

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**COMPOSITI A BASE DI  
NANOCELLULOSA E BIOPOLIMERI  
FOTORETICOLABILI**



**Relatori**

prof. Roberta Maria Bongiovanni  
dr. Sara Dalle Vacche

**Candidato**

Emilio De Castro

MARZO 2020



## Indice

1. Introduzione .....	1
1.1 Premessa.....	1
1.2 Stato dell'arte .....	2
1.2.1 Cellulosa .....	2
1.2.2 Resine a base di cardanolo.....	5
1.2.2.1 Resine epossidiche derivanti dal cardanolo .....	8
1.2.3 Fotopolimerizzazione cationica .....	10
2. Parte sperimentale .....	19
2.1 Materiali .....	19
2.2 Metodi di preparazione.....	21
2.2.1 Preparazione di film di microfibrille di cellulosa .....	21
2.2.2 Preparazione della miscela di resina e fotoiniziatore .....	21
2.2.3 Preparazione del composito tramite impregnazione di film cellulosico con resina o del campione di microfibrille di cellulosa + resina .....	22
2.2.4 Preparazione dei composito tramite dispersione di microfibrille di cellulosa in resina .....	22
2.2.5 Preparazione del campione di MFC + fotoiniziatore .....	22
2.3 Metodi di caratterizzazione .....	23
3. Risultati.....	25
3.1 Studio della polimerizzazione della resina e caratterizzazione del polimero .....	25
3.2 Preparazione e caratterizzazione di film di MFC .....	32
3.3 Preparazione e caratterizzazione di composito tramite impregnazione di film cellulosico con resina.....	37
3.4 Preparazione e caratterizzazione di composito tramite dispersione di microfibrille di cellulosa in resina.....	44
4. Conclusioni .....	49
5. Bibliografia e sitografia .....	51
APPENDICE A1: Caratterizzazione del fotoiniziatore.....	57
APPENDICE A2: Preparazione e caratterizzazione del film cellulosico con impregnazione di solo fotoiniziatore.....	63
APPENDICE A3: Modello Coats-Redfern.....	67
Ringraziamenti .....	71



# 1. Introduzione

## 1.1 Premessa

L'attività di ricerca di questi ultimi anni ha consentito di acquisire una maggiore consapevolezza dei danni ecologici causati dall'utilizzo di fonti fossili non rinnovabili e delle plastiche derivanti da esse. E' noto che i processi per la loro sintesi sono origine di gas serra, mentre a fine vita sono inquinanti, soprattutto se non correttamente smaltite, poiché il tempo di degradazione è molto lungo. Secondo il rapporto "Plastic & Health", la produzione della plastica è cresciuta vertiginosamente passando da 2 milioni di tonnellate nel 1950 a 350 milioni nel 2015 e la maggior parte della produzione rimane nell'ambiente, "sotto forma di detriti negli oceani, di micro o nanoparticelle nell'aria e nei terreni agricoli e di microfibre nelle riserve idriche o ancora come microparticelle nel corpo umano" <sup>[1]</sup>. Il rapporto evidenzia inoltre la forte crescita della produzione di materie plastiche a partire dall'anno 2000, ed in particolare come l'intero continente asiatico contribuisca per circa il 50% della produzione mondiale, con la Cina che risulta realizzarne circa il 25%.

L'inquinamento causato dalla plastica, suddivisibile in macroplastica e microplastica, è rilevante nell'ambiente marino. Le macroplastiche sono responsabili dei cosiddetti trash vortices, mentre le microplastiche, con dimensione inferiore ai 5 mm, sono ritenute più dannose per la più facile ingestione da parte degli organismi marini. Si è infatti riscontrato che una percentuale che oscilla dal 25% al 30% di pesci e di invertebrati contengono microplastiche <sup>[2]</sup>. Le microplastiche risultano quindi dannose anche per l'essere umano il quale, cibandosi di organismi contaminati, ingerisce anch'egli materiale plastico. Di conseguenza le strategie di ricerca hanno potenziato gli studi su materiali di origine naturale e biodegradabili, come per esempio i composti a base di cellulosa.

Il progetto ComBIOsites, finanziato dalla comunità europea, mira a sviluppare materiali compositi riciclabili per l'imballaggio, utilizzando materie prime da biomasse e processi rispettosi dell'ambiente, come la fotopolimerizzazione. In particolare ha lo scopo di mettere a punto dei prodotti a base di fibre cellulosiche da canapa con matrici fotoreticolate, tramite reazioni reversibili, sotto azione di uno stimolo esterno quale la luce. All'interno di questo progetto, si è svolto il lavoro di tesi di laurea presentato in questo manoscritto. Esso riguarda la sintesi di compositi epossidici contenenti microfibrille derivanti da legno, la cui reticolazione è ancora condotta con processi convenzionali, quindi non reversibili.

Il lavoro qui presentato è suddiviso in 4 capitoli. Il primo, introduttivo, fornisce delle informazioni generali riguardanti la cellulosa ed in particolare la cellulosa microfibrillata, il cardanolo, con un focus sulle resine epossidiche derivanti da esso e la reazione di fotopolimerizzazione cationica con cui viene condotta la reticolazione del composito. Il secondo passa in rassegna i materiali e le tecniche di analisi adoperati. Nel terzo sono mostrati i risultati ottenuti e nel quarto ed ultimo capitolo sono stilate le conclusioni.

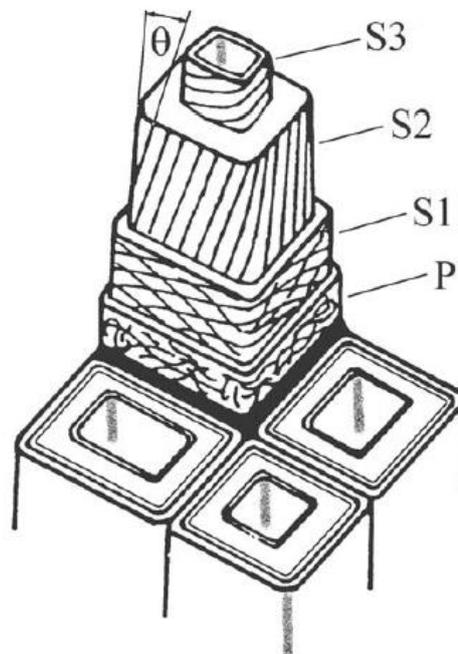
## 1.2 Stato dell'arte

### 1.2.1 Cellulosa

La cellulosa è un biopolimero abbondante, rinnovabile e sostenibile, oltre ad essere biodegradabile. Essa è idrofila e il suo assorbimento di acqua all'equilibrio aumenta, all'aumentare dell'umidità nell'ambiente: in letteratura è riportato un valore di contenuto di umidità tra 6% e 7%, nelle condizioni di umidità relativa del 50% [3].

La cellulosa può avere origini differenti: tipicamente deriva da legno, ma esiste cellulosa di origine batterica [4] e cellulosa da fonti non legnose [5].

Le fibre derivanti dal legno, la risorsa di biomassa più abbondante sulla Terra, sono descrivibili come tubi cavi come si vede in figura 1.1: essi sono costituiti da cellulosa incorporata in una matrice di emicellulosa (polisaccaride ramificato a basso peso molecolare [6]) e lignina (macromolecola composta dall'unione di differenti unità fenilpropaniche [6]) [7].



**Figura 1.1:** Struttura della parete cellulare di una fibra [7]

In figura 1.1 si notano i 4 strati della parete cellulare della fibra di cellulosa, etichettati come S1, S2, S3 e P. La maggior parte del materiale della parete cellulare si trova nello strato S2, che consiste in una struttura elicoidale di microfibrille [7]. L'angolo di microfibrilla ( $\theta$ ) è definito come l'angolo formato tra la direzione degli avvolgimenti elicoidali delle microfibrille nella parete cellulare secondaria (S2) e l'asse della parete cellulare [8].

La fibra di cellulosa può essere trasformata in:

- Microfibrille (MFC): materiale sviluppato agli inizi degli anni '80 dai ricercatori della ITT Rayonier Inc. [9], caratterizzato da alta area superficiale, dovuta alle piccole dimensioni delle fibre; esse infatti mostrano una sezione nell'intervallo 5-60 nm e una lunghezza che può variare da circa 100 nm fino alla scala dei micrometri [10].
- Nanocristalli: materiale di nanocellulosa che è formato solo da regioni cristalline, con dimensione dell'ordine dei nanometri.

La cellulosa microfibrillata (MFC) viene prodotta principalmente mediante trattamento meccanico su paste di cellulosa da legno, quali la pasta derivante da processo Kraft o la pasta derivante da processo al solfito. La pasta Kraft viene ricavata mediante trattamento chimico del legno con una miscela di idrossido di sodio e solfuro di sodio; si ottiene una pasta che contiene fibre di cellulosa ad elevata purezza. La pasta al solfito viene ricavata mediante trattamento con sali derivanti dall'acido solforoso; tale prodotto ha una purezza minore rispetto alla pasta Kraft.

Il trattamento meccanico può essere accompagnato da un pretrattamento enzimatico o chimico <sup>[11]</sup>, come ad esempio la reazione di carbossimetilazione, che consente l'introduzione di gruppi ionizzabili nella struttura della cellulosa, facilitandone la delaminazione <sup>[10]</sup>, ovvero il processo meccanico che consente di produrre le microfibrille mediante l'applicazione di elevate forze di taglio sulle fibre di cellulosa <sup>[12]</sup>. Tipicamente il pretrattamento consente di ottenere una maggiore omogeneità del prodotto risultante ed una riduzione del consumo energetico durante la fibrillazione (Tabella 1.1), ma esso può essere costoso <sup>[13]</sup>.

**Tabella 1.1:** Consumi energetici per la produzione di MFC. Tabella adattata da [10]

<b>Pretrattamento</b>	<b>Tipo di pasta da delaminare per la produzione di microfibrille</b>	<b>Richiesta energetica (kWh/t)</b>
Nessuno	Kraft	12000-70000
Nessuno	Solfito	27000
Reazione di Carbossimetilazione (grado di sostituzione=0,1)	Kraft/Solfito	500
Enzimatico	Solfito	1500

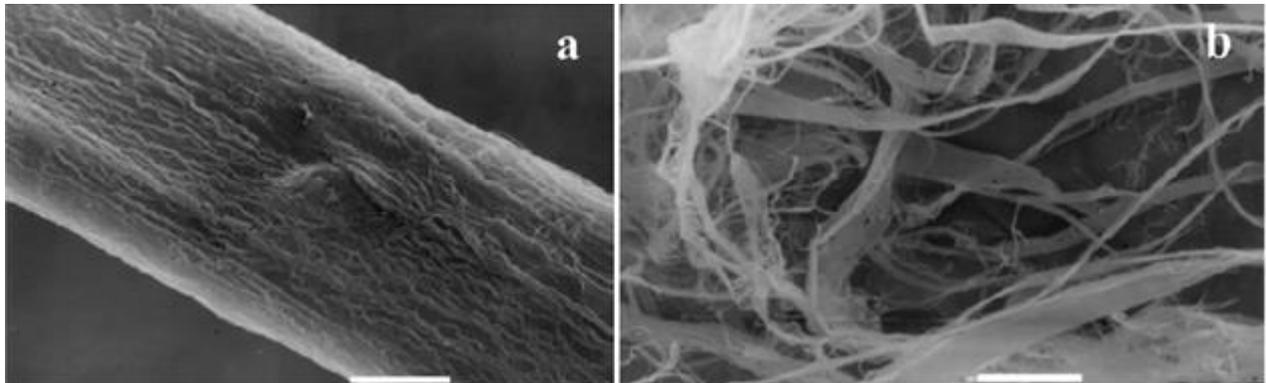
Esistono diverse tecniche per produrre MFC. Qualsiasi tecnica venga presa in considerazione il primo passo è sempre quello di immergere e disperdere la pasta di cellulosa in acqua <sup>[12]</sup>; in seguito, le fibre vengono sottoposte al processo di delaminazione. La delaminazione si può ottenere attraverso i diversi metodi elencati di sotto:

- Omogeneizzazione ad alta pressione <sup>[7,14]</sup>
- Macinazione <sup>[15]</sup>
- Cryocrushing <sup>[16]</sup>
- Ultrasonificazione ad alta intensità <sup>[17-18]</sup>
- Combinazione di idrolisi enzimatica ed omogeneizzazione <sup>[19]</sup>

Con opportune tecniche si possono ottenere anche fibrille con una distribuzione di dimensioni ridotta e con diametro dell'ordine di nanometri. Un processo ben conosciuto è stato messo a punto da Saito e collaboratori <sup>[20]</sup> che hanno operato un'ossidazione della cellulosa, prima della fibrillazione, trattando la pasta di cellulosa con il radicale nitrossile TEMPO (radicale

2,2,6,6-tetrametil piperidin-1-ossilico). Viste le ridotte dimensioni del materiale ottenuto, si usa spesso il termine di cellulosa nanofibrillata (NFC) [11].

La cellulosa microfibrillata (MFC) presenta dimensioni più piccole rispetto alle fibre di cellulosa, come mostrato in figura 1.2, dove è possibile notare anche il network formato dalle fibrille.

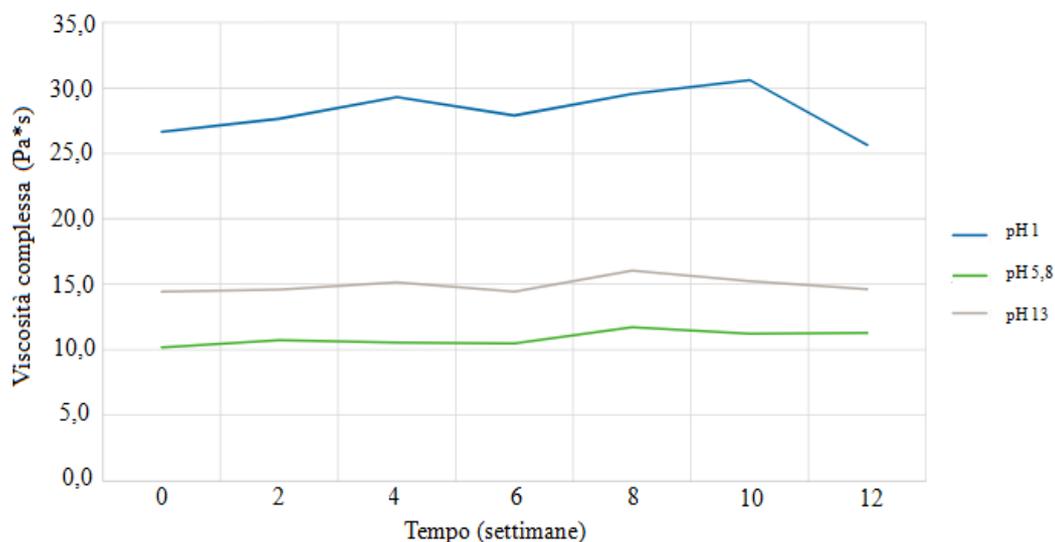


**Figura 1.2:** Immagine SEM: a) singola fibra cellulosa; b) MFC.

Il segmento bianco visibile in figura rappresenta la scala ed equivale a 10  $\mu\text{m}$ . Figura adattata da [7]

Le fibrille derivanti dalla cellulosa sono idrofile e sono quindi capaci di formare legami ad idrogeno con l'acqua, trattenendola: si riscontra infatti un valore di ritenzione idrica molto elevato (40 volte il peso della fibrilla) [9]. Questo comportamento può essere utile, quando per esempio si utilizza MFC come addensante [21], ma può rivelarsi anche negativo, ad esempio, nel caso sia necessaria una barriera contro il vapore acqueo, quando si vuole un materiale per l'imballaggio.

Per l'elevata affinità con l'acqua, la MFC si presenta sotto forma di un gel acquoso, trasparente con comportamento pseudoplastico ed altamente viscoso [11]. Altre peculiarità della MFC sono la tolleranza al pH e la termostabilità [9]. Ciò può aprire opportunità di utilizzo anche in ambienti acidi e basici o a temperature variabili. In figura 1.3 si vuole evidenziare l'elevata viscosità di una sospensione acquosa contenente 1% di MFC, la sua dipendenza dal pH e la sua stabilità nel tempo.



**Figura 1.3:** Viscosità di MFC (1%) a differenti pH, a shear rate costante. Figura adattata da [22]

Sospensioni acquose di microfibrille di cellulosa (MFC) possono essere usate, previo allontanamento dell'acqua, per ottenere film: questi presentano buona barriera contro i gas come O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> e sono quindi interessanti per le applicazioni nel settore di imballaggi [23]. Nell'ambito dell'imballaggio alimentare, per i film di MFC pura la letteratura riporta valori di velocità di trasmissione dell'ossigeno (OTR) di circa 17 mL/(m<sup>2</sup>·giorno): questo dato è inferiore al limite massimo di 20 mL/(m<sup>2</sup>·giorno), raccomandato per l'imballaggio con atmosfera modificata [24]. Tuttavia l'elevata idrofilia dei film di MFC ne impedisce l'utilizzo in ambienti umidi, dal momento che l'acqua funge da plasticizzante ed indebolisce i legami ad idrogeno tra le fibrille, rendendo quindi meno compatta la struttura di MFC e riducendone le prestazioni di barriera ai gas e di prestazione meccanica.

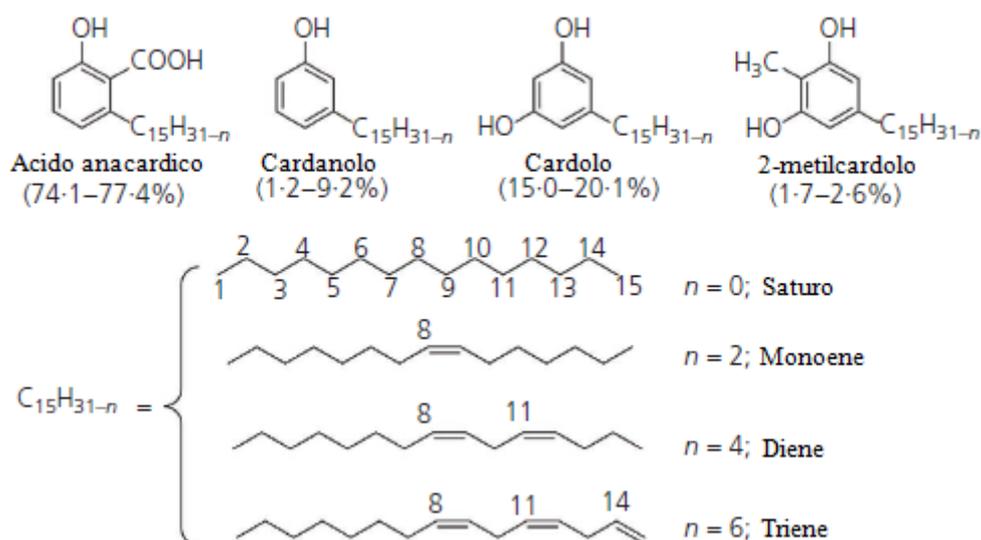
Come accennato precedentemente, trattando la cellulosa con acidi, si ottengono strutture nanodimensionate, totalmente cristalline: i nanocristalli di cellulosa (CNC) [25], la cui immagine al TEM è mostrata in figura 1.4. Rimossa la fase amorfa, i nanocristalli risultano essere rigidi e simili a bastoncini, hanno una distribuzione di dimensioni ridotte e sono più corti delle fibrille. I CNC non sono efficaci nel trattenere l'acqua allo stesso modo delle microfibrille ma mostrano peculiari caratteristiche di autoassemblaggio e birifrangenza [11].



**Figura 1.4:** Micrografia elettronica a trasmissione di nanocristalli di cellulosa [26]

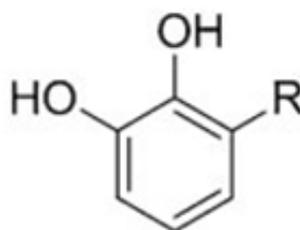
### *1.2.2 Resine a base di cardanolo*

Il cardanolo (CA) è una materia prima organica naturale e rinnovabile, ottenuta come componente principale dalla distillazione sottovuoto del liquido del guscio di anacardo (CNSL, dall'inglese Cashew Nut Shell Liquid) [27]. Il CNSL è una risorsa rinnovabile, non commestibile, co-prodotta dall'industria degli anacardi in grandi volumi commerciali [28]. Viene estratto dal guscio di anacardo, la cui pianta è coltivata in India, Africa orientale e Brasile, con una produzione annuale di circa un milione di tonnellate [28]. Il CNSL rappresenta il 25% del peso totale del guscio di anacardo, ed è costituito da quattro composti principali, mostrati in figura 1.5: l'acido anarcardico (74,1-77,7%), il cardolo (15,0-20,1%), il cardanolo (1,2-9,2%) e il metilcardolo (1,7-2,6%). La catena alifatica, legata alla struttura aromatica dei quattro composti, è C15 e può presentarsi satura, mono-olefinica con un doppio legame in posizione 8, di-olefinica con doppi legami in posizione 8 e 11 e tri-olefinica con doppi legami in posizione 8, 11 e 14; in generale si riscontra una maggiore presenza di struttura di-olefinica [29].



**Figura 1.5:** Componenti del CNSL. Figura adattata da [29]

Tra i componenti del CNSL può anche essere presente, come riportato in letteratura, l'uruscio, chiamato anche "veleno dell'edera", il quale è molto tossico e crea infiammazioni a livello cutaneo. La struttura di tale composto è presentata in figura 1.6 [30], dove R corrisponde alle catene C15 precedentemente descritte (Fig. 1.5).



**Figura 1.6:** Struttura dell'uruscio. Figura adattata da [30]

La chimica del cardanolo (CA) è un'area che sta riscuotendo un particolare successo nel campo della ricerca accademica e industriale, in particolare per la preparazione di nuovi fine-chemicals, di materiali compositi e di materiali organici funzionali ecologici [31]. Il CA e i suoi derivati presentano un'alta solubilità in ambienti non polari e una buona lavorabilità; tali caratteristiche possono essere collegate alla presenza della catena C15 collegata in posizione meta all'anello fenolico [32].

Inoltre il CA sta destando molto interesse perché è una naturale fonte di fenolo [33] utilizzabile per la preparazione di polimeri e perché non è tossico, al contrario di molti composti analoghi di origine petrolchimica [28].

L'estrazione del CA da CNSL avviene attraverso due step: un trattamento termico, che induce una parziale decarbossilazione dell'acido anacardico e una distillazione sottovuoto. Si ottiene così un olio di colore giallastro, formato prevalentemente da cardanolo (90% circa) [29].

Il CA può essere sottoposto a diverse derivatizzazioni sfruttando l'insaturazione della catena C15 o il gruppo ossidrilico o l'anello aromatico.

Epossidazione e (met)-acrilazione dell'OH del CA hanno l'obiettivo di inserire gruppi ossirani o (met)-acrilici per la sintesi successiva di nuovi polimeri [28]. In letteratura si trovano anche esempi di produzione di saponi a base di cardanolo [29]. A carattere esemplificativo, si riassumono in figura 1.7 altre reazioni del cardanolo e in figura 1.8 si mostra quali siti vengono attaccati per l'ottenimento del prodotto desiderato [34].

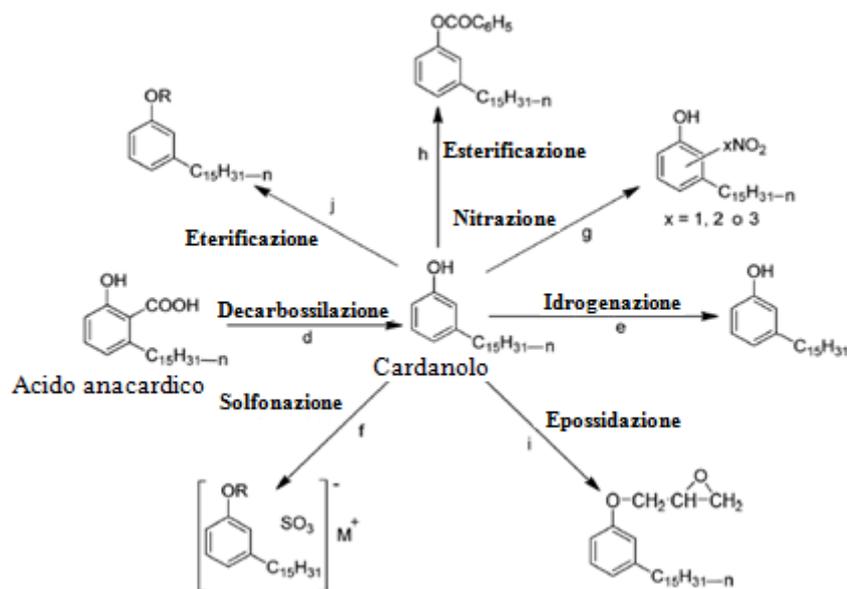


Figura 1.7: Vie di reazione del cardanolo. Figura adattata da [34]

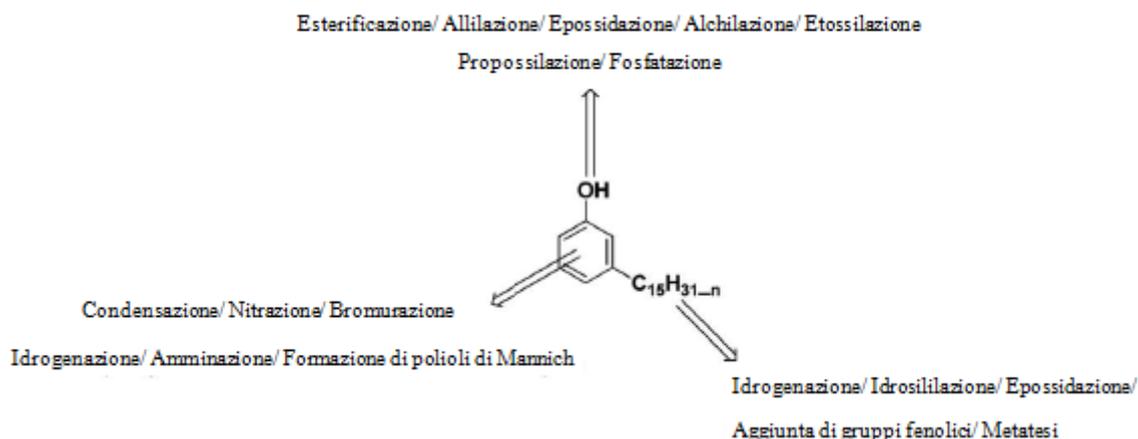
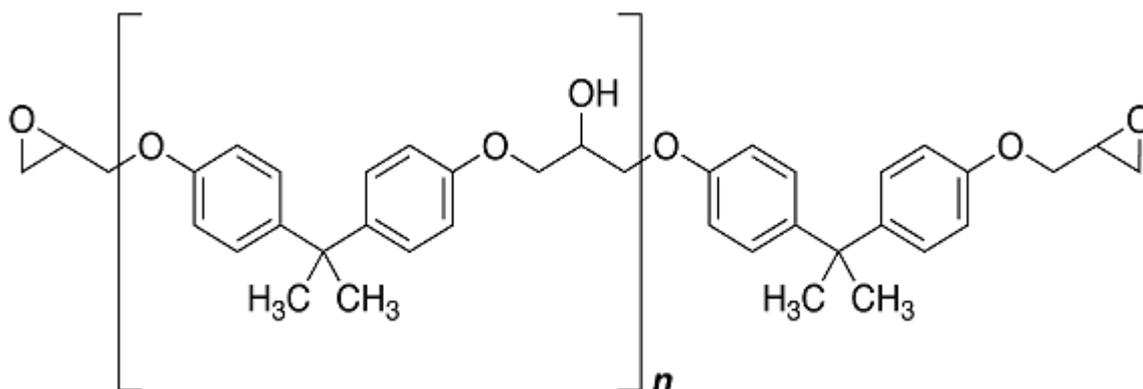


Figura 1.8: Chimica del cardanolo. Figura adattata da [34]

I tre siti reattivi disponibili del CA (riferirsi a figura 1.8) consentono la sintesi di numerosi tipi di molecole, compresi monomeri reattivi. Quindi per la sua particolare struttura chimica, il cardanolo è usato come "mattone" per la sintesi di diversi materiali polimerici come le resine fenoliche o epossidiche (di cui si parlerà nel prossimo paragrafo), le polibenzossazine o ancora poliuretani termoindurenti [35].

