33
120	95	70

Come possiamo vedere dal confronto dei dati i valori del grado di cura ottenuti monitorando la dinamica del trasferimento di magnetizzazione H-C mediante NMR si sono ottenuti risultati in buon accordo tranne che nel caso della resina TGDDM curata con HHPA con quelli ottenuti mediante DSC.

L'analisi termica dinamico meccanica (DMTA) ha consentito di ottenere le curve di $\tan \delta$ e del modulo E' in funzione del tempo di cura per tutti i materiali. Tali curve sono riportate in figura 43

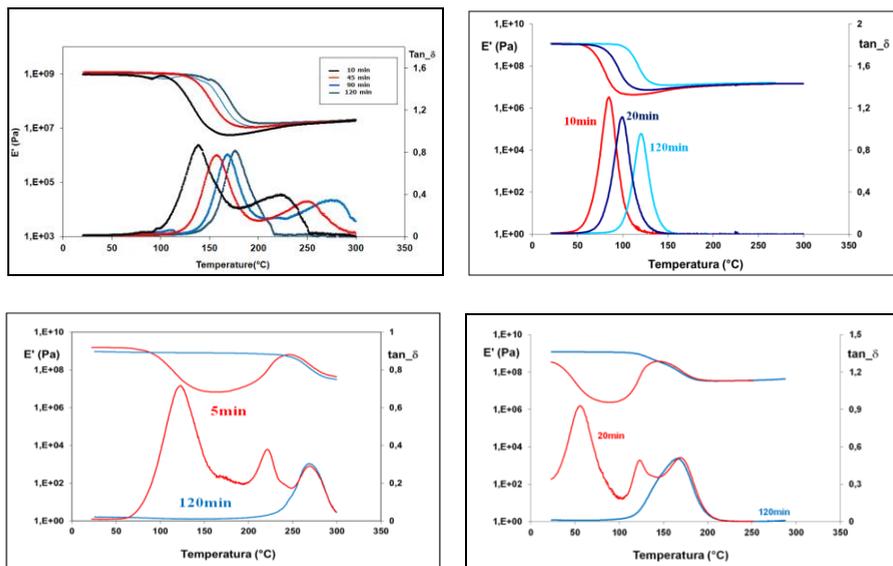


Fig. 43. Analisi DMTA del sistema dei copolimeri curati termicamente in funzione del tempo di cura

Dall'analisi delle curve si osserva uno spostamento verso temperature più elevate del picco principale nelle curve di $\text{Tan } \delta$. Tale spostamento indica che la temperatura di transizione vetrosa T_g del copolimero aumenta all'aumentare del tempo di cura. Ciò indica che si ha un aumento della rigidità dei sistemi all'aumentare del tempo di cura. L'andamento di questa proprietà macroscopica a livello molecolare corrisponde all'aumento dei valori dei tempi di rilassamento spin-reticolo nel sistema di riferimento rotante, $T_{1\rho}C$, nell'immediato intorno dei punti di reticolazione (CH_2 risultanti dalla apertura degli anelli epossidici) dai quali si è evinta una diminuzione di mobilità

È importante inoltre osservare che la larghezza dei picchi di rilassamento DMTA diminuisce all'aumentare del tempo di cura il che indica a livello macroscopico una diminuzione dell'energia rilasciata durante il rilassamento ed un intervallo più stretto delle temperature in cui avviene il rilassamento di una determinata parte di macromolecola. Tale effetto è un'indicazione della formazione di strutture più omogenee in termini di densità di reticolazione all'aumentare del tempo di cura. Anche questa informazione correlabile con le informazioni rilassometriche NMR ottenute dall'analisi dei tempi di rilassamento $T_{1\rho}H$. Tali valori infatti variano in un ampio intervallo per bassi tempi di cura indicando che la spin diffusion non viene mediata a causa della presenza di domini di dimensioni non uniformi. Per tempi di cura più lunghi al contrario i valori $T_{1\rho}H$ variano in intervalli più stretti indicando che la spin diffusion agisce pressoché allo stesso modo su tutti i nuclei dei copolimeri suggerendo strutture costituite da domini di dimensioni più uniformi.