### 1.2.2.1 Resine epossidiche derivanti dal cardanolo

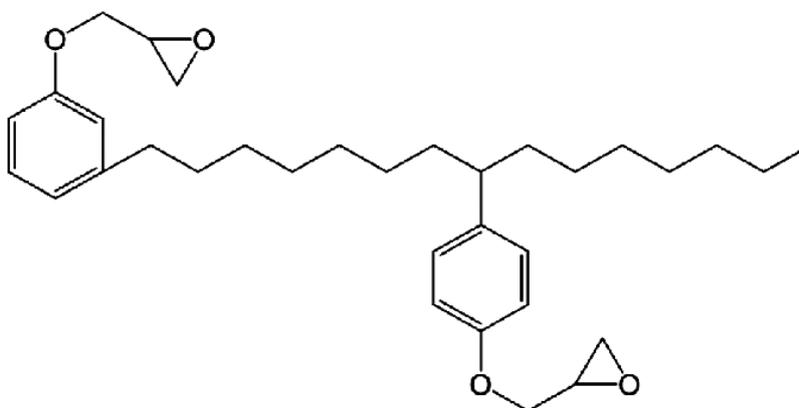
Le resine epossidiche sono materiali termoindurenti, utilizzate nel campo dei rivestimenti, degli adesivi o dei materiali compositi, per le loro buone proprietà termomeccaniche, chimiche ed elettriche <sup>[35]</sup>. In genere esse sono di derivazione petrolchimica e la struttura più comune è riportata in figura 1.9.



**Figura 1.9:** Esempio di polimero derivante dal bisfenolo-A

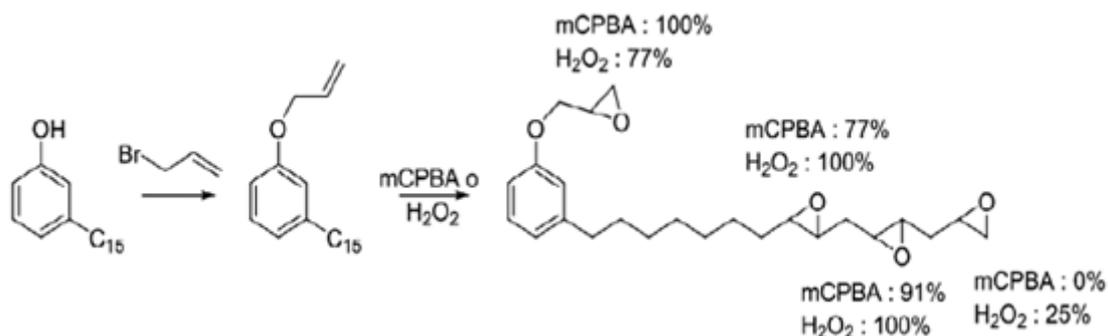
dove l'unità di base è il bisfenolo-A.

I monomeri di-epossidici o poli-epossidici da cardanolo sono disponibili in commercio, ad esempio sono prodotte dalla Cardolite sotto il nome di NC-514 o NC-514S (Figura 1.10).



**Figura 1.10:** Struttura chimica NC-514 <sup>[28]</sup>

In letteratura sono presentate numerose strategie per l'epossidazione del cardanolo. La prima prevede due stadi di reazione: nel primo avviene una reazione di sostituzione con bromidrina, nel secondo un'ossidazione con utilizzo di acido metacloroperbenzoico (mCPBA) o di perossido di idrogeno, a seconda della resa voluta dei gruppi epossidici nelle varie posizioni disponibili per la reazione (Figura 1.11) <sup>[28]</sup>.

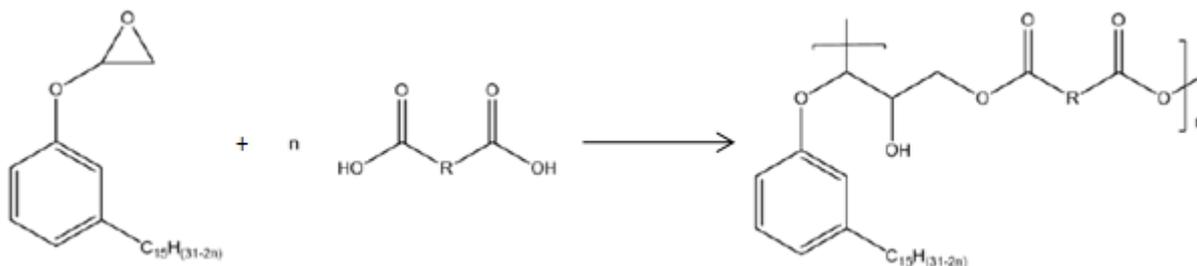


**Figura 1.11:** Processo di epossidazione del cardanolo per ogni gruppo epossidico con la relativa resa dell'ossidazione con mCPBA o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Figura adattata da [28]

L'utilizzo di mCPBA consente la totale epossidazione del doppio legame allilico, ma non è utile per la reazione del doppio legame della catena alchilica in posizione 14. Di contro il perossido di idrogeno consente un'eossidazione totale dei doppi legami interni della catena alchilica (posizione 8 e 11) ed un'eossidazione parziale del doppio legame allilico e del doppio legame in posizione 14 della catena alchilica, rispettivamente con rese del 77% e del 25%.

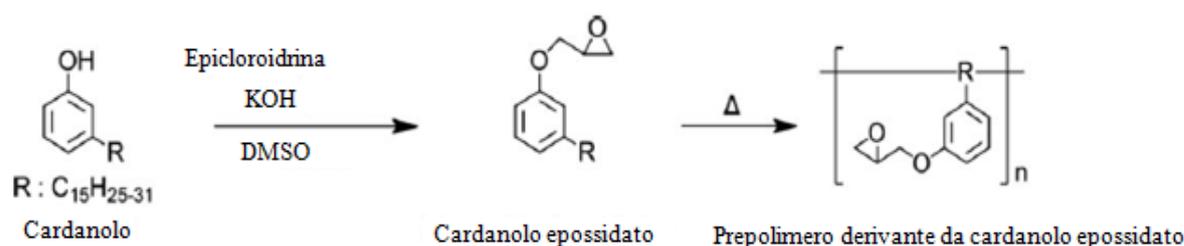
Il prodotto con nome commerciale NC-514 viene ottenuto con un processo diverso, ma sempre in due stadi [36]: nel primo avviene l'aggiunta di un gruppo fenolico nella catena alifatica del cardanolo (meccanismo di alchilazione di Friedel-Crafts del fenolo [37]), mentre nel secondo avviene la reazione con epicloroidrina.

La resina può essere ulteriormente modificata attraverso la reazione del gruppo epossidico con vari composti, ad esempio polibutadiene con terminazione carbossilica: il prodotto ottenuto garantisce un miglioramento della resistenza all'urto della resina termoindurente derivata (Figura 1.12) [35].



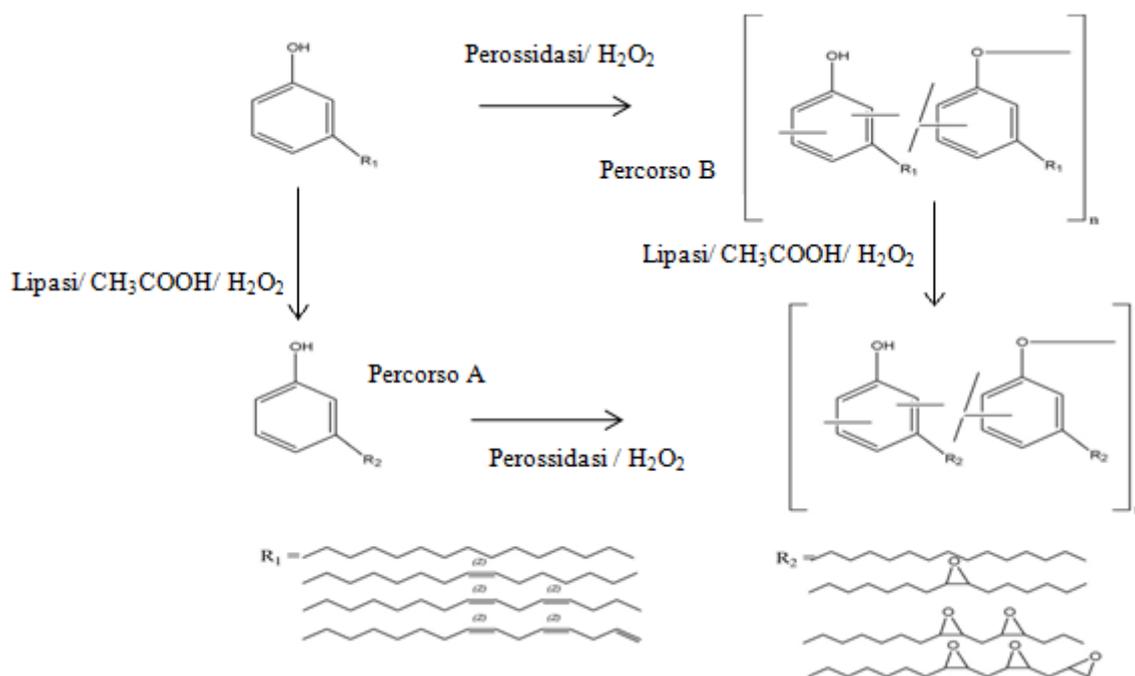
**Figura 1.12:** Proposta di reazione tra gruppi epossidici di cardanolo e polibutadiene (R) con terminazione carbossilica. Figura adattata da [35]

Kanehashi e collaboratori hanno proposto la sintesi di pre-polimeri epossidici derivanti dal cardanolo mediante questo processo: in un primo stadio avviene l'eossidazione in condizioni basiche del solo gruppo ossidrilico con epicloroidrina, successivamente nel secondo stadio si forma il prepolimero mediante una polimerizzazione termica dei doppi legami della catena laterale alchilica (Figura 1.13). In seguito il prodotto formato con il meccanismo appena descritto può essere reticolato con varie diammine a temperatura ambiente [38].



**Figura 1.13:** Sintesi del prepolimero cardanolo epossidato. Figura adattata da [38]

L'epossidazione del cardanolo può avvenire anche per via enzimatica [39]. Sono possibili due vie di reazione. Nel percorso A (Figura 1.14) le insaturazioni della catena alchilica vengono epossidate reagendo con la lipasi in presenza di acido acetico e perossido di idrogeno, prima di formare un polimero attraverso la presenza di perossidasi e perossido di idrogeno. Nel percorso B invece (Figura 1.14) prima si polimerizza il cardanolo e in seguito il polimero viene epossidato. Durante l'epossidazione con lipasi/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ acido acetico, alcuni policardanoli risultano ramificati a causa di un ambiente altamente ossidativo; la quantità di policardanoli ramificati è più alto per il polimero derivante da percorso B che per il polimero derivante da percorso A [39].



**Figura 1.14:** Sintesi di cardanolo epossidato e policardanolo. Figura adattata da [39]

### 1.2.3 Fotopolimerizzazione cationica

La fotopolimerizzazione è una tecnica che sfrutta la luce, frequentemente luce ultravioletta (UV), per innescare e propagare una reazione di polimerizzazione, generalmente con un meccanismo di polimerizzazione a catena, al fine di formare una struttura polimerica lineare o reticolata. La fotopolimerizzazione è di larga applicazione perché non richiede solventi, avviene a temperatura ambiente e presenta buone velocità di reazione. Per questo motivo le reazioni di polimerizzazione indotte dalla luce stanno riscontrando un interesse in continua crescita in diversi campi: microelettronica [40], inchiostri [40], applicazioni dentali [41] e

tecnologie di stampa 3D [42]. Il meccanismo caratterizzante i processi più comuni è radicalico, dove si impiegano fotoiniziatori in grado di generare specie radicaliche per rottura omolitica.

La fotopolimerizzazione è cationica se si utilizza un iniziatore cationico che trasferisce la carica ad un monomero, il quale diventa, quindi, reattivo. Quest'ultimo continua a reagire addizionandosi con altri monomeri a formare la catena polimerica.

La fotoinduzione cationica presenta alcuni vantaggi rispetto ai processi mediati da radicali, in particolare l'assenza di inibizione da parte dell'ossigeno. Inoltre i monomeri polimerizzati per via cationica garantiscono basso ritiro volumetrico, buona adesione e buone proprietà meccaniche; sono generalmente meno tossici e meno irritanti degli acrilati e metacrilati, che sono ampiamente diffusi nella fotopolimerizzazione radicalica [43]. I sistemi cationici beneficiano inoltre del fatto che i fotoiniziatori di sali di diariliodonio sono termicamente stabili a temperatura ambiente e possono essere efficientemente fotosensibilizzati dai derivati della dibenzofenazina [44], rendendo anche possibile l'uso di radiazioni con lunghezze d'onda superiori.

I limiti della fotopolimerizzazione cationica sono la scarsa solubilità dei sali iniziatori in monomeri apolari e la colorazione, non sempre desiderata, del polimero finale, quando sono impiegati iniziatori che presentano strutture aromatiche, ad esempio sali di diariliodonio [45].

Dal punto di vista cinetico la velocità delle reazioni UV indotte con meccanismo cationico risulta essere inferiore rispetto alla velocità di reazione UV della polimerizzazione radicalica [46].

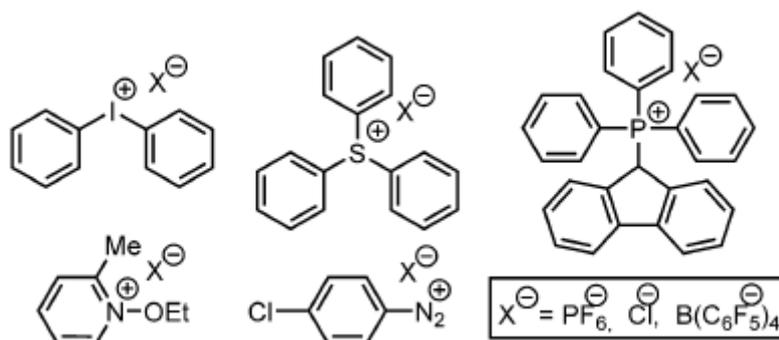
Tipici monomeri suscettibili di polimerizzazione cationica sono i vinileteri e gli epossidi, suddivisibili in alifatici e cicloalifatici: queste ultime strutture sono risultate le più reattive [45]. Dalle informazioni citate è possibile riassumere in una tabella (Tabella 1.2) il confronto tra le caratteristiche delle due possibili vie di fotopolimerizzazione.

**Tabella 1.2:** Confronto fotopolimerizzazione radicalica e fotopolimerizzazione cationica

	<b>Cationica</b>	<b>Radicalica</b>
<b>Monomeri</b>	Epossidi o vinili	Acilati o metacrilati
<b>Presenza Ossigeno</b>	Nessuna inibizione	Inibizione
<b>Velocità di reticolazione</b>	Media	Elevata
<b>Restringimento volumico</b>	Basso	Alto
<b>Tossicità monomeri</b>	Bassa	Alta

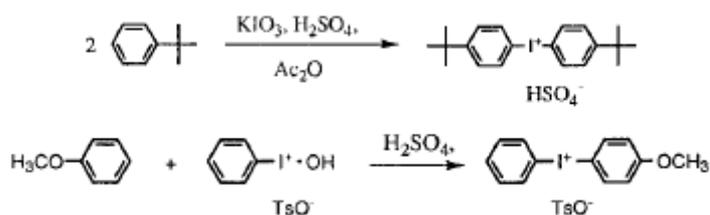
A partire dagli anni '70 sono stati compiuti molti sforzi per sviluppare idonei fotoiniziatori per il processo cationico. In particolare sono fondamentali i lavori di Crivello [47], il quale sintetizzò i sali di -onio (triarilsolfonio o diariliodonio) e ne studiò la reazione di generazione di specie acide sotto irraggiamento.

In figura 1.15 sono rappresentate le strutture di alcuni sali usati come fotoiniziatori cationici.



**Figura 1.15:** Sali di -onio usati come fotoiniziatori cationici <sup>[48]</sup>

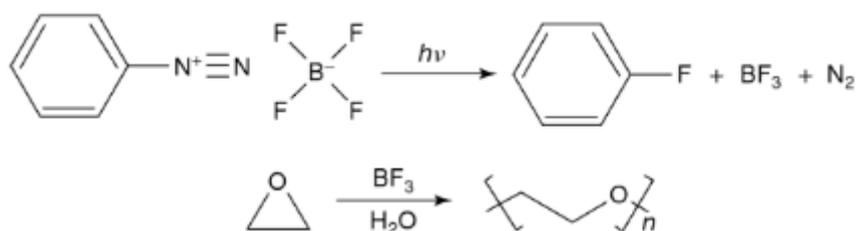
In figura 1.16 sono evidenziati due dei metodi utilizzati per la formazione di sali di diariliodonio <sup>[47]</sup>.



**Figura 1.16:** Formazione sali di diariliodonio <sup>[47]</sup>

La prima reazione consente la produzione di un sale simmetrico con una resa elevata, mentre la seconda permette di ottenere un sale asimmetrico, la cui produzione può essere variata scegliendo un diverso reagente <sup>[47]</sup>. Un ulteriore passaggio si rende necessario per l'applicazione di questi sali nel campo della fotopolimerizzazione: la sostituzione dell'anione del sale in figura 1.16 con un anione non nucleofilo. Si può raggiungere tale obiettivo mediante la reazione tra il sale appena formato e un sale formato dall'anione voluto e da un catione di un metallo alcalino o di un alcalino terroso <sup>[47]</sup>. I composti così formati risultano essere solubili nella maggior parte dei solventi o monomeri polari, ma non in acqua <sup>[47]</sup>.

Sheldon Schlesinger dimostra che i sali di arildiazonio sono efficaci nell'apertura dell'anello degli epossidi, attraverso il meccanismo mostrato in figura 1.17 <sup>[49]</sup>.



**Figura 1.17:** Meccanismo fotopolimerizzazione cationica di epossidi con sali di arildiazonio <sup>[49]</sup>

La produzione dei sali appena citati è tuttavia stata abbandonata a causa della scarsa stabilità termica (e quindi di conseguenza del piccolo periodo di latenza) e soprattutto per la produzione di azoto molecolare durante la fotolisi, che crea difetti nel film polimerico <sup>[49]</sup>.

Come accennato poco sopra, il tipo di catione e la scelta dell'anione determinano le specifiche proprietà del fotoiniziatore, come riassunto in Tabella 1.3 <sup>[50]</sup>.

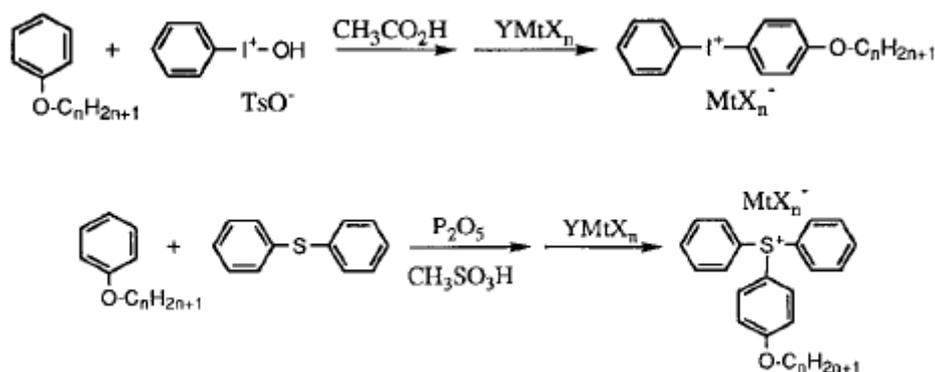
**Tabella 1.3:** Ruolo di catione ed anione nel sale fotoiniziatore

FOTOINIZIATORE	
CATIONE	ANIONE
Determina il comportamento fotochimico	Determina la chimica del polimero
$\lambda_{\max}$	Forza acida dopo decomposizione del sale
Coefficiente di assorbimento molecolare	Nucleofilit�
Resa quantica	Stabilit� dell'anione
Stabilit� termica	Velocit� di inizio
Fotosensibilizzazione	Velocit� di propagazione

Il catione   responsabile del comportamento fotochimico e della stabilit  termica, che come detto in precedenza,   legata alla latenza del sale, ovvero alla capacit  del sale di non essere attivato per via termica, mentre l'anione influenza la forza acida e quindi l'efficienza della reazione di inizio della polimerizzazione <sup>[50]</sup>.

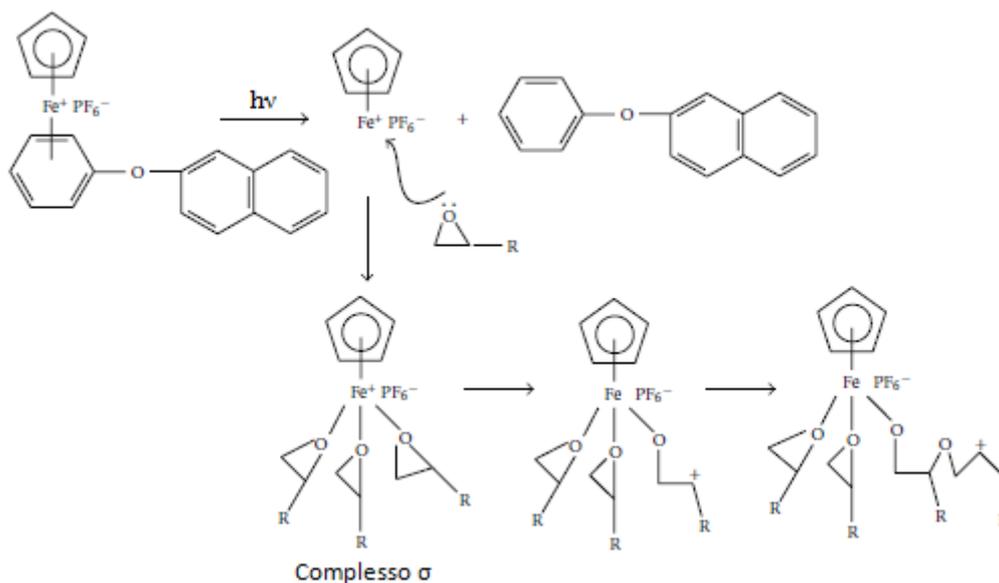
Gli anioni coinvolti portano alla formazione di superacidi, con valori di acidit  di Hammett tra -14 e -30, mentre i cationi dei sali di diariliodonio presentano una buona resa quantica (50-80%) <sup>[51]</sup>, definita come il rapporto tra le molecole del sale convertite in ioni nel tempo rispetto al flusso fotonico incidente nel tempo.

Un'ulteriore famiglia di sali di -onio mostratisi attiva come fotoiniziatore   quella dei triarilselenonio <sup>[52]</sup>. Altri sali di difeniliodonio e trifenilsolfonio con una catena alcossido di lunghezza minima C8 sono candidati per essere dei fotoiniziatori cationici (fig. 1.18) <sup>[47]</sup>.

**Figura 1.18:** Formazione di sali fotoiniziatori con catena alcossido <sup>[47]</sup>

Per ottenere questi composti bisogna far reagire i precursori dei sali con una molecola contenente un composto aromatico legato alla catena alcossido desiderata. La catena alcossido viene inserita per rendere il prodotto non tossico modificando la parte cationica del fotoiniziatore. L'aggiunta di un tale tipo di catena al sale permette una maggiore solubilit  in monomeri non polari e uno spostamento della lunghezza d'onda massima assorbita <sup>[47]</sup>.

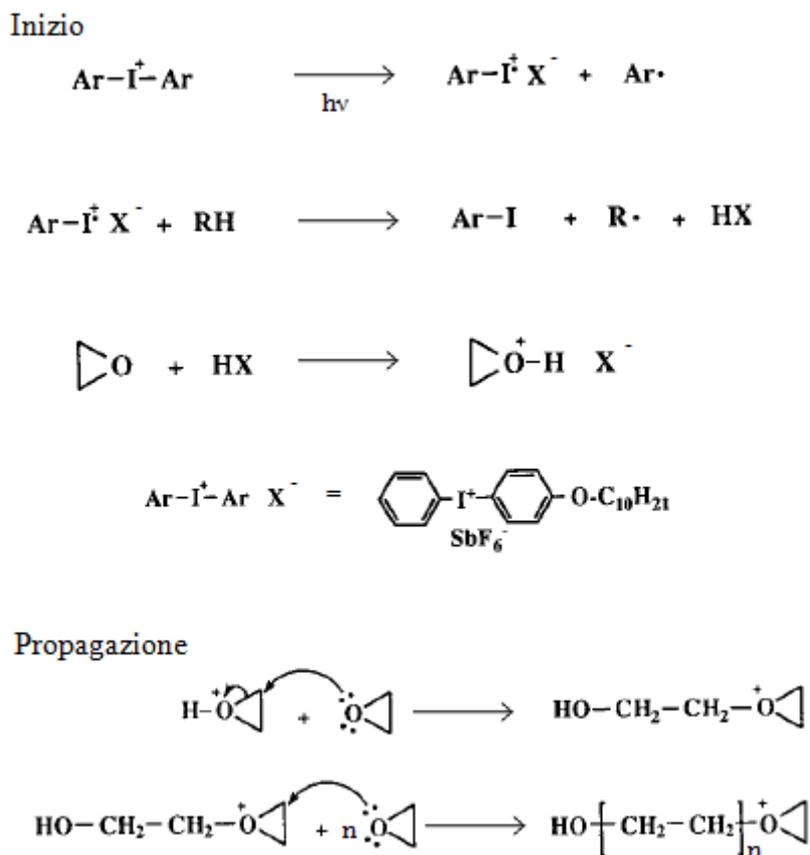
La Ciba-Geigy Corporation ha sviluppato una classe di fotoiniziatori cationici (sali di ferrocenio) i quali, durante la fotolisi, non formano un acido di Brønsted ma un acido di Lewis, come si evince dalla figura 1.19. Si noti inoltre come questi sali liberino un gruppo arenico durante la reazione fotochimica iniziale <sup>[53]</sup>.



**Figura 1.19:** Formazione acido di Lewis durante la fotolisi di sali di ferrocenio.  
Figura adattata da [53]

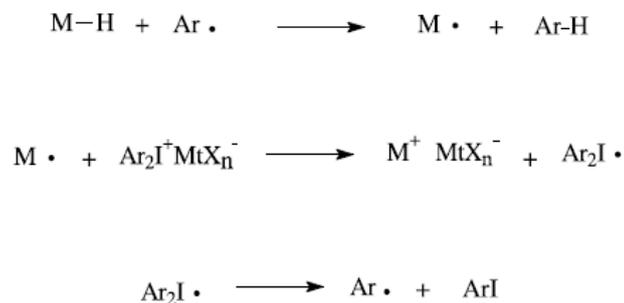
Il meccanismo di fotopolimerizzazione cationica degli epossidi è presentato in figura 1.20. Nell'esempio riportato di seguito, viene illustrata la fotolisi dei sali di diariliodonio; tuttavia, schemi molto simili possono essere scritti anche per altri sali di -onio<sup>[54]</sup>. Il meccanismo di fotodecomposizione del sale comporta prima la fotoeccitazione per assorbimento di luce, con raggiungimento dello stato eccitato con scissioni sia eterolitiche che omolitiche. I cationi di arile e ariliodinici, generati durante la fotolisi sono specie altamente reattive, e attraverso la reazione di questi cationi con solventi, monomeri od impurezze, si formano degli acidi Brønsted<sup>[47, 55, 56]</sup>.

Si evidenzia come solo la prima reazione del meccanismo sia fotoindotta, mentre le restanti possono avvenire anche in assenza di luce ultravioletta, come una polimerizzazione cationica classica. Una volta innescata, la fotopolimerizzazione cationica è in grado di procedere anche in assenza di luce, si parla di un processo cosiddetto "dark curing". Al contrario, nel meccanismo di fotopolimerizzazione radicalica, le specie attive radicaliche formatesi in seguito a fotolisi, se non sottoposte ad un continua irradiazione, vanno incontro ad una rapida terminazione con interruzione della propagazione della catena polimerica<sup>[47]</sup>.



**Figura 1.20:** Meccanismo fotopolimerizzazione cationica. Figura adattata da [54]

Come si vede in figura 1.20 i radicali derivanti dalla fotolisi di un sale di -onio generalmente non partecipano alla polimerizzazione, solo in alcuni casi possono essere influenti: si parla di meccanismo di fotopolimerizzazione cationica indotta da radicali (Figura 1.21). Monomeri che presentano un idrogeno debolmente legato possono essere attaccati dai radicali [57].



**Figura 1.21:** Meccanismo di fotopolimerizzazione cationica indotta da radicali. Figura adattata da [57]

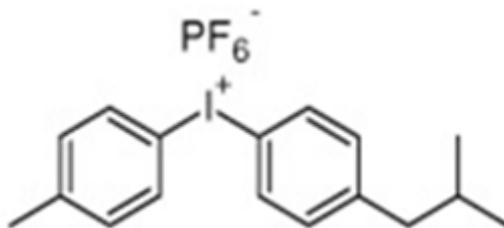
E' stato anche proposto un meccanismo di inizio di polimerizzazione differente, le cui equazioni sono rappresentate in figura 1.22. E' chiamato meccanismo a monomero attivato e si presenta quando la fotopolimerizzazione degli epossidi avviene in presenza di alcoli [54].



derivanti da una resina epossidica e da nanotubi di carbonio ha consentito la produzione di sensori microelettromeccanici per la misura della deformazione, ad alta sensibilità <sup>[58]</sup>. Infine si trova un possibile utilizzo di un polimero a memoria di forma, derivante da poli ( $\epsilon$ -caprolattone) che è responsabile della proprietà di memoria di forma e da bisfenolo A diglicidil etere (DGEBA) che è utilizzato come matrice <sup>[58]</sup>.







**Figura 2.2:** Struttura chimica di Irgacure 250/ Omnocat 250

I materiali testati e le loro composizioni sono riassunti in tabella 2.1 con il rispettivo acronimo.

**Tabella 2.1:** Materiali

DESCRIZIONE MATERIALI	ACRONIMO	COMPOSIZIONE IN PESO			
		M10	M3	R	P
Film di microfibrille da M10	F10	1			
Film di microfibrille da M3	F3		1		
Film di microfibrille da M3 con impregnazione di P	F-M3P		0,30		0,70
Film di microfibrille da M10 con impregnazione di R	F-M10R	0,2		0,8	
Composito per impregnazione da M10 (5% in peso P)	Cc1	0,22		0,74	0,04
Composito per impregnazione da M10 (22% in peso P)	Cc2	0,22		0,61	0,17
Composito per dispersione (1% in peso M3)	C1		0,01	0,77	0,22
Composito per dispersione (3% in peso M3)	C3		0,03	0,76	0,21
Composito per dispersione (30% in peso M3)	C30		0,30	0,55	0,15
Composito per dispersione (50% in peso M3)	C50		0,50	0,39	0,11
Composito per dispersione (70% in peso M3)	C70		0,70	0,23	0,07
R + P	RP			0,78	0,22
Fotoiniziatore	P				1
Resina	R			1	

## 2.2 Metodi di preparazione

### 2.2.1 Preparazione di film di microfibrille di cellulosa

La pasta M10 o il gel M3 sono diluiti con acqua distillata fino ad una concentrazione di 0,25%, 0,75% oppure 1% in peso. Per rendere la sospensione omogenea si impiega, per un minuto, un omogeneizzatore T 10 basic ULTRA-TURRAX® (IKA, Germania) a circa 20000 rpm. In base allo spessore ed al diametro del campione desiderato, si calcola la massa di sospensione. Per ottenere la quantità necessaria si ci è basati sulla massa di cellulosa secca presente in un cilindro delle dimensioni volute e su una densità di 1,5 g/cm<sup>3</sup> [60], ed in seguito si è diviso il valore ottenuto per la concentrazione della sospensione.

In questo lavoro si sono scelti un diametro di 47 mm ed uno spessore di 20 µm, corrispondenti ad un peso secco di MFC pari a 0,052 g, ovvero 20,82 g di soluzione allo 0,25%, 6,94 g di soluzione allo 0,75% oppure 5,205 g di soluzione all'1%.

Si filtra la sospensione sottovuoto utilizzando un imbuto Büchner con filtro per sei minuti, in modo da recuperare la cellulosa in forma di cake. Sono stati utilizzati quattro tipi di filtri:

- Filtro in acetato di cellulosa di 47 mm di diametro con pori di 0,65 µm (GVS, USA)
- Membrana di nylon con pori di 1 µm
- Filtro di PVDF di 47 mm di diametro con pori di 0,65 µm (Merck-Millipore, Germania)
- Filtro di PVDF di 60 mm di diametro con pori di 0,45 µm derivato da un filtro Durapore da 142 mm (Merck-Millipore, Germania), utilizzato per gli esperimenti riportati nei paragrafi 2.2.4-2.2.5.

Ottenuti i cake si procede ad eliminare l'acqua con due procedure diverse:

1) Essiccazione diretta del film: il campione formatosi viene essiccato in forno a 50 °C per il tempo necessario ad ottenere un campione di massa costante.

2) Scambio di solvente: il campione viene posto in etanolo (se si è formato su un filtro di acetato di cellulosa) o in acetone (se si è formato su un filtro di nylon o di PVDF). Le differenti procedure scelte si sono rese necessarie dal fatto che l'acetato di cellulosa si dissolve in acetone. In entrambi i casi, dopo qualche ora, si stacca il filtro dal campione e quest'ultimo si immerge in un bagno di acetone, il quale viene cambiato dopo 4 ore per 2 volte. Durante questi passaggi avviene uno scambio di solvente, sostituendo l'acqua che impregna il cake di cellulosa con il solvente organico; infine si estrae il cake dall'ultimo bagno di acetone, lo si fa asciugare in forno a 40 °C e si applica un peso al di sopra del campione, in modo tale che quest'ultimo non subisca un eccessivo incurvamento durante l'evaporazione del solvente.

La massa teorica del campione è calcolata dalla massa di sospensione pesata secondo l'equazione (2.1):

$$\text{massa teorica} = \text{massa sospensione} * \text{concentrazione di MFC nella sospensione} \quad (2.1)$$

### 2.2.2 Preparazione della miscela di resina e fotoiniziatore

Viene pesata la quantità desiderata di fotoiniziatore e successivamente quella di resina; in seguito le due parti vengono miscelate a mano per un minuto e la miscela finale viene conservata in frigorifero prima dell'uso. Il fotoiniziatore è in concentrazioni comprese tra 1% e il 22% in peso.

### *2.2.3 Preparazione del composito tramite impregnazione di film cellulosico con resina o del campione di microfibrille di cellulosa + resina*

La massa desiderata di sospensione omogenea alla concentrazione di MFC prefissata viene filtrata come descritto precedentemente. Il filtro di acetato di cellulosa viene separato dal film facendo aderire la faccia di MFC su una superficie pulita e distaccando il filtro attraverso l'utilizzo di una pinzetta; nel caso di impiego di un filtro di PVDF la separazione del campione di MFC dal filtro avviene durante il primo bagno in acetone. In entrambi i casi il film di MFC è immerso in 3 bagni di acetone successivi della durata di circa 4 ore ciascuno. I risultati migliori si sono ottenuti con i filtri di PVDF che sono quindi stati utilizzati per la preparazione di campioni da caratterizzare.

Parallelamente si prepara la miscela da utilizzare come quarto bagno del cake. Nel caso del composito si prepara una miscela di resina epossidica (78% wt) e fotoiniziatore (22% wt) da utilizzare come matrice polimerica per i compositi, come spiegato in par. 2.2.2. In seguito tale miscela viene diluita in acetone al 30% in peso ed utilizzata come bagno. Nel caso del campione di microfibrille di cellulosa e resina (senza fotoiniziatore) si utilizza come quarto bagno una miscela di resina in acetone, ad una concentrazione di resina del 30% in peso.

Dopo tre ore si estrae il cake dal bagno di impregnazione e lo si lascia in un essiccatore operante sottovuoto, per 10 minuti.

Successivamente il composito viene sottoposto a irradiazione attraverso una lampada 5000-EC (Dymax, USA), ad un'intensità nota ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ).

La caratterizzazione viene fatta su campioni appena irradiati per evitare l'instaurarsi della "dark polymerization", ovvero la propagazione della reazione anche senza un'esposizione continua alla radiazione UV.

### *2.2.4 Preparazione del composito tramite dispersione di microfibrille di cellulosa in resina*

Il gel di MFC al 3,48% in peso in acqua viene diluito in acetone ad una concentrazione di 1% e la miscela viene sottoposta ad agitazione a taglio con un dispersore ULTRATURRAX T25 DIGITAL (IKA, Germania) per 5 minuti, per ottenere una dispersione di MFC in acetone. Viene lasciato un periodo di 30 minuti per consentire l'inizio dello scambio di solvente.

Il mix viene quindi sonicato con un sonicatore a sonda (sonicatore digitale BRANSON 450) con un convertitore 102-C (Emerson, USA), per 30 minuti con un'ampiezza del 30%, con un impulso di 5 secondi: in questo periodo lo scambio di solventi continua ad avvenire. La miscela di resina e fotoiniziatore, preparata come spiegato in 2.2.2, viene diluita ad una concentrazione del 30% in peso in acetone e viene miscelata con la sospensione di MFC in acetone per 5 minuti. La miscela ottenuta viene versata in una capsula Petri in Teflon.

La miscela viene mantenuta sotto cappa per il tempo necessario per eliminare il solvente. In questo lavoro vengono preparati compositi all'1%, 3%, 30%, 50% e 70% in peso di MFC. Per la polimerizzazione dei campioni al 30%, 50%, 70% in peso di microfibrille viene utilizzata una lampada OmniCure S2000 Spot UV Curing System (Excelitas Technologies Corp., USA) ad un'intensità di  $100 \text{ mW/cm}^2$ . L'intensità è stata misurata con un radiometro, UV-meter silver line (UV-design, Germania).

### *2.2.5 Preparazione del campione di MFC + fotoiniziatore*

La MFC al 3,48% in peso viene diluita in acqua distillata allo 0,75% in peso e dispersa con ULTRATURRAX T25 DIGITAL per 1 minuto. Il film di microfibrille è ottenuto mediante scambio di solvente, come descritto in par. 2.2.1, e una miscela di fotoiniziatore all'8% in peso in acetone viene utilizzata come quarto bagno per un'ora.

Il film impregnato viene rimosso dal bagno ed essiccato in condizioni di vuoto per 15 minuti per eliminare il solvente. La concentrazione finale è del 30% in peso di microfibrille.

## 2.3 Metodi di caratterizzazione

### 2.3.1 Analisi Spettroscopica infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR)

Si utilizza uno spettrometro Nicolet iS50 FTIR (Thermo Fisher Scientific, USA) in trasmissione e si impostano 32 scansioni con una risoluzione a  $4\text{ cm}^{-1}$ , fra  $525\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ . I campioni di miscela di resina e fotoiniziatore sono depositati sotto forma di film sottile ( $10\text{ }\mu\text{m}$ ) su un wafer di silicio per studiare il grado di avanzamento della reazione di polimerizzazione della resina.

Si valuta lo spettro IR prima dell'innesco della reazione e ad intervalli successivi, in seguito all'esposizione alla radiazione luminosa, per mezzo di una lampada 5000-EC, ad un'intensità nota ( $100\text{ mW/cm}^2$ ).

Lo studio della fotopolimerizzazione della resina è anche eseguito in continuo, registrando gli spettri durante l'irraggiamento del campione, attraverso l'impiego di una lampada Lightning Cure LC8 (Hamamatsu, Giappone), attivata manualmente 30 secondi dopo l'inizio della prova. L'intensità di irraggiamento è di 10, 35 o  $95\text{ mW/cm}^2$ .

Sui campioni contenenti MFC sono eseguite misure FTIR in modalità ATR (Attenuated Total Reflectance) con uno spettrometro Nicolet iS50 FTIR (Thermo Fisher Scientific, USA) per mezzo di uno Smart iTR™ Sampling Accessory con cristallo in diamante, oppure con uno spettrometro 6700 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, USA), con un accessorio Golden Gate™ ATR (Specac, UK). Si impostano 32 scansioni con una risoluzione a  $4\text{ cm}^{-1}$ , fra  $650\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ , eccetto che per il film di microfibrille con impregnazione di fotoiniziatore, che viene analizzato con 128 scansioni per ottenere uno spettro con una migliore risoluzione.

Gli spettri vengono normalizzati rispetto ad un picco di riferimento, rapportando le assorbanze rispetto all'assorbanza del picco di riferimento, che verrà indicato per ogni grafico nella sezione "Risultati".

### 2.3.2 Analisi Dinamomeccanica (DMTA)

L'analisi dinamomeccanica è eseguita per mezzo di un dinamometro TT DMA (Triton Technology Ltd, UK), nell'intervallo di temperatura tra  $-110\text{ }^\circ\text{C}$  e  $180\text{ }^\circ\text{C}$  con una velocità di riscaldamento di  $3\text{ }^\circ\text{C/min}$ , ad una frequenza di  $1\text{ Hz}$  ed una deformazione dell'1%.

### 2.3.3 Analisi Termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica è eseguita per mezzo di uno strumento TGA/SDTA851e (Mettler Toledo, USA). L'analisi viene condotta tra  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , con una rampa di temperatura di  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ . L'atmosfera all'interno della camera è formata da azoto, inviata con una portata di  $60\text{ ml/min}$ .

### 2.3.4 Fotoreologia

Le prove sono eseguite con un reometro AR2000ex (TA instruments, USA) in una configurazione del tipo a piatti paralleli dal diametro di  $20\text{ mm}$ . Il piatto inferiore è di quarzo. Si è imposta una distanza tra i piatti di  $200\text{ }\mu\text{m}$ . La deformazione è impostata a 2%, mentre la frequenza a  $25\text{ Hz}$ . L'intensità UV è di  $100\text{ mW/cm}^2$  e la lampada (OmniCure S2000 Spot UV Curing System) si accende automaticamente dopo 20 secondi. L'intensità è misurata da un UV-meter silver line.

### 2.3.5 Fotocalorimetria a scansione differenziale (PhotoDSC)

Le prove sono eseguite con un calorimetro Q100 DSC (TA instruments, USA). L'intensità UV è  $100\text{ mW/cm}^2$ . La lampada (OmniCure S2000 Spot UV Curing System) si accende

automaticamente dopo 30 secondi dal momento in cui il sistema raggiunge e mantiene costante una temperatura di 25 °C, e si spegne manualmente al termine del tempo di prova. Il peso dei campioni è di circa 7 mg. Gli esperimenti sono isotermi a 25 °C. Vengono eseguite due scansioni successive sullo stesso campione; in questo modo la seconda scansione si può utilizzare come baseline per la prima, per escludere effetti termici dovuti esclusivamente alla lampada.

### 2.3.6 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

Le prove sono eseguite con un calorimetro Q100 DSC (TA instruments, USA). Gli esperimenti vengono eseguiti attraverso due cicli di riscaldamento tra le temperature di -80 °C e 200 °C, ad una rampa di temperatura di 20 °C/min. La temperatura iniziale e quella finale di ciascun ciclo vengono mantenute costanti per 1 minuto per stabilizzare il sistema. L'atmosfera all'interno della camera è formata da azoto, inviata con una portata di 60 ml/min. Il peso dei campioni è di circa 7 mg.

Si riportano le prove eseguite per ogni materiale in tabella 2.2.

**Tabella 2.2:** Formulazioni testate e metodi di caratterizzazione

ACRONIMO	METODO DI CARATTERIZZAZIONE					
	FTIR	DMTA	TGA	PHOTODSC	DSC	FOTOREOLOGIA
F10	X	X	X			
F3					X	
F-M3P	X			X	X	
F-M10R			X			
Cc1	X					
Cc2	X	X	X		X	
C1						X
C3						X
C30	X					
C50	X					
C70	X					
R			X			
RP	X			X	X	X
P	X		X	X	X	

### 3. Risultati

#### 3.1 Studio della polimerizzazione della resina e caratterizzazione del polimero

Vengono testate diverse composizioni della miscela di resina e fotoiniziatore. Inizialmente vengono sperimentate le concentrazioni tradizionalmente usate di 1%wt e 5%wt di fotoiniziatore.

Quando la concentrazione del fotoiniziatore è 1% in peso non si produce alcun materiale solido, anche per tempi lunghi ed intensità elevate.

In fig. 3.1a-b è mostrato l'effetto dell'intensità della luce UV su una miscela al 5% in peso di fotoiniziatore: un'intensità della luce di 8 mW/cm<sup>2</sup> è applicata sul campione in fig. 3.1a, mentre un'intensità della luce di 40 mW/cm<sup>2</sup> è applicata sul campione in fig. 3.1b.



**Figura 3.1a:** Resina e fotoiniziatore (5% in peso), dopo esposizione alla luce UV con intensità 8 mW/cm<sup>2</sup> e tempo = 15 minuti



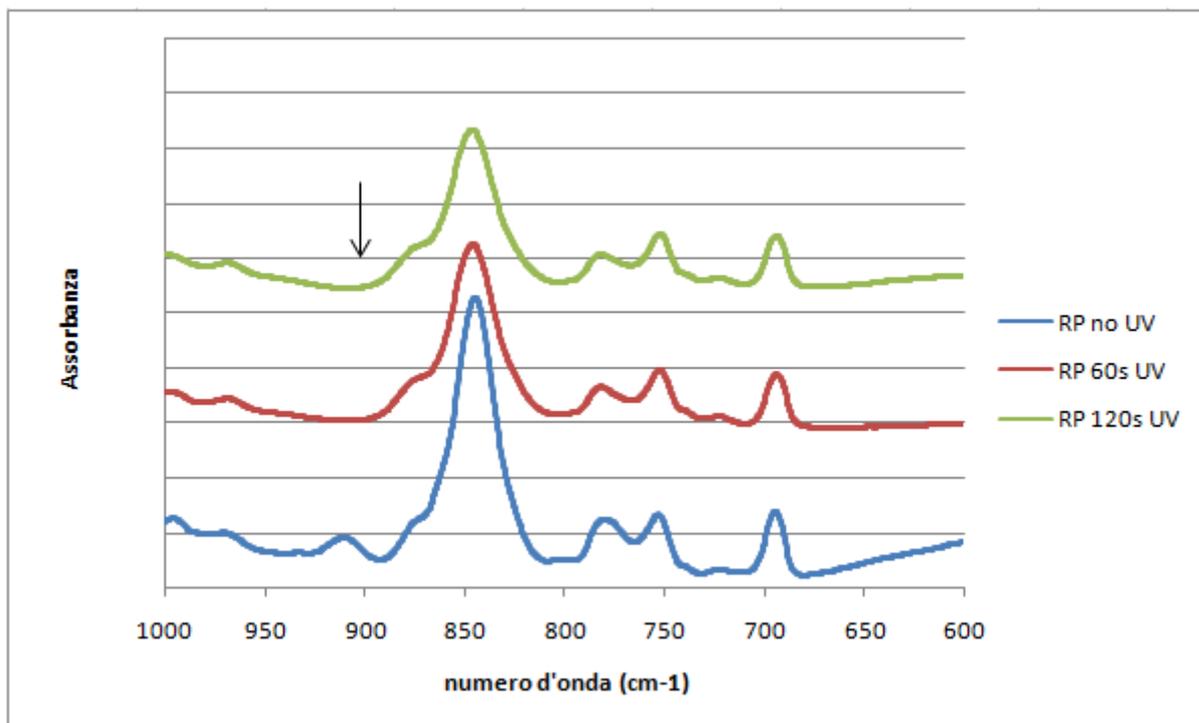
**Figura 3.1b:** Resina e fotoiniziatore (5% in peso), dopo esposizione alla luce UV con intensità di 40 mW/cm<sup>2</sup> e tempo = 5 minuti

Come si può vedere, il campione in fig. 3.1a non polimerizza, anche dopo un periodo di 15 minuti; al contrario si può notare un certo grado di polimerizzazione sul campione in fig. 3.1b, che viene irradiato per 5 minuti. Questi risultati mostrano come una maggiore intensità della luce consenta una fotopolimerizzazione più rapida, a parità di concentrazione di resina e fotoiniziatore.