Inoltre si osserva che tutte le curve di $\text{Tan } \delta$, per i sistemi curati per corti tempi, mostrano uno o due picchi oltre a quello associato alla T_g del materiale. Ciò indica il rilassamento delle macromolecole che evolvono verso strutture più reticolate durante l'analisi DMTA stessa. Tale effetto è osservabile anche dall'aumento del modulo E' dopo il primo picco. I sistemi curati per tempi lunghi non si comportano in questo modo visto che posseggono strutture già molto reticolate. L'introduzione di tali artefatti dovuti agli effetti della stessa analisi non avviene durante gli

esperimenti NMR in stato solido in seguito ai quali il campione non subisce alcuna modifica.

4.4. Bibliografia

- [1] Lau C., Mi, Y., A study of blending and complexation of poly(acrylic acid)/poly(vinyl pyrrolidone), *Polymer* 43, (2002), 823–829.
- [2] Boyer R.F., Dependence of mechanical properties on molecular motion in polymers, *Polym. Eng. Sci.*, 8, (1968), 161–185.
- [3] Avolio R., Gentile G., Avella M., Capitani D., Errico M.E., Synthesis and Characterization of Poly(methylmethacrylate)/Silica Nanocomposites: Study of the Interphase by Solid State NMR and Structure/Properties Relationships *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48, (2010), 5618-5629.
- [4] Perera M.C.S., Solid state NMR study of polymer network based on methyl methacrylate and diethylene-glycol-bis-allyl-carbonate, *Polymer*, 40, (1999), 1667-1676.
- [5] Conte P., Berns A.E., Dynamics of cross polarization in solid state nuclear magnetic resonance experiments of amorphous and heterogeneous natural organic substances, *Analytical Sciences*, 24, (2008), 1183-1188.
- [6] Firetto V., Scialdone O., Silvestri G., Spinella A., Galia A., Copolymerization of vinylidene fluoride and acrylic acid in supercritical carbon dioxide *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48, (2010), 109–121.
- [7] Kolodziejcki W., Klinowski J., Kinetics of Cross-Polarization in Solid-State NMR: A Guide for Chemists, *Chem. Rev.*, 102, (2002), 613-628.
- [8] Conte P., Spaccini R., Piccolo A., State of the art of CPMAS ¹³C-NMR spectroscopy applied to natural organic matter, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 44, (2004), 215–223.
- [9] Mertz A.M., Perchak D.R., Ritchey W.M., Koenig, J.L., Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Characterization of Network System, *Ing. Eng. Chem. Res.*, 27, (1988), 586-593.
- [10] ASTM D570-98 (2005) Standard Test Method for Water Absorption of Plastics

- [11] McBrierty V., Paker K.J., Nuclear Magnetic Resonance in Solid Polymers, Cambridge University Press: Cambridge, (1993).
- [12] Adamson M.J., Thermal-Expansion and Swelling of Cured Epoxy-resin used in Graphite-Epoxy Composite Materials, J Mater Sci, 15, (1980), 1736.
- [13] Alessi S, Ph Thesis Development of epoxy resin systems curable by high energy radiation for use as either composite matrices or high performance adhesives, University of Palermo (2006)

CONCLUSIONI

Lo studio condotto mediante NMR in stato solido dei sistemi modello costituiti dalle resine epossidiche DGEBA e TGDDM curate termicamente utilizzando alternativamente DDS ed HHPA come agenti di curing e della resina epossidica DGEBF curata mediante irraggiamento con fasci di elettroni oggetto del lavoro presentato in questa tesi ha consentito la loro caratterizzazione microscopica.

Utilizzando le tecniche per l'acquisizione di spettri NMR in alta risoluzione in stato solido è stato possibile identificare i gruppi funzionali e gli intorni chimici sia delle resine epossidiche che degli agenti di curing mediante l'assegnazione dei chemical shift isotropi.

L'analisi quantitativa dei gruppi funzionali è stata effettuata mediante esperimenti di dinamica di cross polarizzazione.