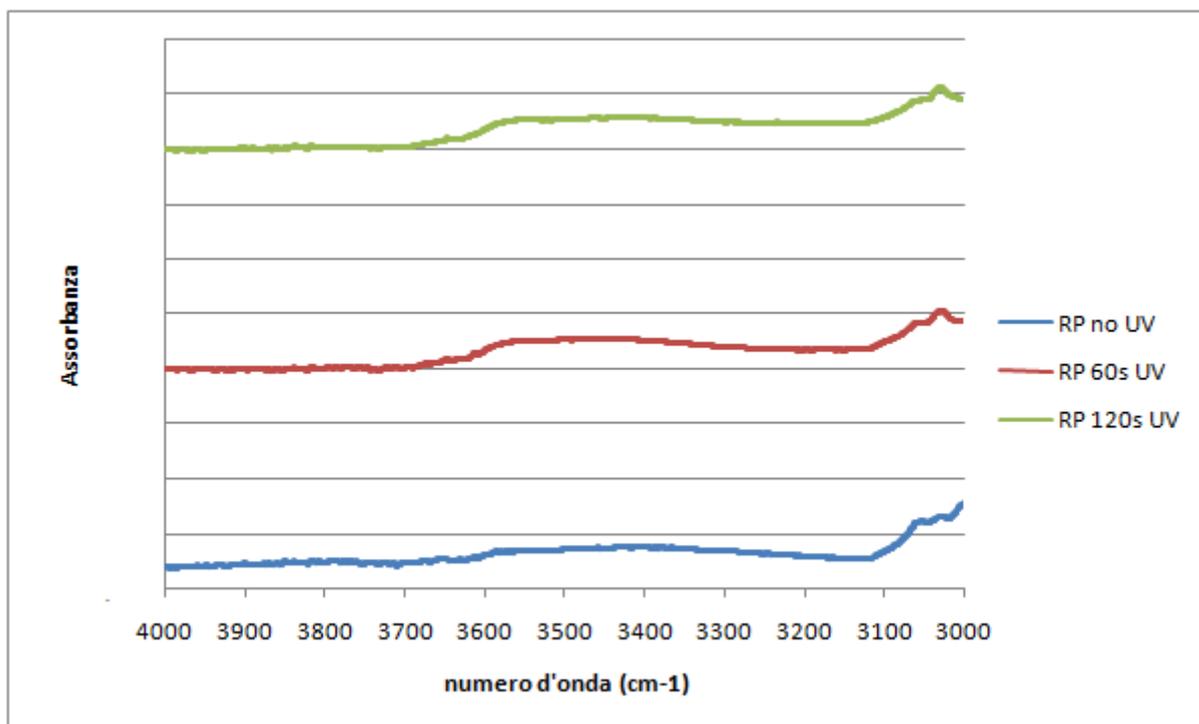
Il grado di avanzamento della reazione di polimerizzazione del campione RP (miscela di resina e fotoiniziatore, al 22% in peso di fotoiniziatore) viene monitorato attraverso un'analisi spettroscopica FTIR. Si analizza il picco a 910 cm<sup>-1</sup>, corrispondente alla deformazione del legame C-O del gruppo epossido: il picco diminuisce in seguito all'esposizione alla radiazione luminosa, emessa ad un'intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup>.

La scelta di tale picco si è resa necessaria dal momento che l'altro segnale caratteristico del gruppo epossido, intorno a 3050 cm<sup>-1</sup>, relativo alla tensione del legame C-H metilico legato all'anello epossidico, è troppo debole ed è molto vicino alla banda del segnale degli O-H intorno a 3000 cm<sup>-1</sup> [61]. Altri picchi caratteristici dell'anello epossidico si riscontrano nella regione 700-850 cm<sup>-1</sup> [62].

Nelle figure 3.2a e 3.2b si riportano gli spettri per tempi crescenti di irraggiamento; il picco di riferimento utilizzato per la normalizzazione degli spettri è a 1580 cm<sup>-1</sup>, relativo ai legami C=C dell'anello aromatico della resina [61].



**Figura 3.2a:** Spettro FTIR di RP prima e dopo esposizione ad una luce UV con intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup> per 0s, 60s e 120s. Il picco a 910 cm<sup>-1</sup> è indicato con una freccia.



**Figura 3.2b:** Spettro FTIR di RP prima e dopo esposizione ad una luce UV con intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup> per 0s, 60s e 120s

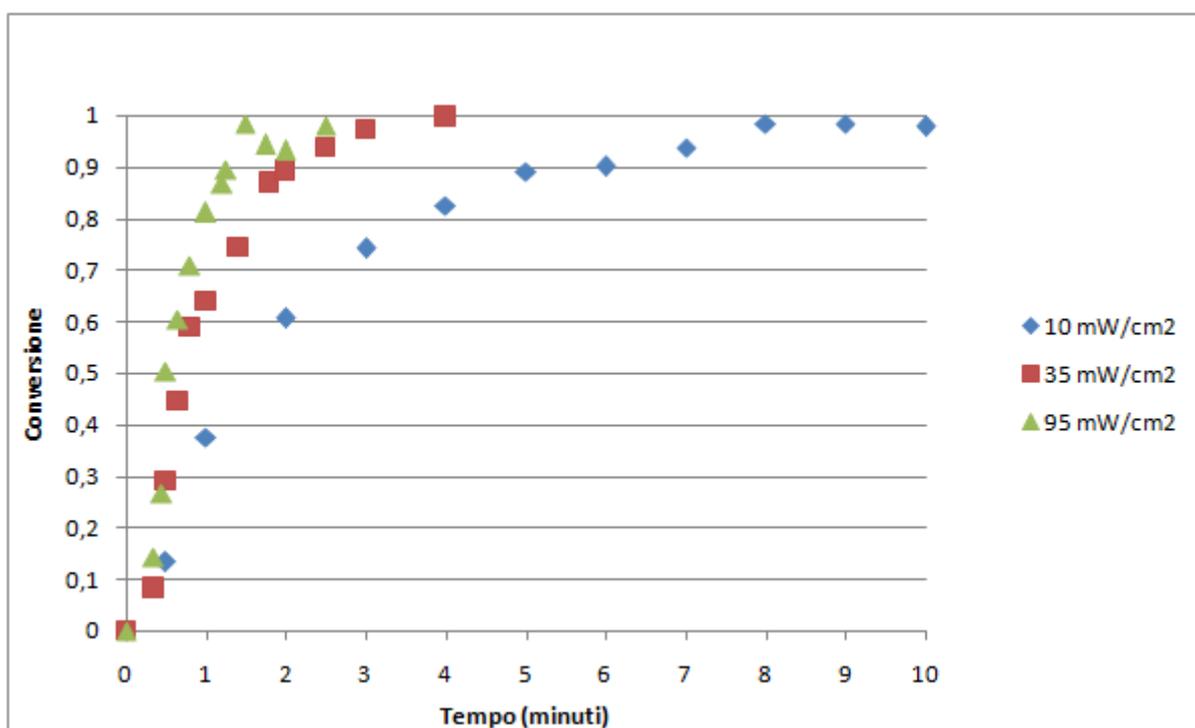
Si può notare come all'aumentare del tempo di esposizione alla radiazione ultravioletta aumenti la conversione del gruppo epossido, dal momento che il picco relativo a tale gruppo funzionale, a 910 cm<sup>-1</sup>, diminuisce fino a scomparire del tutto già dopo circa 60 secondi. Il procedere della reazione è accompagnato dalla formazione di terminazioni ossidriliche, infatti la banda attribuibile agli -OH attorno a 3500 cm<sup>-1</sup> aumenta, come si può vedere in fig. 3.2b.

La reazione di polimerizzazione può essere seguita in tempo reale e l'assorbanza a  $910\text{ cm}^{-1}$  è monitorata in funzione del tempo. Durante l'irraggiamento vengono raccolti gli spettri. La conversione del gruppo epossidoviene valutata attraverso l'equazione (3.1):

$$\alpha = \left( 1 - \frac{\frac{A_e(t)}{A_r(t)}}{\frac{A_e(0)}{A_r(0)}} \right) \quad (3.1)$$

dove  $\frac{A_e(t)}{A_r(t)}$  indica l'area del picco dell'eossido rapportata all'area del picco di riferimento al tempo  $t$ , mentre  $\frac{A_e(0)}{A_r(0)}$  è il valore ottenuto dallo stesso rapporto di aree al tempo  $t = 0$  s.

In figura 3.3 si riportano le curve di conversione in funzione del tempo a diverse intensità.

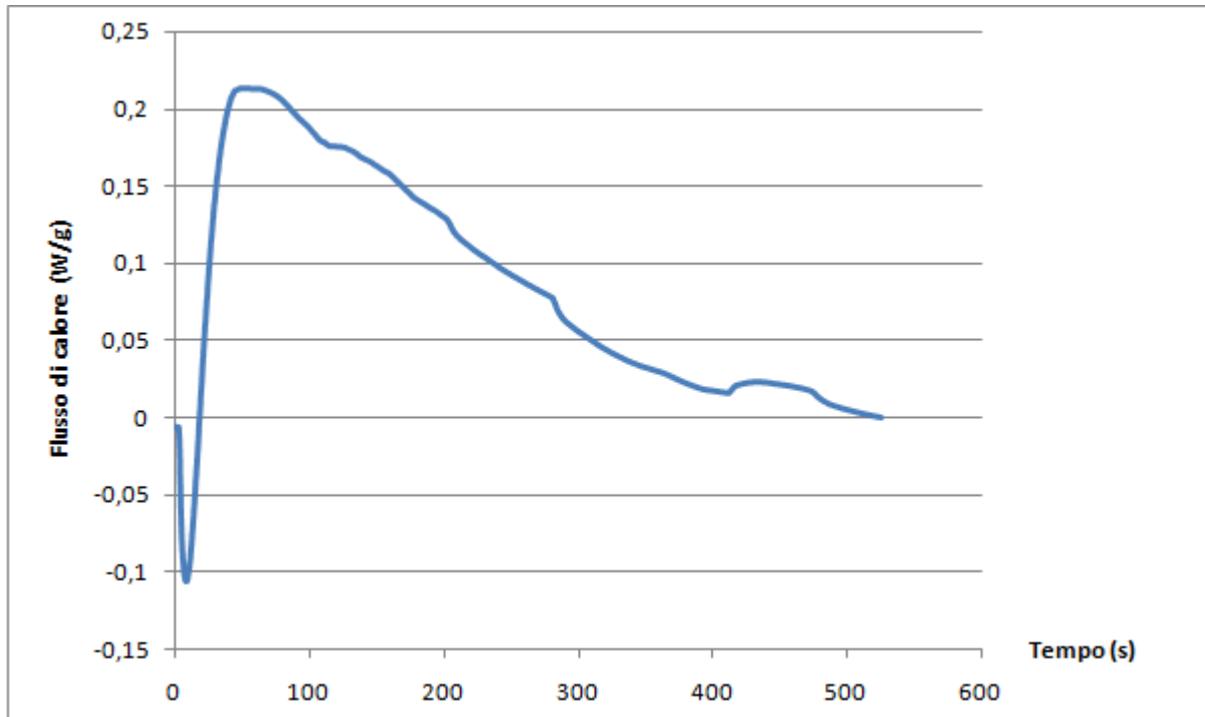


**Figura 3.3:** Conversione del campione RP nel tempo, valutata attraverso il segnale del picco a  $910\text{ cm}^{-1}$ , da analisi FTIR in continuo

In figura 3.3 è possibile notare che la conversione raggiunge il valore unitario in tutti e tre i casi di intensità di irraggiamento. Come è lecito aspettarsi, la velocità iniziale di reazione, la quale si può valutare dalla pendenza della parte iniziale della curva, è maggiore alla massima intensità di radiazione, e quindi la conversione raggiunge in maniera più rapida il valore unitario. Essendo la reazione attivata da radiazione elettromagnetica, si può trascurare l'influenza della temperatura sulla velocità di reazione, dal momento che l'energia di attivazione è pari ad un valore molto basso, rispetto alle reazioni attivate per somministrazione di calore.

Dalle curve è possibile notare come a  $10\text{ mW/cm}^2$  d'intensità di luce UV corrisponda un tempo per il raggiungimento della conversione totale di circa 8 minuti; per la prova a  $35\text{ mW/cm}^2$  di intensità il valore unitario della conversione è raggiunto dopo circa 4 minuti, mentre quando la luce è al  $95\text{ mW/cm}^2$  di intensità si raggiunge una conversione unitaria dopo un tempo di circa 1 minuto.

La polimerizzazione è stata seguita anche attraverso calorimetria a scansione differenziale, mostrando il flusso di calore sviluppato durante l'irraggiamento. In figura 3.4 si osserva il flusso di calore in funzione del tempo per il campione RP per una reazione condotta a 100 mW/cm<sup>2</sup>.



**Figura 3.4:** Flusso di calore in funzione del tempo, derivante da analisi photoDSC ad un'intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup>, per il campione RP

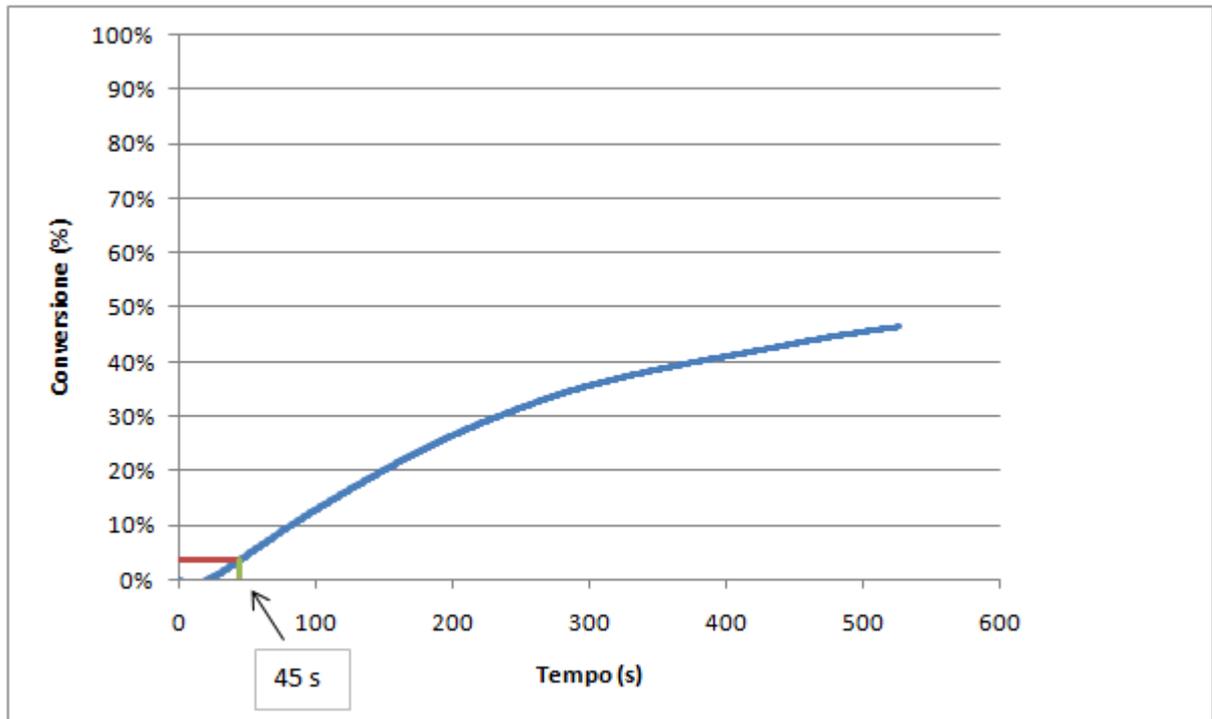
In fig. 3.4 si può notare un primo tratto endotermico. Questo si può attribuire all'azione della luce UV sul fotoiniziatore, come si può ipotizzare da un confronto con la figura A.2 in appendice A1, dove risulta da un'analisi photoDSC che esponendo un campione di fotoiniziatore a 100 mW/cm<sup>2</sup>, esso subisce una trasformazione endotermica. Il secondo tratto della curva mostra un picco esotermico tipico di una reazione di polimerizzazione cationica indotta da irraggiamento UV.

La conversione,  $\alpha$ , è legata all'energia dell'apertura dell'anello epossido attraverso l'equazione (3.2):

$$\frac{d\alpha}{dt}(t) = \frac{\frac{dH_{meas}(t)}{dt}}{\Delta H_{ep}} * \frac{EEW}{w} \quad (3.2)$$

dove  $H_{meas}$  è l'entalpia misurata per grammo al tempo  $t$ ,  $\Delta H_{ep}$  è l'energia del legame dell'anello epossidico uguale a 94.5 kJ/mol<sup>[63]</sup>,  $w$  è la frazione massica della resina epossidica nella miscela di resina e fotoiniziatore e  $EEW$  è il peso epossidico equivalente pari a 500<sup>[64]</sup>, dato dal fornitore. Il termine  $\frac{EEW}{\Delta H_{ep} * w}$  viene chiamato entalpia teorica.

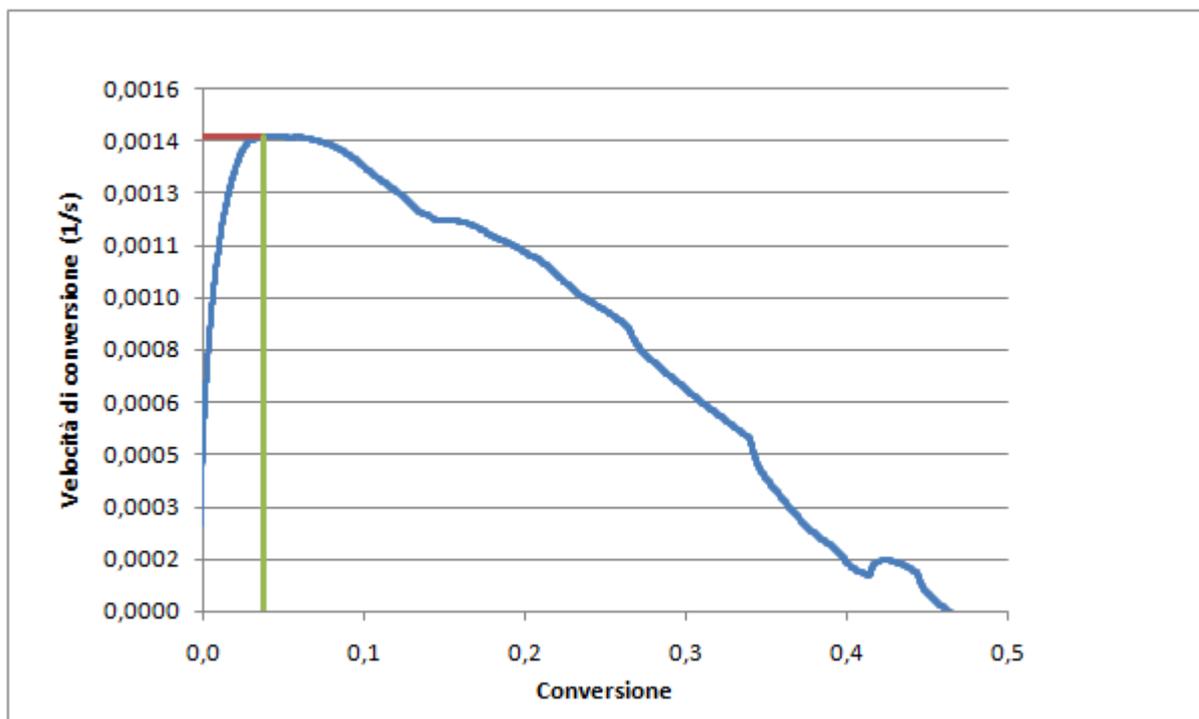
La conversione così calcolata è rappresentata in figura 3.5, in funzione del tempo.



**Figura 3.5:** Conversione del campione RP, derivante da analisi photoDSC ad un'intensità di 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$

La conversione finale è del 46% (fig. 3.5), valore che si discosta da quello ricavato da analisi FTIR. Tale differenza potrebbe essere causata dal fatto che, nel caso di analisi photoDSC il campione non è sotto forma di film sottile; quindi, essendo una miscela con un'alta concentrazione di fotoiniziatore, all'inizio dell'irraggiamento la superficie esposta alla luce polimerizza e non consente il passaggio della luce agli strati successivi del campione, influenzando di conseguenza il valore di conversione finale.

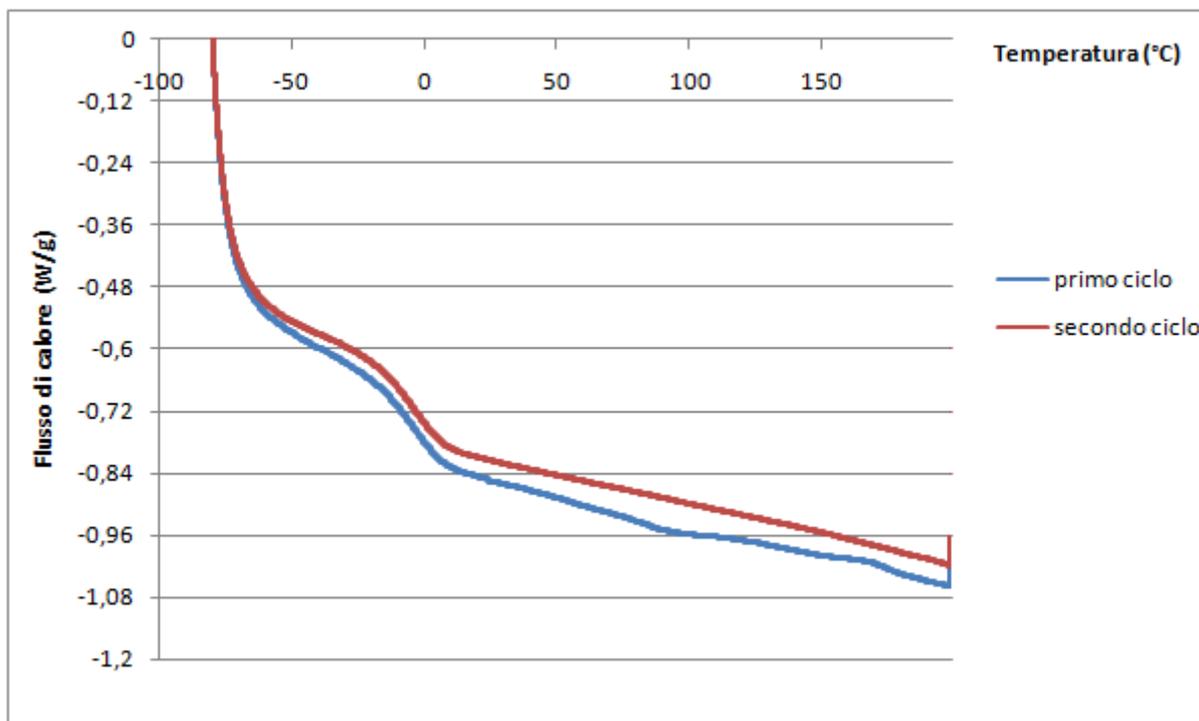
La figura 3.6 mostra la curva della velocità di conversione in funzione della conversione del campione RP. L'ascissa viene calcolata come il rapporto tra l'integrale della curva in figura 3.4 ad ogni tempo e l'entalpia teorica, mentre l'ordinata viene calcolata come rapporto tra il flusso di calore rappresentato in figura 3.4 e l'entalpia teorica.



**Figura 3.6:** Velocità di conversione - conversione del campione RP, derivante da analisi photoDSC ad un'intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup>

In figura 3.6 il massimo della curva, che indica la massima velocità di reazione del sistema, corrisponde alla gelificazione, risultante a circa 45 secondi di irraggiamento. Se si considera nel ramo decrescente della curva un andamento le cui variazioni sono dovute soltanto a rumore di misura, si può ipotizzare che non si verifichi il fenomeno della vitrificazione, il quale sarebbe riconoscibile da una diminuzione della pendenza nel tratto decrescente della curva.

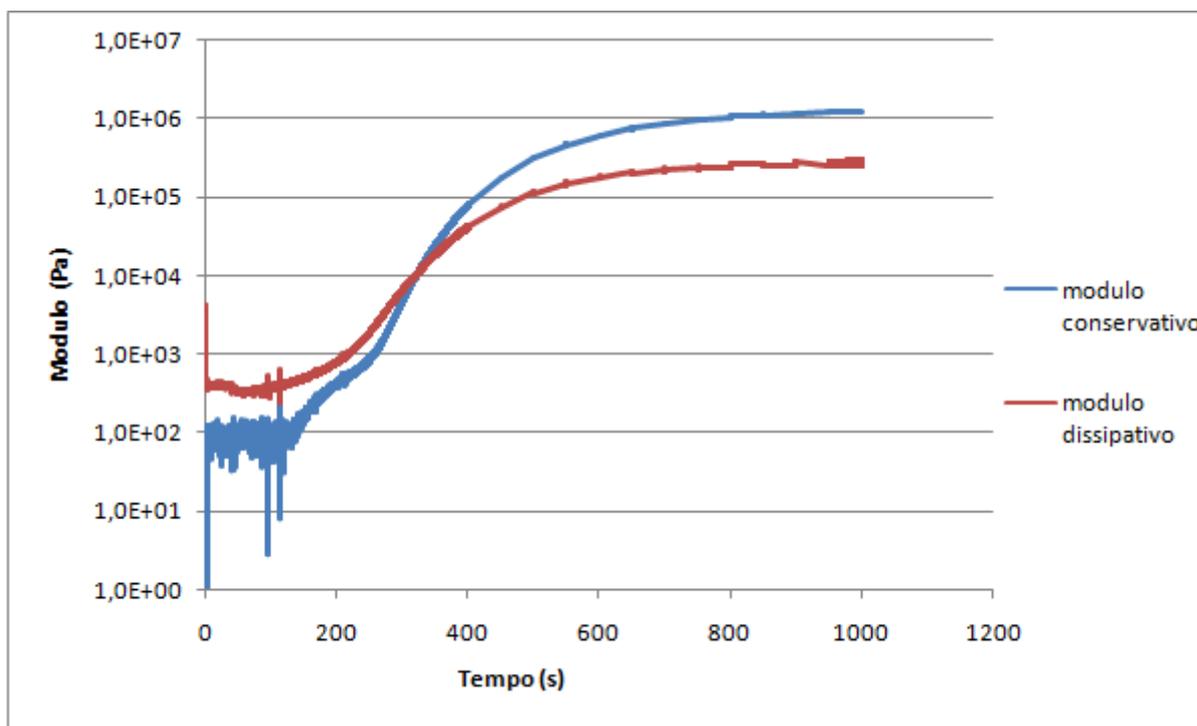
Un'analisi DSC del sistema RP polimerizzato (5 minuti a 100 mW/cm<sup>2</sup>) è rappresentata nella figura 3.7, dove sono riportate le curve di flusso di calore in funzione della temperatura, ottenute in due cicli successivi di riscaldamento.



**Figura 3.7:** Termogramma DSC del campione RP polimerizzato per 5 minuti ad un'intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup>

Le curve in figura 3.7 mostrano un'inflexione a circa 0 °C che può essere attribuita alla transizione vetrosa, per entrambi i cicli di riscaldamento. Il materiale è quindi nello stato gommoso a temperatura ambiente.

In figura 3.8 sono riportate le curve dei moduli derivanti da fotoreologia per RP in scala logaritmica; il campione è irraggiato ad un'intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup>.



**Figura 3.8:** Moduli del campione RP, derivanti da analisi fotoreologica ad un'intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup>

Con l'irraggiamento i moduli rimangono costanti per i primi 100 secondi. In seguito essi iniziano ad aumentare; la pendenza del modulo conservativo è superiore a quella del modulo dissipativo, ciò significa che il materiale sta diventando simile a un solido viscoelastico. Il punto di gel, tempo in cui si verifica l'intersezione delle curve dei moduli conservativo e dissipativo <sup>[65]</sup>, è circa 300 secondi dopo l'accensione della lampada.

### 3.2 Preparazione e caratterizzazione di film di MFC

Lo spessore e la massa di film di MFC ottenuti per filtrazione ed essiccati senza essere stati sottoposti a scambio di solvente sono stati misurati. I risultati sono riportati in tabella 3.1:

**Tabella 3.1:** Riepilogo campioni F10 essiccati

Filtro	Acetato di cellulosa		Nylon		PVDF	
	Spessore medio ( $\mu\text{m}$ )	Massa campione media (g)	Spessore medio ( $\mu\text{m}$ )	Massa campione media (g)	Spessore medio ( $\mu\text{m}$ )	Massa campione media (g)
	37	0,048	33	0,040	39	0,050

Si osserva che rispetto alla massa teorica di MFC usata (0,052 g), i film ottenuti hanno una massa inferiore; in particolare nelle prove nelle quali è utilizzato il filtro di nylon, si sono riscontrate perdite elevate. Con il filtro di acetato di cellulosa e di PVDF non si evidenziano perdite rilevanti di microfibrille durante la filtrazione. Come si ci può attendere, lo spessore medio del campione cresce all'aumentare della frazione di cellulosa trattenuta dal filtro. I campioni risultano tutti opalescenti (fig. 3.9a-b-c).



**Figura 3.9:** a) Film ottenuto per filtrazione con un filtro in acetato di cellulosa (sinistra), b) Film ottenuto per filtrazione con un filtro di nylon (centro), c) Film ottenuto per filtrazione con un filtro in PVDF (destra)

Per quanto concerne i film prodotti effettuando uno scambio di solvente, si sono ottenuti i seguenti risultati di spessore e massa (Tabella 3.2):

**Tabella 3.2:** Riepilogo campioni F10 sottoposti a scambio di solvente

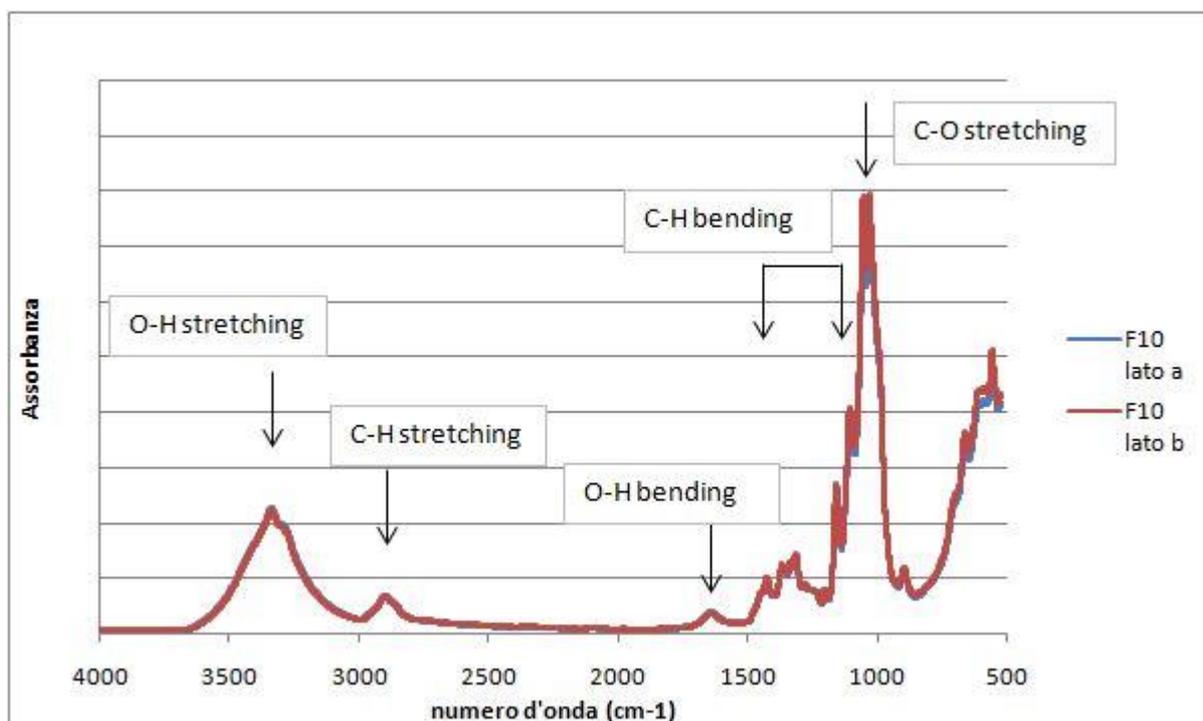
Filtro- bagno	Acetato di cellulosa- Etanolo/Acetone		Nylon- Acetone		PVDF- Acetone	
	Spessore medio ( $\mu\text{m}$ )	Massa campione media (g)	Spessore medio ( $\mu\text{m}$ )	Massa campione media (g)	Spessore medio ( $\mu\text{m}$ )	Massa campione media (g)
	100	0,042	8	0,007	118	0,048

I campioni formati sul filtro di nylon (fig. 3.10b) hanno mostrato un recupero di cellulosa inferiore rispetto a quelli formati su filtro di acetato di cellulosa (fig. 3.10a) o di PVDF (fig. 3.10c), quindi la bassa efficienza di recupero di cellulosa ha suggerito di abbandonare questa configurazione. L'opacità dei campioni può essere causata dall'elevata velocità di evaporazione del solvente che induce dei fenomeni aggregativi sulle microfibrille di cellulosa e da una differente porosità, come si evince dallo spessore molto più elevato a parità di massa.



**Figura 3.10:** a) Film ottenuto su Acetato di cellulosa-Etanolo/Acetone (sinistra), b) Film ottenuto su Nylon-Acetone (centro), c) Film ottenuto su PVDF-Acetone (destra)

Lo spettro ATR-FTIR del materiale F10, film cellulosico ottenuto dalla pasta di microfibrille al 10% in peso di microfibrille, mediante scambio di solvente è mostrato in fig. 3.11. Il picco di riferimento per la normalizzazione dello spettro in fig. 3.11 è quello a  $2900\text{ cm}^{-1}$ , corrispondente al C-H stretching.



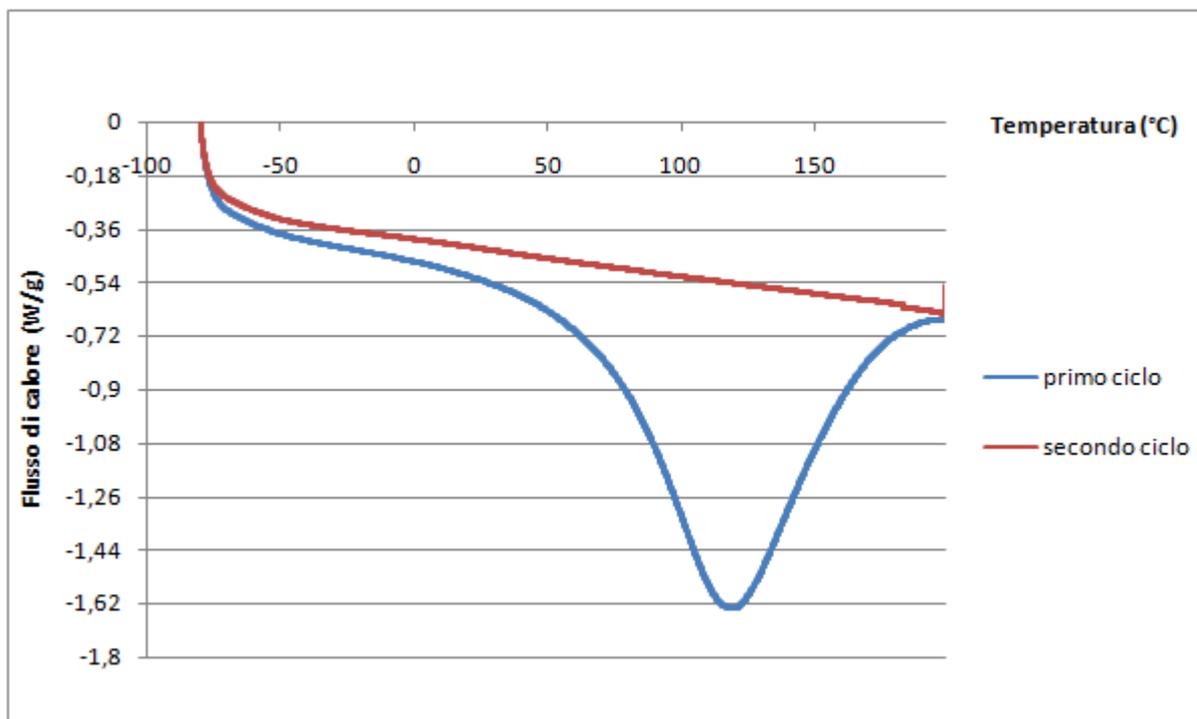
**Figura 3.11:** Spettro FTIR di ciascun lato del campione F10, ottenuto attraverso scambio di solvente. I picchi caratterizzanti il campione sono indicati con una freccia.

E' possibile notare la presenza di tutti i picchi caratteristici della cellulosa, indicati con una freccia in figura 3.11 ed elencati di seguito.

- C-O stretching: range 1050-1150  $\text{cm}^{-1}$
- C-H bending: range 1200-1500  $\text{cm}^{-1}$
- C-H stretching: range 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$
- O-H stretching: range 3000-3500  $\text{cm}^{-1}$

Il picco debole intorno a 1650  $\text{cm}^{-1}$  può essere attribuito al bending dell'acqua adsorbita in superficie <sup>[66]</sup>. La risposta è risultata essere la medesima sia che venisse analizzata una o l'altra faccia del campione: dunque il materiale è omogeneo.

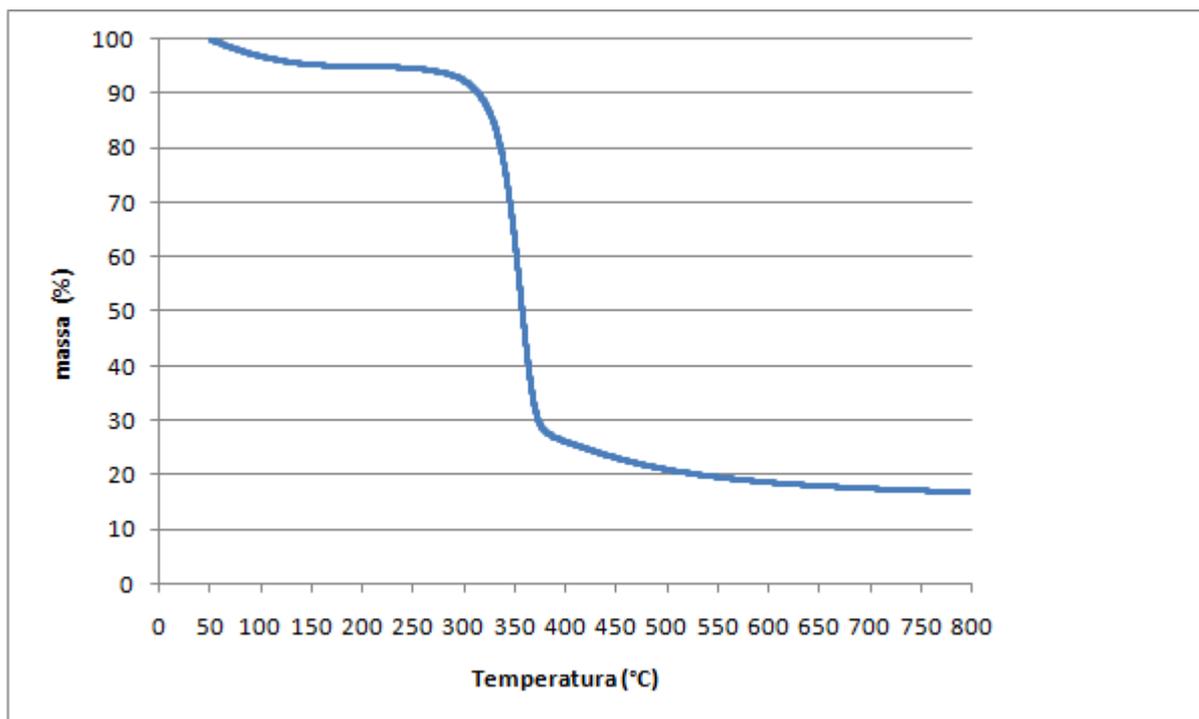
Un'analisi DSC sul campione F3, film celluloso ottenuto dal gel di microfibrille al 3,48% in peso di microfibrille mediante scambio di solvente è mostrata in fig. 3.12, dove sono riportate le curve di flusso di calore in funzione della temperatura, ottenute in due cicli successivi di riscaldamento. Si può considerare che il comportamento termico analizzato tramite DSC di F3 possa essere rappresentativo anche di F10.



**Figura 3.12:** Termogramma DSC del campione F3 preparato con scambio di solvente

E' possibile notare un picco endotermico a 120 °C durante il primo ciclo, probabilmente a causa dell'evaporazione dell'acqua adsorbita sul campione. Non si osserva nessun'altra transizione rilevante. Nel secondo ciclo non si riscontra alcuna transizione durante tutto l'intervallo in analisi.

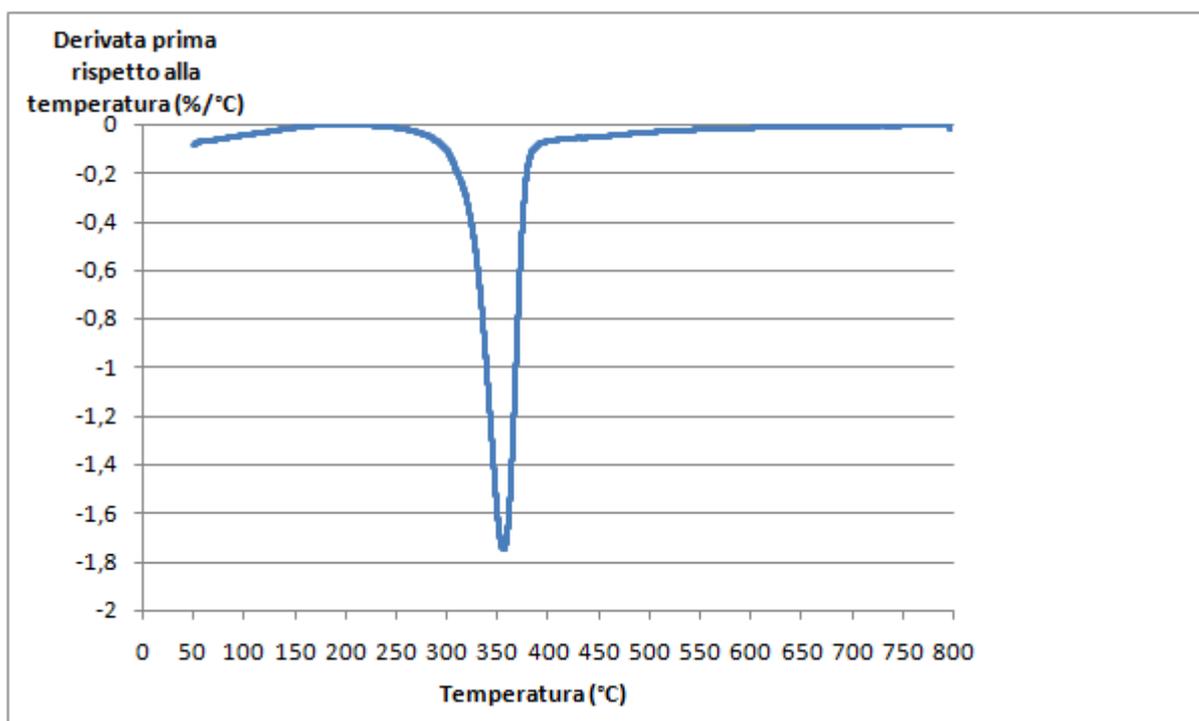
Nelle figure 3.13 e 3.14 sono rappresentate per il campione F10 la percentuale in peso del campione rispetto alla temperatura e la derivata della percentuale in peso del campione rispetto alla temperatura in funzione della temperatura, ottenute con l'analisi termogravimetrica.



**Figura 3.13:** TGA - variazione in peso del campione F10 preparato con scambio di solvente

L'andamento della curva di degradazione (fig. 3.13) a basse temperature tra 50 °C e 100 °C si può associare ad un'evaporazione del solvente, non allontanato del tutto in fase di essiccazione.

Si evidenzia un solo step di perdita di peso a circa 350 °C. Il residuo in massa è di circa il 17%.



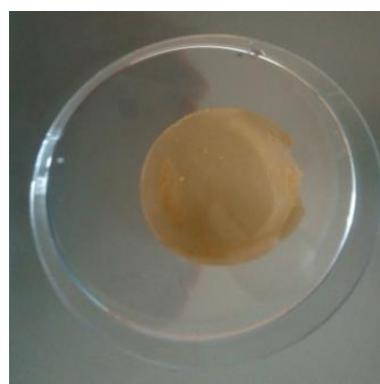
**Figura 3.14:** TGA - velocità di degradazione del campione F10 preparato con scambio di solvente

In figura 3.14 si evidenzia che la degradazione della cellulosa pura può considerarsi monomodale, con un massimo a circa 350 °C.

Il campione F10 ottenuto per scambio di solvente è analizzato anche attraverso analisi DMTA. Il modulo conservativo risulta essere costante lungo l'intero range di analisi, mostrando quindi che nessuna transizione rilevante avviene nel campione, ed è dell'ordine di  $10^9$  Pa.

### *3.3 Preparazione e caratterizzazione di composito tramite impregnazione di film cellulosico con resina*

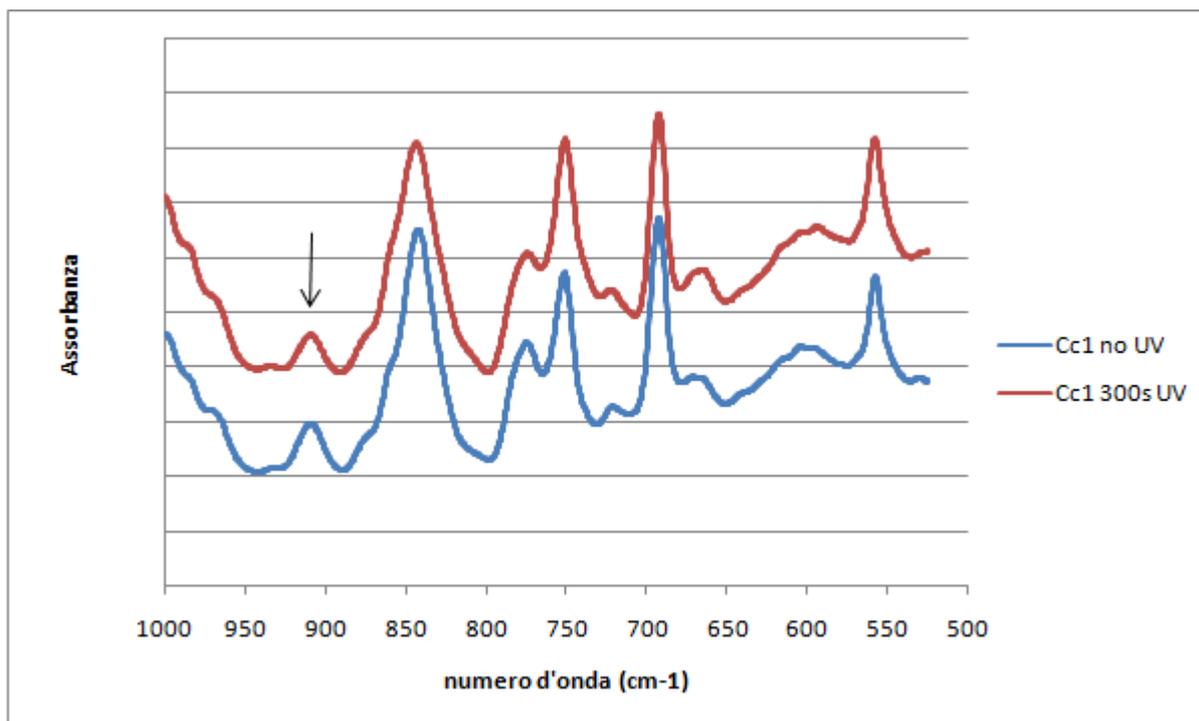
I film compositi ottenuti hanno una massa finale di circa 0,25 g ed una composizione pari a circa 22% in peso di MFC, 61% in peso di resina e 17% in peso di fotoiniziatore; un esempio di campione prima dell'esposizione e di un altro campione in seguito ad esposizione a 100 mW/cm<sup>2</sup> per 255 secondi per lato sono mostrati nelle figure 3.15a-b.



**Figura 3.15a:** Composito non polimerizzato (Cc2)      **Figura 3.15b :** Composito polimerizzato (Cc2)

Si nota che i compositi presentano un aspetto trasparente ed una colorazione inizialmente chiara (vedere figura 3.15a), la quale diventa scura, a causa della resina che polimerizza, in seguito all'esposizione alla radiazione UV (vedere figura 3.15b).

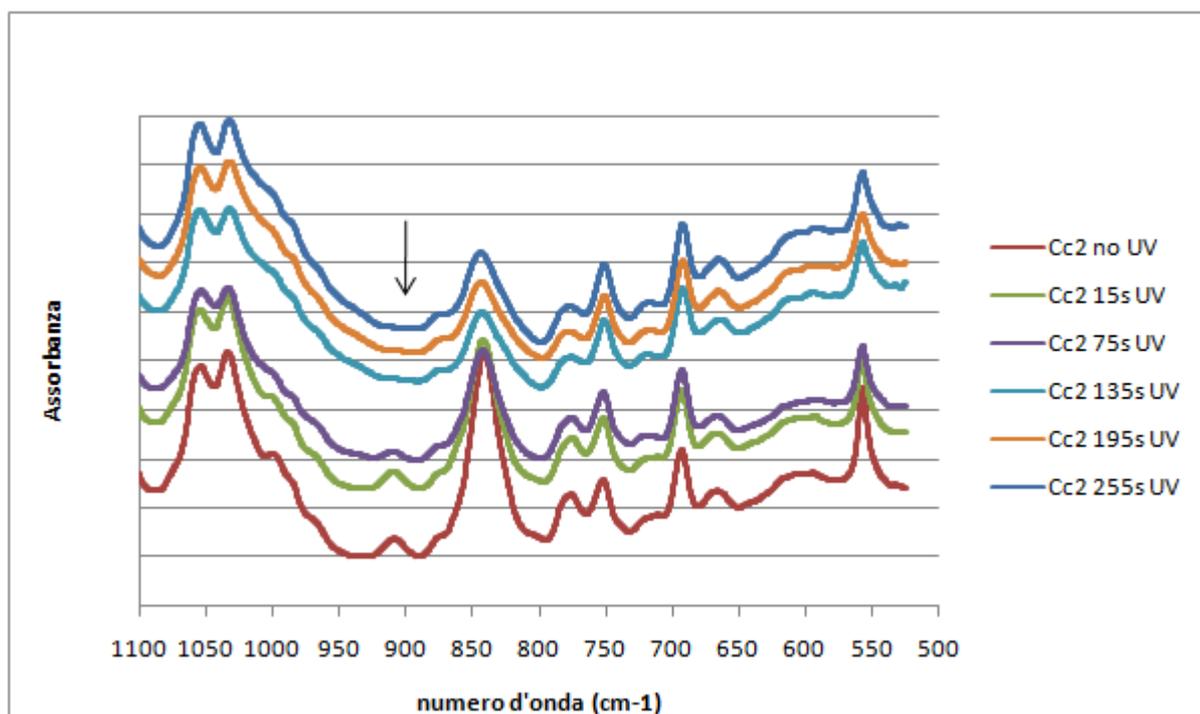
Lo spettro ATR-FTIR del materiale Cc1 (22% in peso di MFC, 74% in peso di resina e 4% in peso di fotoiniziatore) è mostrato in fig. 3.16. Il picco di riferimento utilizzato per la normalizzazione è a 1580 cm<sup>-1</sup>, relativo ai legami C=C dell'anello aromatico della resina <sup>[61]</sup>.