Mediante tali esperimenti è stato possibile monitorare la quantità di anelli ossianici reagiti epossidiche per tutti i sistemi in funzione del tempo di cura. L'analisi dei tempi di cross-polarizzazione ha consentito di formulare l'ipotesi secondo la quale la reazione di cura sarebbe un processo che avviene dapprima mediante la polimerizzazione lineare e dopo mediante side reactions che consentono al sistema di evolvere verso una struttura tridimensionale.

È stato osservato che i campioni per i quali è stato utilizzato un tempo di cura più breve posseggono una struttura reticolata con zone a diversa densità di reticolazione mentre i campioni curati per tempi più lunghi posseggono strutture più uniformi.

Dal confronto dei risultati ottenuti per i sistemi curati termicamente è stato osservato che l'agente di cura HHPA risulta meno efficace rispetto all'ammina aromatica DDS nel formare strutture più densamente reticolate a parità di avanzamento della reazione sia col monomero DGEBA che con il monomero TGDDM.

Per i campioni analizzati prima e dopo l'invecchiamento idrotermico a 70° C è stato osservato che i tempi di rilassamento spin-reticolo T_{1H} si mantengono

omogenei. Da ciò si è desunto che i copolimeri DGEBA+DDS e DGEBA+DDS+PES sono omogenei nella scala che va dai 20 ai 25 nm.

Inoltre T_1H per il copolimero DGEBA+DDS aumenta in maniera omogenea in seguito all'invecchiamento idrotermico per un mese. Ciò potrebbe essere dovuto ad una cura contemporanea al processo di degrado da parte dell'acqua. Tale comportamento non si osserva nei sistemi contenenti PES. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che il tenacizzante reagisce con i gruppi ossidrilici liberi rendendoli indisponibili per l'acqua.

L'omogeneità dei sistemi invecchiati è stata valutata anche nell'intervallo delle decine di Å analizzando i valori del tempo di rilassamento spin-reticolo $T_{1\rho}H$. Il copolimero DGEBA+DDS anche in questo intervallo si è mostrato omogeneo fino all'invecchiamento per una settimana. Tuttavia, dopo un mese di invecchiamento DGEBA e DDS hanno mostrato valori di $T_{1\rho}H$ molto diversi fra loro e di conseguenza differenti comportamenti dinamici indicando che il copolimero è disomogeneo nella scala che va dai 15 ai 20 Å. La presenza del PES nella miscela di DGEBA e DDS rende invece il copolimero omogeneo anche dopo un mese di invecchiamento idrotermico a, sia nella scala dei nm che in quella degli Å.

Per quanto riguarda il DGEBF curato mediante irraggiamento elettronico, quando il campione è irradiato con una più alta dose i valori di T_1H e $T_{1\rho}H$ variano in un intervallo molto stretto indicando una densità di reticolazione omogenea. Per il campione irradiato con una dose più bassa sono stati ottenuti valori di tempi di rilassamento che variano in intervalli molto più grandi e ciò rivela una densità di reticolazione non omogenea. I valori di T_{CH} risultano più piccoli per il campione irradiato con dose elevata, ciò indica una più elevata densità di reticolazione.

Le informazioni microscopiche ottenute mediante NMR in stato solido sono state confrontate con quelle ottenute mediante l'analisi DSC e DMTA.

I valori del grado di cura ottenuti mediante DSC sono in buon accordo con quelli ottenuti mediante NMR

Per tutti i sistemi si è ottenuta una correlazione fra l'aumento delle temperature di transizione vetrosa ottenute mediante esperimenti DMTA e l'aumento della rigidità dei sistemi suggerito dall'andamento dei valori di $T_{1\rho}C$ che aumenta all'aumentare del tempo di cura.

Le analisi rilasso metriche, infine, che hanno fornito i valori di $T_{1\rho}H$ sono in accordo con le informazioni ottenute dall'analisi DMTA e confermano l'ipotesi della formazione di differenti strutture tridimensionali con diverse densità di reticolazione al variare delle condizioni di cura.