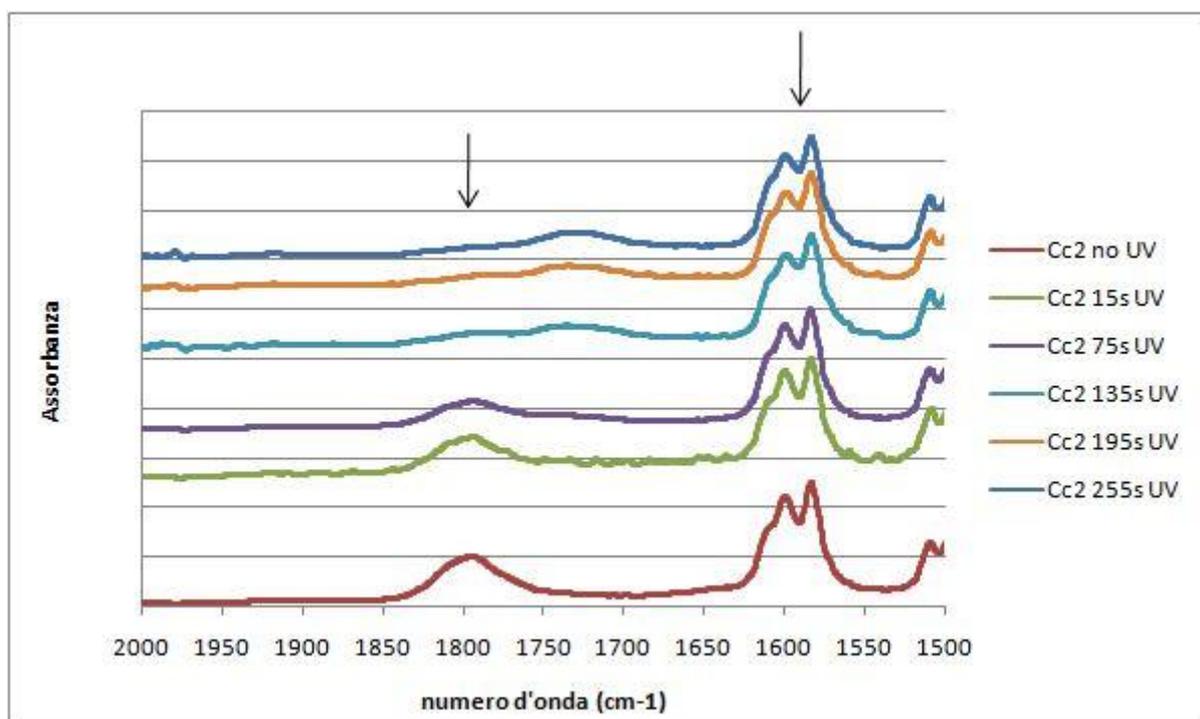
**Figura 3.16:** Spettro FTIR di Cc1 prima e dopo esposizione ad una luce UV con intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup> per 300 s per ogni lato del campione. Il picco a 910 cm<sup>-1</sup> è indicato con una freccia.

E' possibile notare come nel campione Cc1 un'esposizione a 100 mW/cm<sup>2</sup> per 300 secondi per ogni lato del campione non comporti un abbassamento rilevante del picco a 910 cm<sup>-1</sup>, sinonimo del fatto che la reazione risulta molto lenta, nel caso di presenza delle microfibrille.

Poiché la reazione di polimerizzazione della resina nel composito Cc1 non si completa in un tempo di 300 secondi ad un'intensità elevata (100 mW/cm<sup>2</sup>), è stato preparato un campione, Cc2 (22% in peso di MFC, 61% in peso di resina e 17% in peso di fotoiniziatore), con una concentrazione maggiore di fotoiniziatore. L'analisi FTIR su quest'ultimo campione è mostrata nelle figure 3.17a e 3.17b. Il picco di riferimento utilizzato per la normalizzazione è a 1580 cm<sup>-1</sup>, relativo ai legami C=C dell'anello aromatico della resina <sup>[61]</sup>. Ciascun lato del campione viene esposto ad un'intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup>.



**Figura 3.17a:** Spettro FTIR di Cc2 prima e dopo esposizione ad una luce UV con intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup> per ogni lato del campione per 15 s, 75 s, 135 s, 195 s e 255 s. Il picco a 910 cm<sup>-1</sup> è indicato con una freccia.



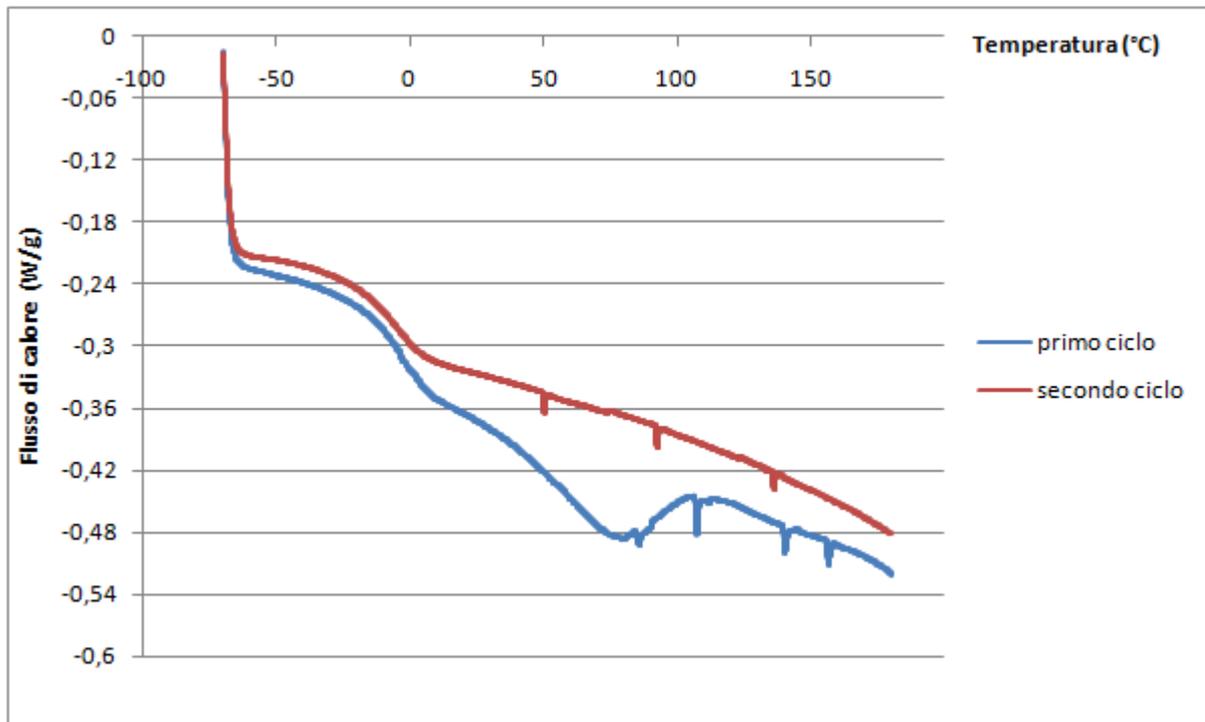
**Figura 3.17b:** Spettro FTIR di Cc2 prima e dopo esposizione ad una luce UV con intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup> per ogni lato del campione per 15 s, 75 s, 135 s, 195 s e 255 s. I picchi a 1580 cm<sup>-1</sup> ed a 1800 cm<sup>-1</sup> sono indicati con una freccia.

Si nota che il segnale relativo al picco del gruppo epossido a 910 cm<sup>-1</sup> indicato con una freccia in figura 3.17a si riduce durante il tempo di indagine, fino a scomparire del tutto dopo circa 135 secondi di irraggiamento per lato del campione.

Inoltre sono ben distinguibili alcuni picchi relativi alle microfibrille come per esempio quello nel range tra  $1050\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  (fig. 3.17a) ed anche i picchi relativi alla resina come quello a  $1580\text{ cm}^{-1}$  (fig. 3.17b).

Il picco intorno a  $1800\text{ cm}^{-1}$  che diminuisce in fig. 3.17b è relativo al carbonato di propilene, solvente del fotoiniziatore, come viene mostrato in appendice A1 in figura A.1.

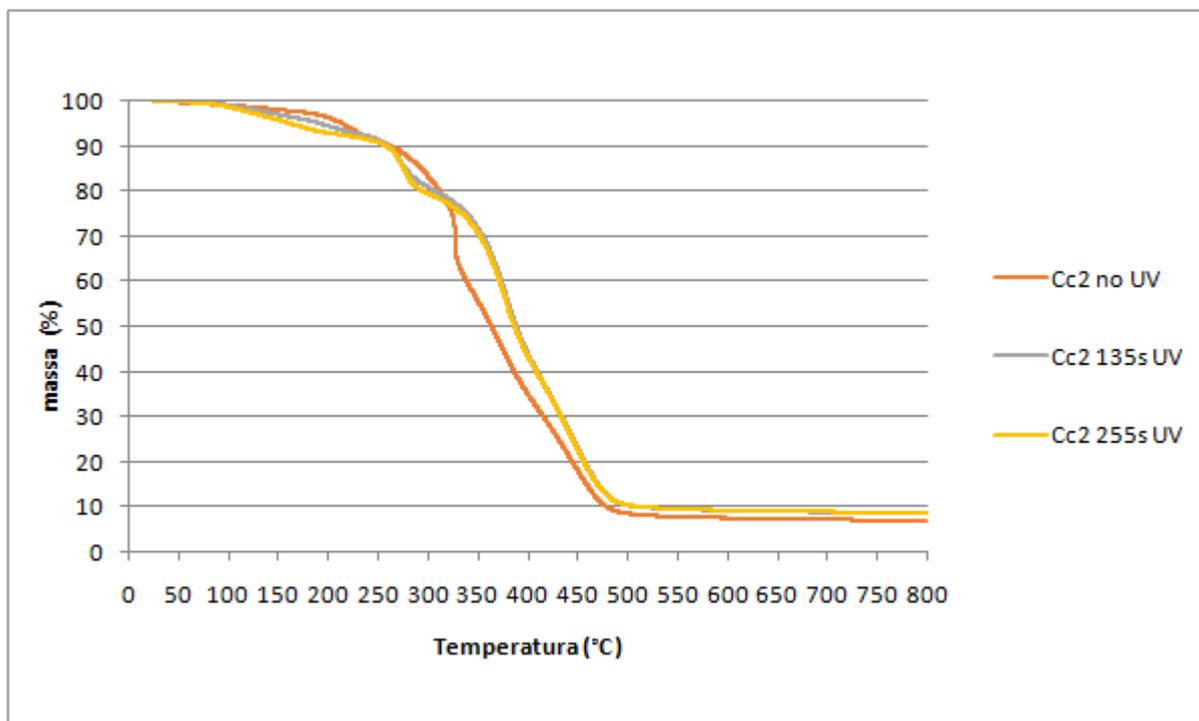
Un'analisi DSC del composito Cc2 polimerizzato a  $100\text{ mW/cm}^2$  per 5 minuti per ogni lato è mostrato in fig. 3.18, dove sono riportate le curve di flusso di calore in funzione della temperatura, ottenute in due cicli successivi di riscaldamento.



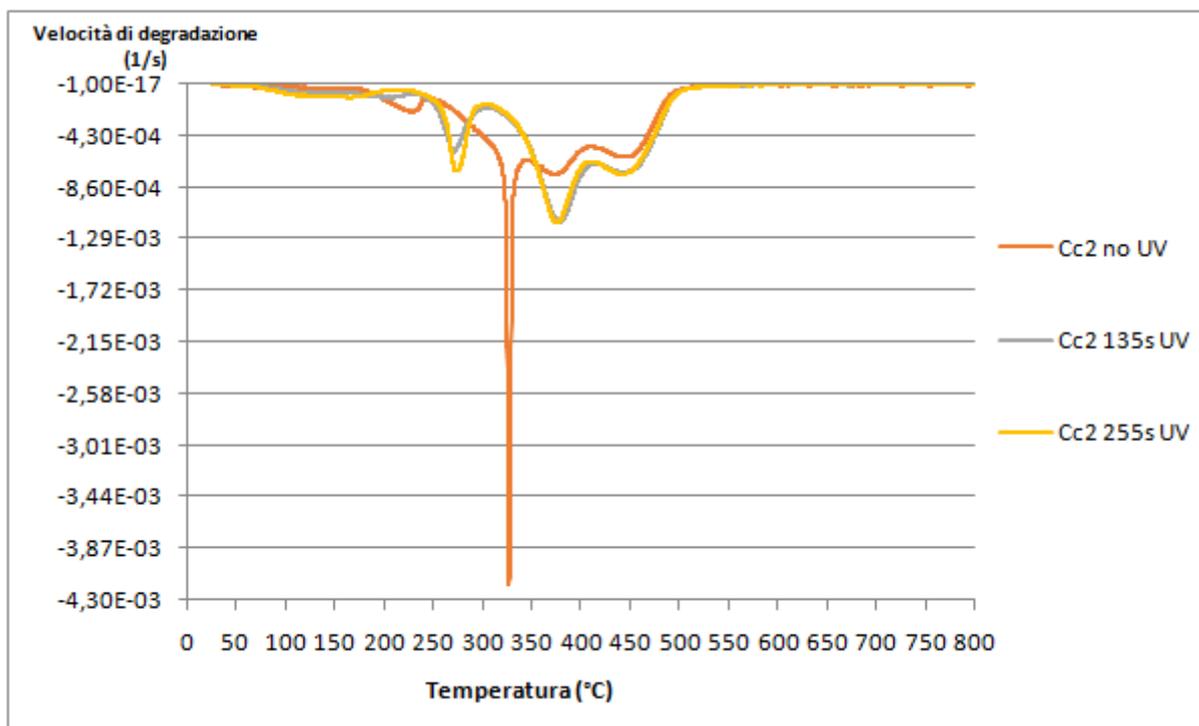
**Figura 3.18:** Termogramma DSC del campione Cc2 dopo esposizione ad una luce UV con intensità di  $100\text{ mW/cm}^2$  per 5 minuti per ogni lato del campione

Il grafico mostra un'inflexione in entrambi i cicli a circa  $-3\text{ °C}$ , attribuita alla  $T_g$ , che risulta superiore rispetto alla temperatura di  $-49\text{ °C}$ , risultante dall'analisi DSC della sola resina trovata in letteratura <sup>[62]</sup>. Un picco endotermico nel primo ciclo, intorno a  $75\text{ °C}$  può essere attribuito all'evaporazione del solvente rimasto nel campione, dal momento che tale picco non è presente nel secondo ciclo.

Nelle figure 3.19 e 3.20 sono rappresentate la perdita di peso e la velocità di degradazione, ottenuta come derivata prima della curva termogravimetrica, del composito Cc2 non esposto a radiazione UV ed esposto ad un'intensità UV di  $100\text{ mW/cm}^2$  per ogni lato del campione per 135 s e per 255 s.



**Figura 3.19:** TGA - variazione in peso del composito Cc2 prima e dopo esposizione ad una luce UV con intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup> per 135 s e 255 s per ogni lato del campione



**Figura 3.20:** TGA - velocità di degradazione del composito Cc2 prima e dopo esposizione ad una luce UV con intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup> per 135 s e 255 s per ogni lato del campione

Le curve relative a Cc2 (fig. 3.19 e fig. 3.20), per il quale viene anche valutata la temperatura di onset della degradazione ( $T_0$ : temperatura alla quale il campione inizia a perdere peso), mostrata in Tabella 3.3, rappresentano il seguente risultato: l'esposizione alla radiazione ultravioletta permette di ottenere una maggiore percentuale di residuo e una maggiore  $T_0$ ,

seppur la differenza tra il composito sottoposto ad irraggiamento UV per 135 secondi per lato e quello sottoposto alla stessa radiazione per 255 secondi per lato risulta nulla.

L'andamento della velocità di degradazione del composito è trimodale. In fig. 3.20 i picchi tra 350 °C e 450 °C possono essere attribuiti alla degradazione della resina, come si può vedere in appendice A1 in figura A.5.

Nel composito non irradiato ci sono due picchi distinti, uno verso 230 °C che corrisponde probabilmente al fotoiniziatore, ed uno a circa 330 °C che corrisponde alla cellulosa. Inoltre sovrapposto al picco della cellulosa c'è un largo picco che inizia verso i 250 °C ed ha il suo massimo a circa 370 °C che corrisponde alla resina, come il successivo a temperatura più alta, si veda la fig. 3.14 e la figura A.5 in appendice A1.

Nei compositi irradiati il picco a 230 °C non c'è. Il picco della cellulosa si sposta a 280 °C e quello della resina ha un onset a temperatura più alta e diventa più intenso e più stretto, mentre il massimo resta a 370 °C circa.

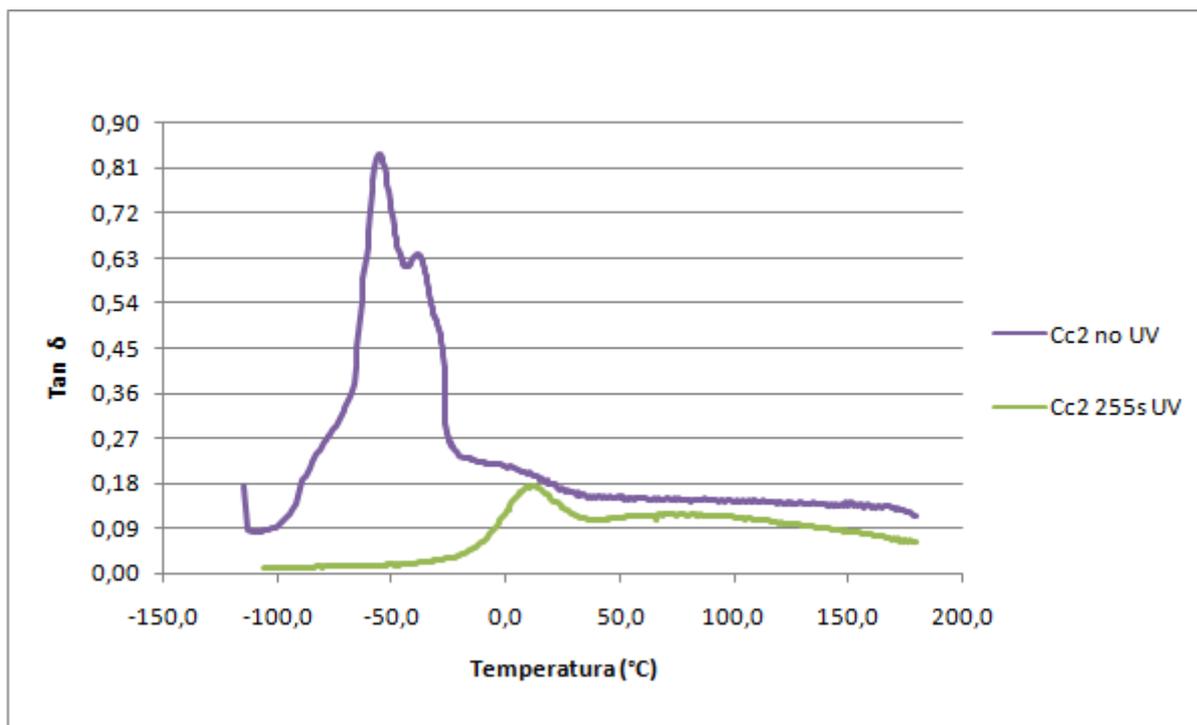
Il residuo dei compositi irradiati è più elevato rispetto al residuo del composito non irradiato perché la resina polimerizzata ha un residuo più alto di quello della resina non polimerizzata.

I risultati ottenuti per il campione Cc2 sono riassunti in tabella 3.3.

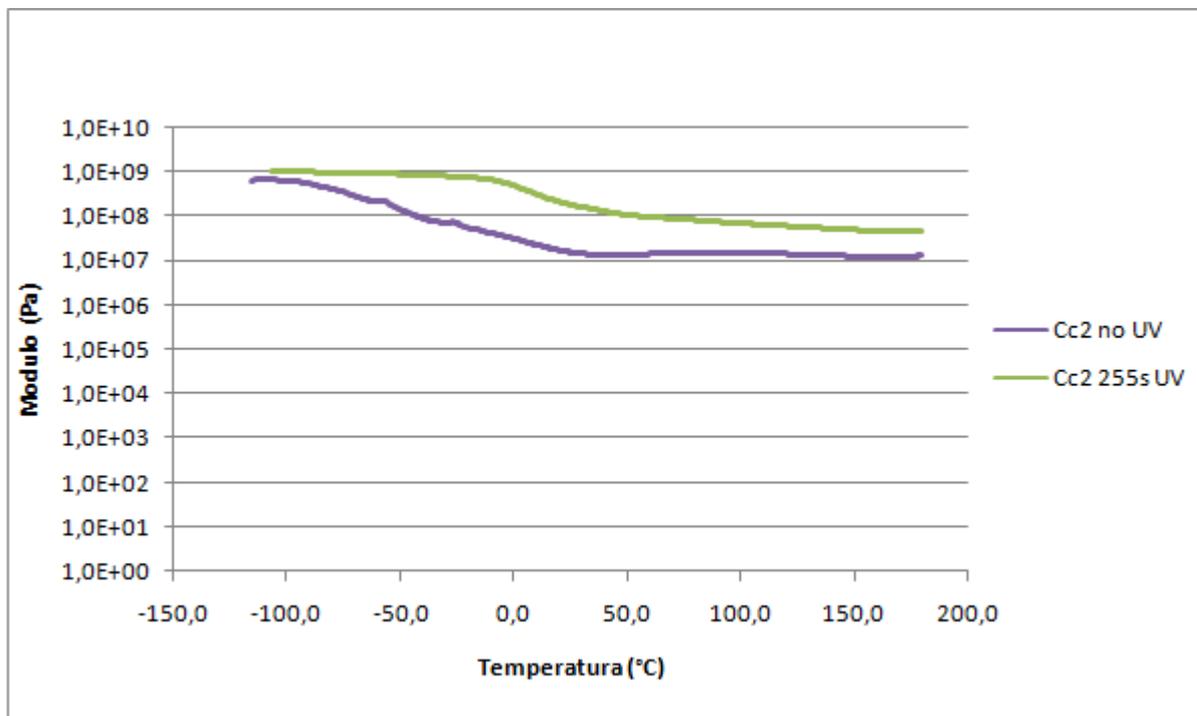
**Tabella 3.3:** Risultati TGA

<b>Campione</b>	<b>T onset (°C)</b>	<b>Residuo in massa (%)</b>
Cc2 no UV	110	6,7
Cc2 135s UV	105	8,5
Cc2 255s UV	95	8,5

Nelle figure 3.21 e 3.22 è mostrata la prova di DMTA del campione Cc2, non irradiato ed irradiato per ciascun lato del campione a 100 mW/cm<sup>2</sup> per 255 secondi.



**Figura 3.21:** Andamento della  $\tan \delta$  di Cc2 prima e dopo esposizione ad una luce UV con intensità di  $100 \text{ mW/cm}^2$  per 255 s per ogni lato del campione



**Figura 3.22:** Andamento modulo conservativo di Cc2 prima e dopo esposizione ad una luce UV con intensità di  $100 \text{ mW/cm}^2$  per 255 s per ogni lato del campione

Dall'analisi dei risultati derivanti da DMTA, la  $T_g$ , valutata in corrispondenza del massimo del picco di  $\tan \delta$  di Cc2 non polimerizzato risulta essere di circa  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$ , mentre, come si ci attende, la reazione di polimerizzazione trasla la  $T_g$  verso temperature più alte; il campione

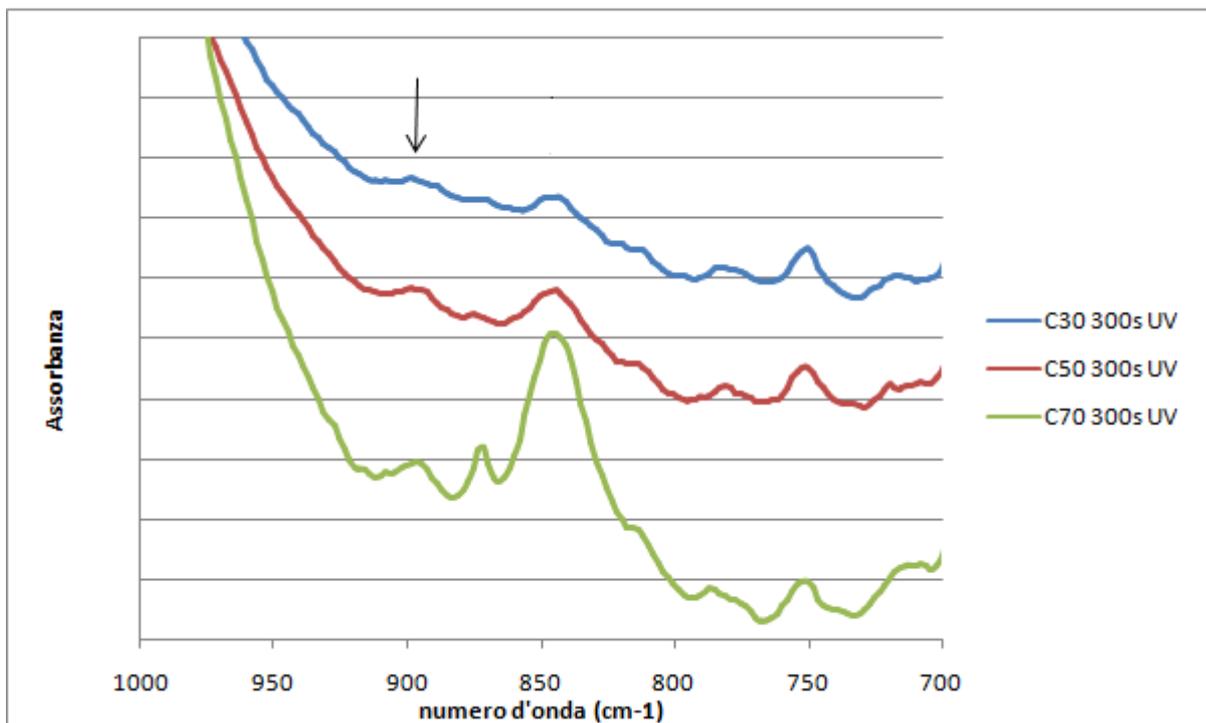
polimerizzato, infatti, possiede una Tg di circa 10 °C dopo esposizione a radiazione UV per 255 secondi per lato.

Inoltre è possibile notare in figura 3.21 che, la  $\tan \delta$  diminuisce all'aumentare del tempo di irraggiamento: questo andamento è riconducibile al fatto che aumentando il tempo di esposizione, aumenta la reticolazione.

In figura 3.22 il valore di partenza (plateau vetroso) del modulo conservativo risulta essere dell'ordine di  $10^9$  Pa, valore ragionevole per uno stato vetroso. Nello stato gommoso il campione non irraggiato mostra un modulo inferiore a quello del campione polimerizzato, poiché la matrice polimerica reticolata ha un modulo più elevato del precursore non reticolato, e questo effetto si riflette sul modulo del composito.

### 3.4 Preparazione e caratterizzazione di composito tramite dispersione di microfibrille di cellulosa in resina

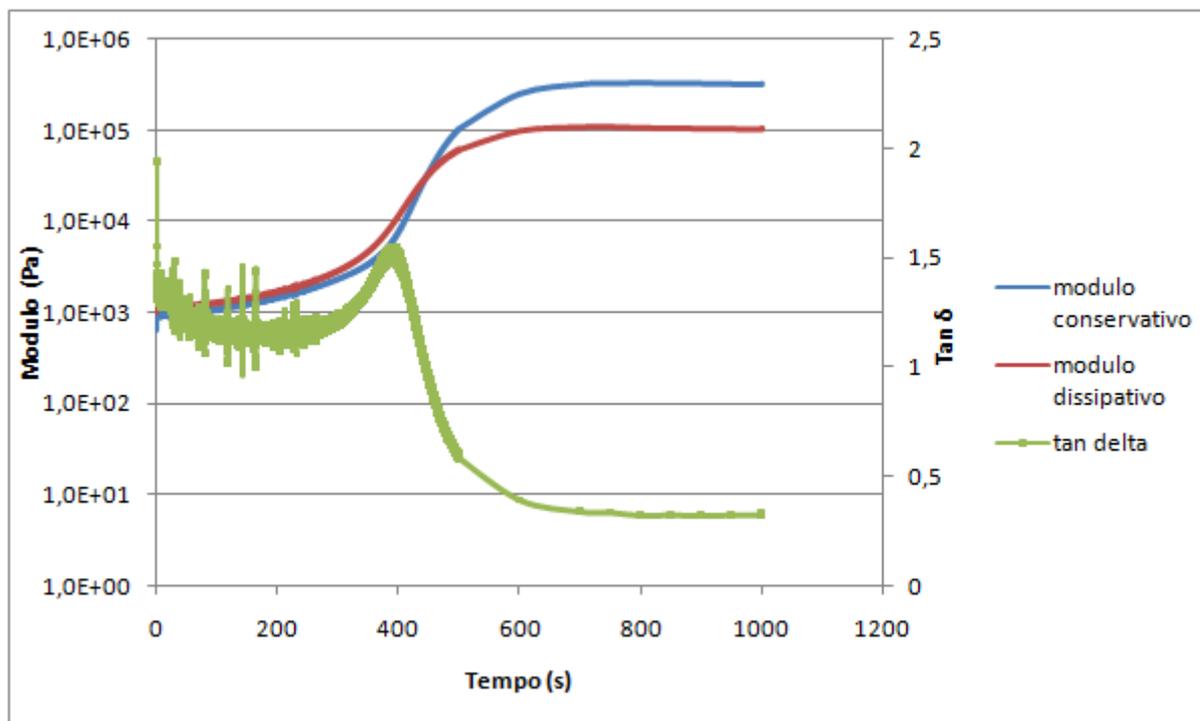
In fig. 3.23 viene analizzato l'effetto sulla conversione del gruppo epossido delle microfibrille nei compositi C30, C50 e C70, ottenuti per dispersione di microfibrille di cellulosa al 30%, al 50% e al 70% in peso in resina, polimerizzati a  $100 \text{ mW/cm}^2$  per 300 secondi per ogni lato del campione. Il picco di riferimento utilizzato è intorno a  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , relativo ai legami C=C dell'anello aromatico della resina <sup>[61]</sup>.



**Figura 3.23:** Spettro FTIR di C30, C50 e C70 dopo esposizione per ogni lato del campione per 300 s ad una luce UV con intensità di  $100 \text{ mW/cm}^2$ . Il picco a  $910 \text{ cm}^{-1}$  è indicato con una freccia.

Si nota che il picco relativo al gruppo epossido a  $910 \text{ cm}^{-1}$  diminuisce maggiormente nel campione a concentrazione minore di microfibrille.

In figura 3.24 è mostrato l'andamento della prova fotoreologica del campione C1, irraggiato ad un'intensità di  $100 \text{ mW/cm}^2$ .



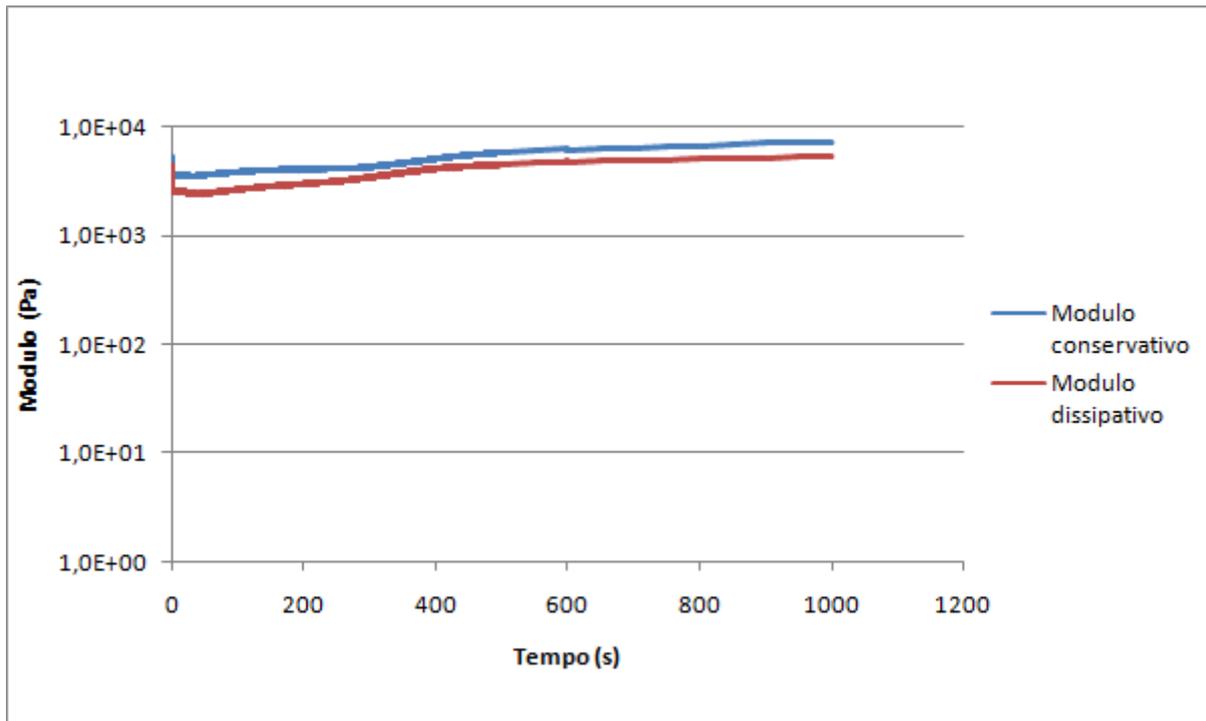
**Figura 3.24:** Moduli e  $\tan \delta$  del campione C1, ottenuto tramite dispersione di microfibrille in resina, derivanti da analisi fotoreologica ad un'intensità di  $100 \text{ mW/cm}^2$

Il punto di gel è intorno a 420 s, quindi ad un tempo superiore rispetto a quello ottenuto per il sistema senza microfibrille (cfr. par. 3.1).

Si può ipotizzare che le microfibrille partecipino alla reazione di polimerizzazione della resina come agente di trasferimento di catena <sup>[67]</sup>, che comporta la formazione di un materiale meno rigido, se si confrontano i moduli risultanti dalla prova sul campione C1 con quelli del campione RP, in par. 3.1.

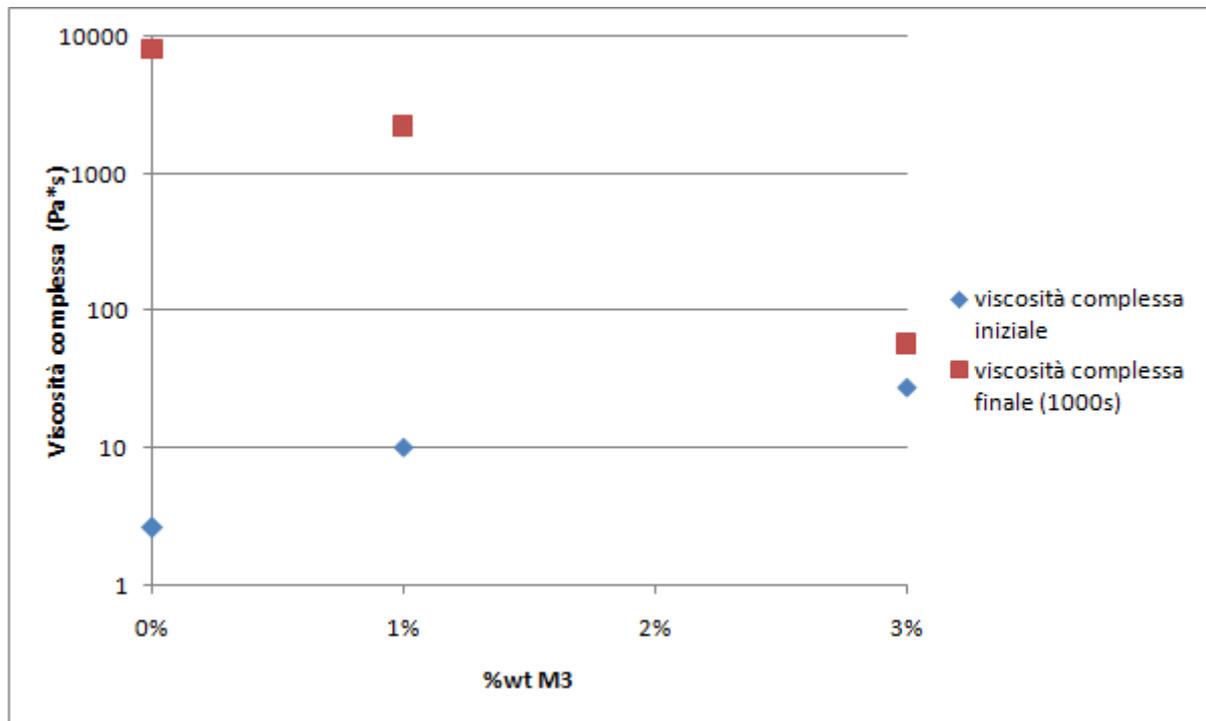
Non si verifica il fenomeno della vitrificazione (temperatura di transizione vetrosa pari alla temperatura di polimerizzazione), che sarebbe rappresentato da un secondo picco della curva di  $\tan \delta$ , dopo la gelificazione <sup>[68]</sup>.

In figura 3.25 è mostrata l'analisi fotoreologica di C3. In questo caso non si verifica alcuna gelificazione poiché il modulo conservativo è già maggiore del modulo dissipativo all'inizio dell'esperimento. Si è quindi formato un gel fisico, ovvero con bassa densità di reticolazione, prima della polimerizzazione, il quale inibisce la reazione e quindi l'aumento di viscosità che dovrebbe avere il campione polimerizzato.



**Figura 3.25:** Moduli per il campione C3, ottenuto tramite dispersione di microfibrille in resina, derivanti da analisi fotoreologica ad un'intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup>

Di seguito (fig. 3.26) viene riassunta in un grafico la variazione della viscosità complessa al variare della percentuale di microfibrille presenti nel composito, derivanti da analisi fotoreologiche nei paragrafi 3.1 e 3.4.



**Figura 3.26:** Viscosità complesse derivanti da analisi fotoreologica ad un'intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup> sui campioni RP (par. 3.1) e sui campioni C1 e C3 (par. 3.4)

Si vede che all'aumentare della quantità di microfibrille si ottiene un aumento della viscosità iniziale del campione. L'aumento della viscosità del campione RP (0% in peso di MFC) con l'irraggiamento è considerevole, infatti la viscosità complessa passa da 2,6 Pa·s a 7979,7 Pa·s, con un incremento relativo di 3 ordini di grandezza; per il campione C1 (1% in peso di MFC) la viscosità complessa passa da 10,1 Pa·s a 2219,7 Pa·s, con un incremento relativo di due ordini di grandezze, mentre per il campione C3 (3% in peso di MFC) la viscosità complessa iniziale è di 27,5 Pa·s e quella finale è incrementata dell'88% rispetto a quella iniziale, e risulta quindi di 57,2 Pa·s.

Per riassumere, i valori numerici dei tempi di gelificazione e delle viscosità iniziali e finali sono riportati rispettivamente in Tabella 3.4. Si evidenzia che il campione C3 è un gel fisico prima dell'irraggiamento, quindi non si verifica alcuna gelificazione.

**Tabella 3.4:** Tempi di gelificazione e viscosità complesse iniziali e finali

Composizione	Tempo di gelificazione (s)	Viscosità complessa iniziale (Pa·s)	Viscosità complessa finale (1000 s) (Pa·s)
RP (0%wt MFC)	304	2,6	7979,7
C1 (1%wt MFC)	423	10,1	2219,7
C3 (3%wt MFC)	-	27,5	57,2



## 4. Conclusioni

In questo lavoro di tesi viene studiata la preparazione di materiali compositi interamente ottenuti da materie prime derivate da biomasse, ed utilizzabili nel settore degli imballaggi.

A questo scopo sono stati utilizzati una resina epossidica commerciale, derivata da scarti di lavorazione degli anacardi, e delle microfibrille di cellulosa (MFC).

Si è inizialmente studiata la cinetica di reticolazione fotoindotta della resina in presenza di un fotoiniziatore cationico, dimostrando che una concentrazione del 22% di fotoiniziatore garantisce una totale conversione dei gruppi epossido in pochi minuti.

Sono stati poi preparati compositi sia attraverso impregnazione di film cellulosici dopo scambio di solvente, sia per dispersione delle microfibrille nella resina.

Lo studio della cinetica di reticolazione, attraverso analisi FTIR, del composito preparato mediante impregnazione del film cellulosico mostra come un'elevata concentrazione di fotoiniziatore sia necessaria per ottenere una completa conversione del gruppo epossido nel materiale composito in tempi ragionevoli, utilizzando una luce ultravioletta con un'intensità di  $100 \text{ mW/cm}^2$ . L'analisi dinamomeccanica (DMTA) sul composito reticolato evidenzia una temperatura di transizione vetrosa, presa in corrispondenza del picco di  $\tan \delta$ , ad una temperatura di circa  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , e l'analisi termogravimetrica (TGA) mostra una degradazione trimodale con un massimo di velocità degradazione a  $375 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La caratterizzazione dei compositi preparati per dispersione delle microfibrille è finalizzata allo studio dell'influenza della quantità di MFC nel composito sulla polimerizzazione e sul comportamento reologico durante la polimerizzazione, ed in particolare sul processo di gelificazione. Si dimostra che una concentrazione del 3% in peso di MFC è sufficiente a creare un gel fisico prima della polimerizzazione, ma inibisce la polimerizzazione e quindi l'aumento della viscosità; un'elevata quantità di MFC (30% in peso o più) non consente di raggiungere una conversione completa, anche dopo un'esposizione relativamente lunga ad una luce UV con intensità di  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

Tuttavia, sebbene sia necessaria una quantità molto importante di fotoiniziatore, la realizzazione di compositi derivanti da fonti naturali con una bassa quantità di MFC si dimostra una possibilità interessante.

Naturalmente la prosecuzione di questo lavoro dovrebbe essere, per i materiali compositi ottenuti, la valutazione delle proprietà di barriera ai gas, che rappresentano l'obiettivo principale del progetto. E' inoltre necessario uno studio più approfondito delle interazioni fra fotoiniziatore e MFC mirato a diminuire la quantità di fotoiniziatore necessaria, iniziando dalla valutazione dell'effetto della variazione dell'intensità della luce e della durata dell'esposizione sulla conversione dell'anello epossidico. Si può inoltre investigare la sostituzione del fotoiniziatore stesso con uno più attivo, tenendo in considerazione che la reattività dipende dal tipo di anione e la scala di reattività segue il seguente andamento:  $\text{SbF}_6^- > \text{AsF}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$  [43]. Inoltre, poiché il fotoiniziatore utilizzato ha il suo picco di assorbimento massimo ad una lunghezza d'onda inferiore a  $300 \text{ nm}$ , potrebbe essere utile aggiungere un fotosensibilizzatore per aumentare la resa quantica e quindi ridurre la quantità di fotoiniziatore nel sistema; il fotosensibilizzatore sposta lo spettro di assorbimento nell'intervallo  $350\text{-}400 \text{ nm}$  in cui la lampada al mercurio ha la massima emissione [63].

Considerando infine che la resina senza filler, anche completamente reticolata, ha una temperatura di transizione vetrosa al di sotto della temperatura ambiente, un'ultima idea di lavoro può essere la copolimerizzazione con altre resine, al fine di adattare la temperatura di

transizione vetrosa alle necessità della specifica applicazione, e lo studio dei materiali ottenuti in questo modo, dal punto di vista meccanico, termico e di barriera.

## 5. Bibliografia e sitografia

- 1 <https://ilfattoalimentare.it/plastica-impatto-rapporto-ciel.html> (ultimo accesso 13 marzo 2020)
- 2 <https://www.greenpeace.org/italy/rapporto/463/microplastica-pesci-invertebrati-tirreno/> (ultimo accesso 13 marzo 2020)
- 3 Minelli, M., Giacinti Baschetti, M., Doghieri, F., Ankerfors, S., Lindström, T., Siró, I., Plackett, D., 2010, Investigation of mass transport properties of microfibrillated cellulose (MFC) films, *Journal of Membrane Science*, 358, 67–75.
- 4 Tokoh, C., Takabe, K., Fujita, M., Saiki, H., 1998, Cellulose synthesised by *Acetobacter xylinum* in the presence of acetyl glucomannan, *Cellulose*, 5, 249-261.
- 5 Dufresne, A., Dupeyre, D., Vignon, M.R., 2000, Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 2080-2092.
- 6 Mansor, A.M., Lim, J.S., Ani, F.N., Hashim, H., Ho, W.S., 2019, Characteristics of Cellulose, Hemicellulose and Lignin of MD2 Pineapple Biomass, *Chemical Engineering Transactions*, 72, 79-84.
- 7 Nakagaito, A.N., Yano, H., 2005, Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure, *Applied Physics A*, 80, 155-159.
- 8 Barnett, J.R., Bonham, V.A., 2004, Cellulose microfibril angle in the cell wall of wood fibres, *Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society*, 79(2), 461-472.
- 9 <https://blog.exilva.com/what-is-microfibrillated-cellulose-mfc> (ultimo accesso 13 marzo 2020)
- 10 Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A., 2011, Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 5438–5466.
- 11 <https://blog.exilva.com/microfibrillated-cellulose-or-nanocellulose> (ultimo accesso 13 marzo 2020)
- 12 <https://weidmannfibertechnology.com/what-is-mfc/> (ultimo accesso 13 marzo 2020)
- 13 Chinga-Carrasco, G., 2011, Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view, *Nanoscale Research Letters*, 6:417, 1-7.
- 14 Andresen, M., Johansson, L.S., Tanem, B.S., Stenius, P., 2006, Properties and characterisation of hydrophobised microfibrillated cellulose, *Cellulose*, 13, 665-677.

- 15 Taniguchi, T., Okamura, K., 1998, New films produced from microfibrillated natural fibres, *Polymer International*, 47(3), 291-294.
- 16 Chakraborty, A., Sain, M., Kortschot, M., 2005, Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing, *Holzforschung*, 59, 102-107.
- 17 Cheng, Q., Wang, S., Han, Q., 2010, Novel Process for Isolating Fibrils from Cellulose Fibers by High-Intensity Ultrasonication. II. Fibril Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 2756–2762.
- 18 Wang, S., Cheng, Q., 2009, A Novel Process to Isolate Fibrils from Cellulose Fibers by High-Intensity Ultrasonication, Part 1: Process Optimization, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 1270–1275.
- 19 Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O., Lindstrom, T., 2007, Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenisation for nanoscale cellulose fibrils and strong gels, *Biomacromolecules*, 8, 1934-1941.
- 20 Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A., 2007, Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose, *Biomacromolecules*, 8, 2485-2491.
- 21 <https://www.birmingham.ac.uk/documents/college-eps/chemical/eng-d/projects/abstracts/engd-pinkney.pdf> (ultimo accesso 13 marzo 2020)
- 22 <https://docplayer.net/21083441-Exilva-natural-performance-enhancer-in-paints-and-cosmetics.html> (ultimo accesso 13 marzo 2020)
- 23 Hubbe, M.A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L., Rojas, O.J., 2017, Nanocellulose in Thin Films, Coatings, and Piles for Packaging Applications: A Review, *BioResources*, 12(1), 2143–2233.
- 24 Syverud, K., Stenius, P., 2009, Strength and barrier properties of MFC films, *Cellulose*, 16, 75-85.
- 25 Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J., 2010, Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications, *Chemical Reviews*, 110(6), 3479-3500.
- 26 Dufresne, A., Belgacem, N.M., 2013, Cellulose-reinforced composites: from micro-to nanoscale, *Polimeros*, 23, 3, 277-286.
- 27 Kumar, P.P., Paramashivappa, R., Vithayathil, P.J., Rao, P.V.S., Rao, A.S., 2002, Process for isolation of cardanol from technical cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 4705–4708.
- 28 Jaillet, F., Darroman, E., Boutevin, B., Caillol, S., 2016, A chemical platform approach on cardanol oil: from the synthesis of building blocks to polymer synthesis, *Oilseeds & fats Crops and Lipids*, 23, 5.

- 29 Faye, I., Besse, V., David, G., Caillol, S., 2017, Sustainable cardanol-based ionic surfactants, *Green Materials*, 5(3), 144–152.
- 30 Jaillet, F., Darroman, E., Ratsimihety, A., Auvergne, R., Boutevin, B., Caillol, S., 2014, New biobased epoxy materials from cardanol, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116, 63-73.
- 31 Mele, G., Vasapollo, G., 2008, Fine chemicals and new hybrid materials from cardanol, *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 5, 3, 243–253.
- 32 Bloise, E., Carbone, L., Colafemmina, G., D'Accolti, L., Mazzetto, S.E., Vasapollo, G., Mele, G., 2012, First Example of a Lipophilic Porphyrin-Cardanol Hybrid Embedded in a Cardanol-Based Micellar Nanodispersion, *Molecules*, 17, 12252-12261.
- 33 Rodrigues, F.H.A., Feitosa, J.P.A., Ricardo, N.M.P.S., de França, F.C.F., Carioca, J.O.B., 2006, Antioxidant activity of cashew nut shell liquid (CNSL) derivatives on the thermal oxidation of synthetic *cis*-1,4-polyisoprene, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, 2, 265-271.
- 34 Voirin, C., Caillol, S., Sadavarte, N.V., Tawade, B.V., Boutevin, B., Wadgaonkar, P.P., 2014, Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives, *Polymer Chemistry*, 5, 3142-3162.
- 35 Puchot, L., 2016, Cardanol: a bio-based building block for new sustainable and functional materials, *Polymers*, Tesi di dottorato Université de Cergy Pontoise.
- 36 Caillol, S., 2018, Cardanol: A promising building block for biobased polymers and additives, *Green and Sustainable Chemistry*, 14, 26–32.
- 37 Ionescu, M., Petrović, Z.S., 2011, Phenolation of vegetable oils, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76(4), 591–606.
- 38 Kanehashi, S., Yokoyama, K., Masuda, R., Kidesaki, T., Nagai, K., Miyakoshi, T., 2013, Preparation and characterization of cardanol-based epoxy resin for coating at room temperature curing, *Journal of Applied Polymer Science*, 130, 2468-2478.
- 39 Kim, Y.H., An, E.S., Park, S.Y., Song, B.K., 2007, Enzymatic epoxidation and polymerization of cardanol obtained from a renewable resource and curing of epoxide-containing polycardanol, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 45, 39-44.
- 40 Lalevée, J., Mokbel, H., Fouassier, J-P., 2015, Recent Developments of Versatile Photoinitiating Systems for Cationic Ring Opening Polymerization Operating at Any Wavelengths and under Low Light Intensity Sources, *Molecules*, 20, 7201-7221.
- 41 Vitale, A., Sangermano, M., Bongiovanni, R., Burtscher, P., Moszner, N., 2014, Visible light curable restorative composites for dental applications based on epoxy monomer, *Materials*, 7, 554–562.
- 42 Bagheri, A., Jin, J., 2019, Photopolymerization in 3D Printing, *ACS Applied Polymer Materials*, 1, 593–611.

- 43 Sangermano, M., 2012, Advances in cationic photopolymerization, *Pure and Applied Chemistry*, 84, 10, 2089–2101.
- 44 Bulut, U., Kolay, M., Tarkuc, S., Toppare, L., 2011, Dibenzophenazine Derivatives as Visible Photosensitizers for Diaryliodonium Salts, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49, 3299–3303.
- 45 Crivello, J.V., 2002, Advances in the design of photoinitiators, photosensitizers and monomers for photoinitiated cationic polymerization, *Designed Monomers and Polymers*, 5:2-3, 141-154.
- 46 Pappas, S.P., 1992, *Radiation Curing: Science and Technology*, Springer Science, Germany.
- 47 Crivello, J.V., 1999, The discovery and development of onium salt cationic photoinitiators, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37, 4241–4254.
- 48 Michaudel, Q., Kottisch, V., Fors, B.P., 2017, Cationic Polymerization: From Photoinitiation to Photocontrol, *Angewandte Chemie International Edition*, 56, 9670–9679.
- 49 Pignataro, B., 2010, *Ideas in chemistry and molecular sciences: advances in nanotechnology and material*, Wiley-VCH, Germany, 1 edition.
- 50 Klikovits, N., Knaack, P., Bomze, D., Krossing, I., Liska, R., 2017, Novel photoacid generators for cationic photopolymerization, *Polymer Chemistry*, 8, 4414–4421.
- 51 Bulut, U., Crivello, J.V., 2005, Investigation of the Reactivity of Epoxide Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization, *Macromolecules*, 38, 3584-3595.
- 52 Crivello, J.V., Lee, J.L., 1981, Photosensitized Cationic Polymerizations Using Dialkylphenacylsulfonium and Dialkyl(4-hydroxyphenyl)sulfonium Salt Photoinitiators, *Macromolecules*, 14, 5, 1141-1147.
- 53 Li, Z.Q., Li, M., Li, G.L., Chen, Y., Wang X.N., Wang, T., 2009, Naphthoxy Bounded Ferrocenium Salts as Cationic Photoinitiators for Epoxy Photopolymerization, *International Journal of Photoenergy*, 2009(1), 981065.
- 54 Crivello, J.V., Liu, S., 2000, Photoinitiated cationic polymerization of epoxy alcohol monomers, *Polymer Chemistry*, 38, 389–401.
- 55 Crivello, J.V., Reichmamis, E., 2014, Photopolymer materials and processes for advanced technologies, *Chemistry of Materials*, 26, 533–548.
- 56 Pappas, S.P., Pappas, B.C., Gatechair, L.R., Jilek, J.H., 1984, Photoinitiation of cationic polymerization. IV. Direct and sensitized photolysis of aryl iodonium and sulfonium salts, *Polymer Photochemistry*, 5, 1–22.

57 Ortiz, R.A., López, D.P., Cisneros, M.L.G., Valverde, J.C.R., Crivello, J.V., 2005, A kinetic study of the acceleration effect of substituted benzyl alcohols on the cationic photopolymerization rate of epoxidized natural oils, *Polymer*, 46, 1535-1541.

58 Mendes-Felipe, C., Oliveira, J., Etxebarria, I., Vilas-Vilela, J.L., Lanceros-Mendez, S., 2019, State-of-the-Art and Future Challenges of UV Curable Polymer-Based Smart Materials for printing Technologies, *Advanced Materials Technologies*, 4, 3, 1800618.

59 Nowak, D., Ortyl, J., Kamińska-Borek, I., Kukuła, K., Topa, M., Popielarz, R., 2017, Photopolymerization of hybrid monomers Part I: Comparison of the performance of selected photoinitiators in cationic and free-radical polymerization of hybrid monomers, *Polymer testing*, 64, 313-320.

60 <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/CELLULOSE> (ultimo accesso 13 marzo 2020)

61 Theophile, T., 2012, *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*, inTech, Croatia.

62 Dalle Vacche, S., Vitale, A., Bongiovanni, R., 2019, Photocuring of Epoxidized Cardanol for Biobased Composites with Microfibrillated Cellulose, *Molecules*, 24, 3858.

63 Golaz, B., Michaud, V., Leterrier, Y., Månson, J.-A.E., 2012, UV intensity, temperature and dark-curing effects in cationic photo-polymerization of a cycloaliphatic epoxy resin, *Polymer*, 53, 2038-2048.

64 <https://www.cardolite.com/products/epoxy-modifiers/> (ultimo accesso 13 marzo 2020)

65 Winter, H.W., 1987, Can a gel point of a cross-linking polymer be detected by the G'-G'' crossover?, *Polymer engineering and science*, 27, 22, 1698-1702.

66 Łojewska, J., Miśkowiec, P., Łojewski, T., Proniewicz, L.M., 2005, Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach, *Polymer Degradation and Stability*, 88, 512-520.

67 Thakur, V.K., 2015, *Cellulose-Based Graft Copolymers: Structure and Chemistry*, CRC press, USA.

68 Schmidt, L.E., Leterrier, Y., Vesin, J.-M., Wilhelm, M., Månson, J.-A. E., 2005, Photorheology of Fast UV-Curing Multifunctional Acrylates, *Macromolecular Materials and Engineering*, 290, 1115-1124.

69 Logacheva, N.M., Baulin, V.E., Tsivadze A.Y., Pyatova, E.N., Ivanova, I.S., Velikodny, Y.A., Chernyshev, V.V., 2009, supporting info to "Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) and Na(I) complexes of a hybrid ligand 4'-(4''-benzo-15-crown-5)-methoxy-2,2':6',2''-terpyridine", *Dalton Transactions*, 14, 2482- 2489.

70 Brooksby, P.A., Fawcett, W.R., 2006, Infrared (attenuated total reflection) study of propylene carbonate solutions containing lithium and sodium perchlorate, *Spectrochimica Acta Part A*, 64, 372-382.

71 Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Abbasi, M.H., 2008, Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18, 217-221.

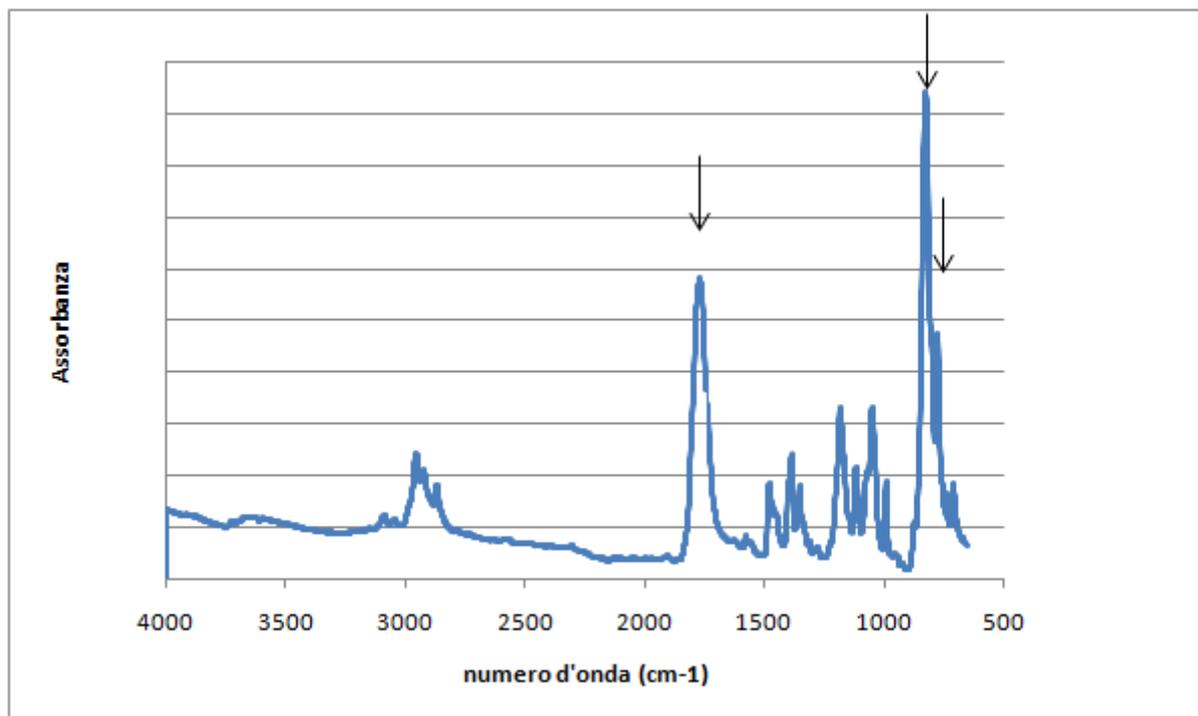
72 Rao, B.S., Palanisamy, A., 2013, Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer system from cardanol: Thermal and viscoelastic properties, *European Polymer Journal*, 49, 2365-2376.

73 Wu, M., Varhegyi, G., Zha, Q., 2009, Kinetics of cellulose pyrolysis after a pressurized heat treatment, *Thermochimica Acta*, 496, 59-65.

74 Milosavljevic, I., Suuberg, E.M., 1995, Cellulose Thermal Decomposition Kinetics: Global Mass Loss Kinetics, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 1081-1091.

## APPENDICE A1: Caratterizzazione del fotoinziatore

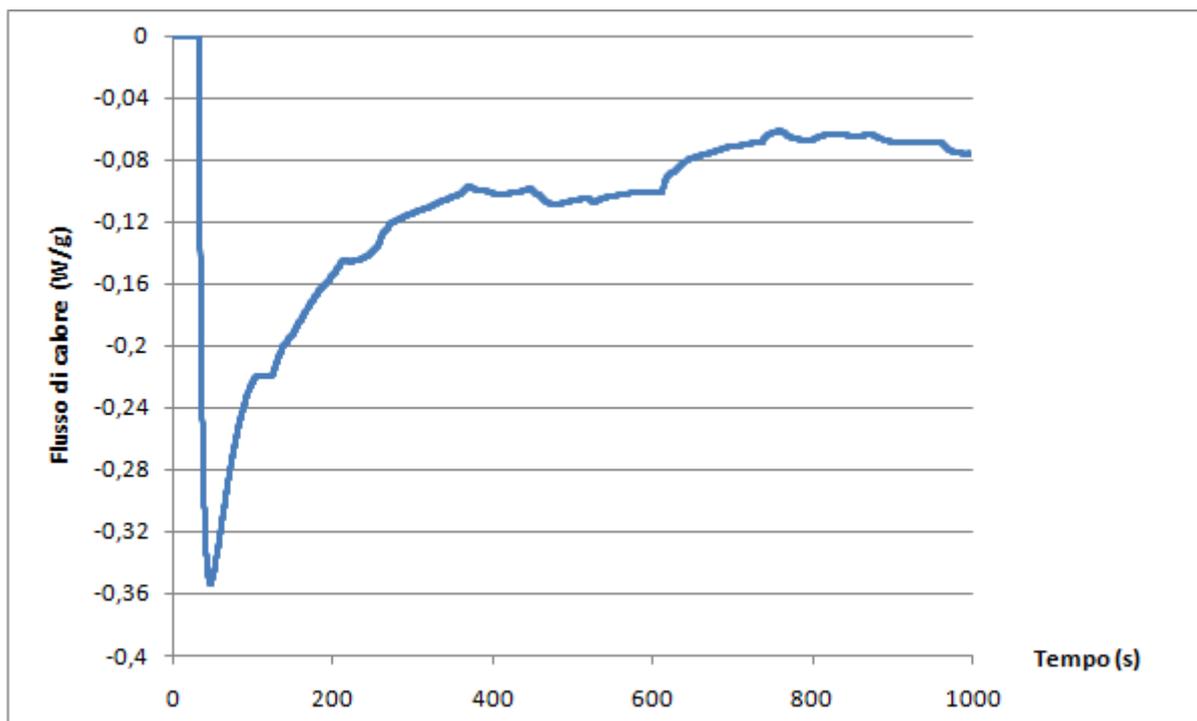
In figura A.1 è mostrato lo spettro FTIR del campione P.



**Figura A.1:** Spettro FTIR del campione P. I picchi a  $779\text{ cm}^{-1}$ , a  $835\text{ cm}^{-1}$  e a  $1774\text{ cm}^{-1}$  sono indicati con una freccia.

Il picco a  $835\text{ cm}^{-1}$  rappresenta lo stretching dell'anione  $\text{PF}_6$  <sup>[69]</sup>, mentre gli altri due picchi sono attribuiti al carbonato di propilene, ed in particolare il picco a  $779\text{ cm}^{-1}$  è il bending fuori dal piano dell'anello e l'altro a  $1774\text{ cm}^{-1}$  rappresenta lo stretching di  $\text{C}=\text{O}$  <sup>[70]</sup>.

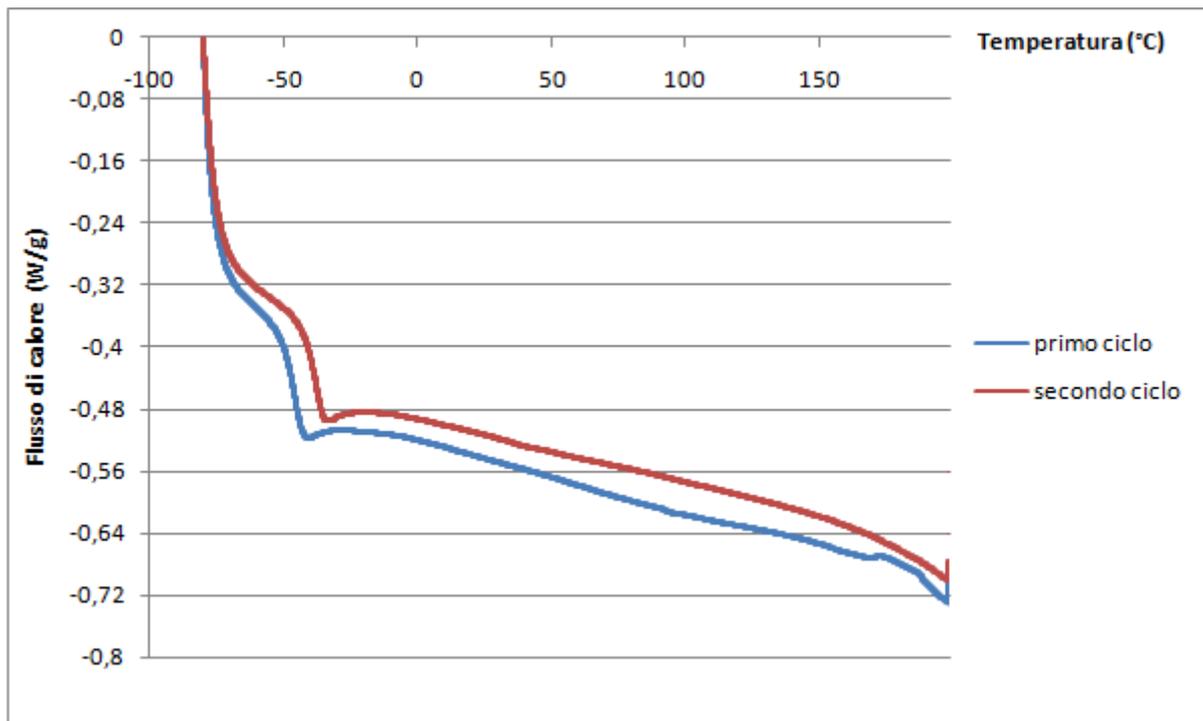
In figura A.2 viene mostrata la curva flusso di calore-tempo, derivante da analisi photoDSC, per il campione P. L'intensità di irraggiamento è di  $100\text{ mW/cm}^2$ .



**Figura A.2:** Flusso di calore in funzione del tempo, derivante da analisi photoDSC ad un'intensità di  $100 \text{ mW/cm}^2$ , per il campione P

Si nota come durante l'esposizione alla luce UV il fotoiniziatore subisca una trasformazione endotermica, la quale può interferire con le risposte dei campioni analizzati con la stessa tecnica (par. 3.1 e Appendice A2).

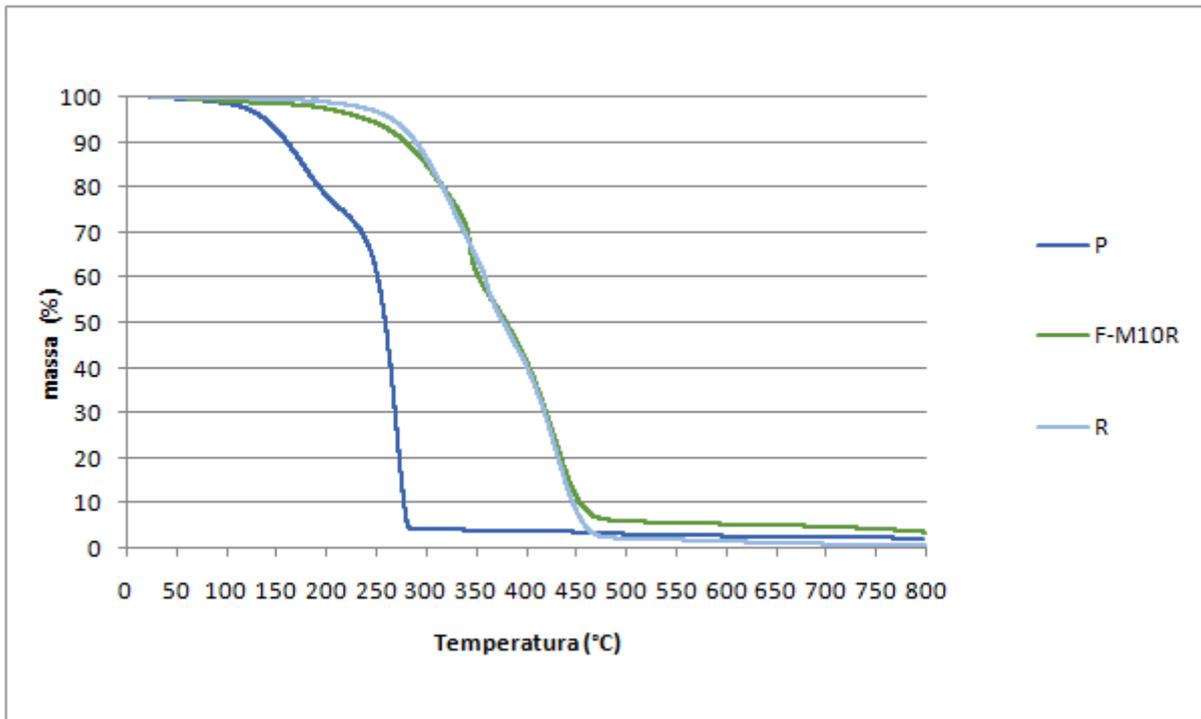
Il termogramma DSC del campione P è mostrato in figura A.3, dove sono riportate le curve di flusso di calore in funzione della temperatura, ottenute in due cicli successivi di riscaldamento.



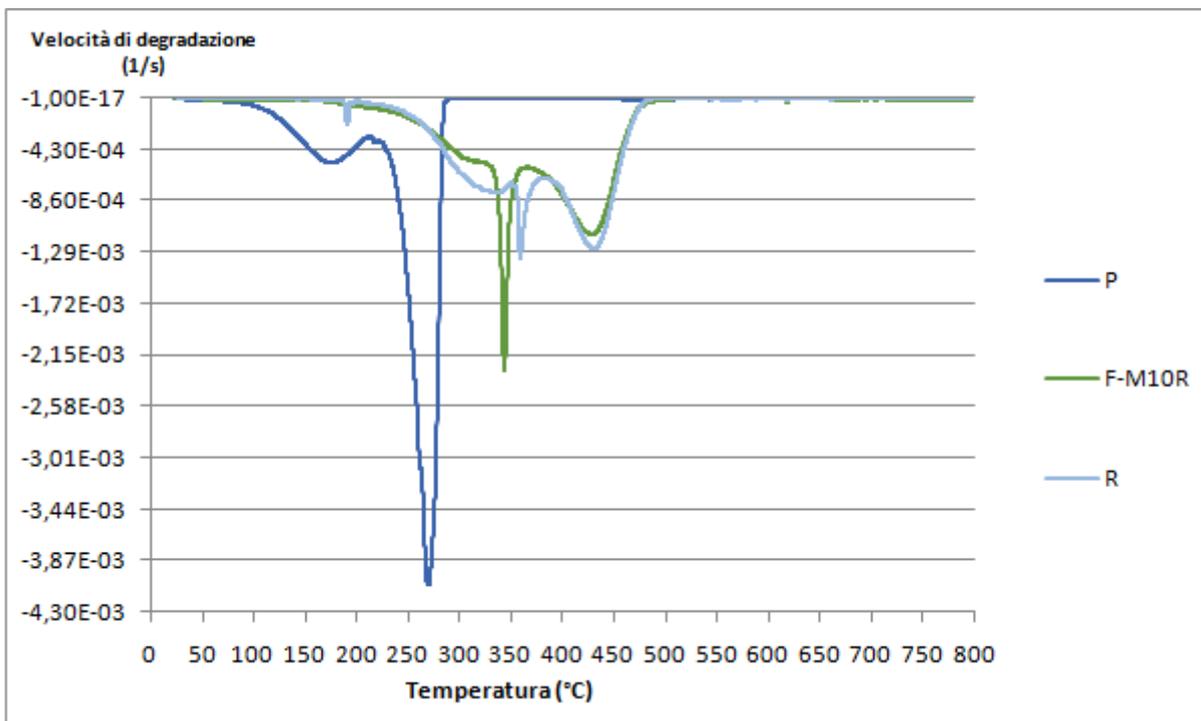
**Figura A.3:** Termogramma DSC del campione P

L'unica transizione rilevante è la transizione vetrosa, che si verifica a circa  $-50\text{ °C}$  durante la prima scansione di riscaldamento, a  $-40\text{ °C}$  durante il secondo ciclo. Questa differenza può essere dovuta alla storia termica del campione.

In figura A.4 è rappresentata la perdita di peso in funzione della temperatura del campione P confrontato con i campioni F-M10R ed R. In figura A.5 è riportata la velocità di degradazione ottenuta come derivata prima della curva termogravimetrica.



**Figura A.4:** TGA - variazione in peso dei campioni P, R, F-10R ottenuto tramite impregnazione del film cellulosico con resina (senza fotoiniziatore)



**Figura A.5:** TGA - velocità di degradazione dei campioni P, R, F-10R ottenuto tramite impregnazione del film cellulosico con resina (senza fotoiniziatore)

La figura A.4 mostra come il campione P sia molto sensibile alle alte temperature, dato che ha un residuo in massa inferiore e si decompone molto rapidamente a temperature più basse in confronto agli altri campioni analizzati nel capitolo "Risultati".

In figura A.5 è possibile notare che il profilo della velocità di degradazione di P è bimodale, nel quale il primo picco può essere attribuito al solvente presente in miscela al fotoiniziatore.

La curva relativa ad F-10R in figura A.5 mostra come tale campione abbia una velocità di degradazione bimodale.

Infine in figura A.5 viene mostrato che il campione R si degradi maggiormente a temperature intermedie al range considerato e con un andamento bimodale. Si ipotizza che il primo picco possa essere attribuito alla degradazione delle catene laterali alifatiche e il secondo picco possa essere collegato alla degradazione degli anelli aromatici.

I valori numerici più rilevanti relativi ai campioni analizzati mediante la tecnica di TGA sono riportati in tabella A.1.

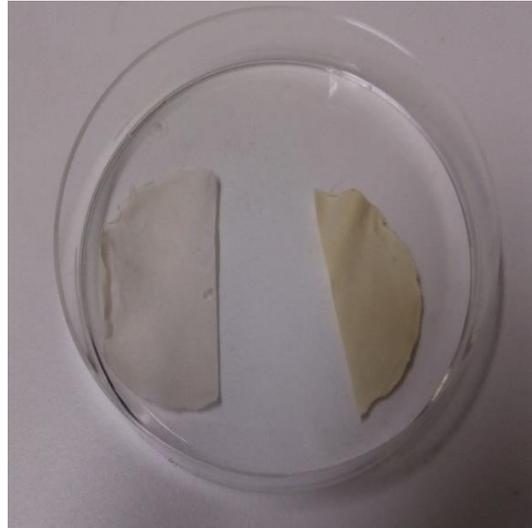
**Tabella A.1:** Risultati TGA

<b>Campione</b>	<b>T onset (°C)</b>	<b>T massima velocità (°C)</b>	<b>Residuo in massa (%)</b>
P	90	270	2
F-M10R	110	344	3,58
R	197	359	0,63



## APPENDICE A2: Preparazione e caratterizzazione del film cellulosico con impregnazione di solo fotoinziatore

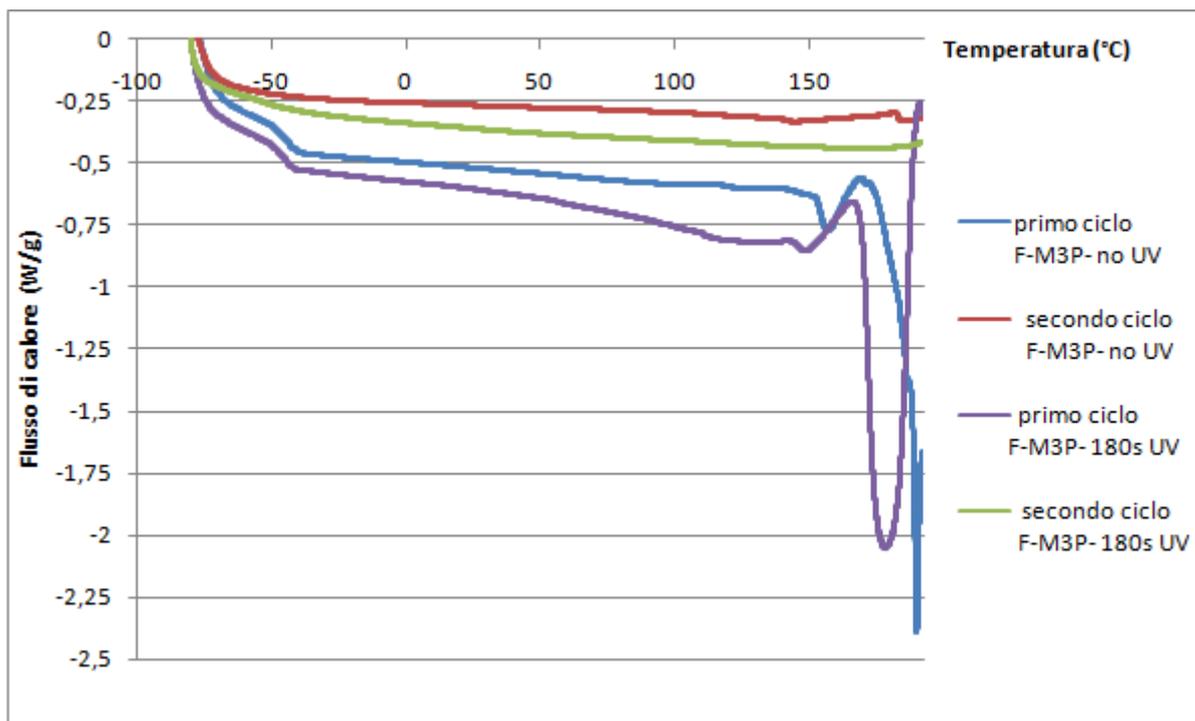
In figura A.6 a sinistra è mostrato il campione F-M3P essiccato, prima dell'irradiazione UV. Il campione a destra è invece stato esposto ad un'intensità di  $70 \text{ mW/cm}^2$  per 180 secondi per ogni lato, dopo essiccazione.



**Figura A.6:** F-M3P prima (sinistra) e F-M3P dopo (destra) irraggiamento con un'intensità di  $70 \text{ mW/cm}^2$  per 180 secondi per ogni lato del campione

Si nota la variazione di colore del campione, che suggerisce l'attivazione del fotoinziatore e una possibile reazione tra MFC e fotoinziatore di cui si parlerà dopo.

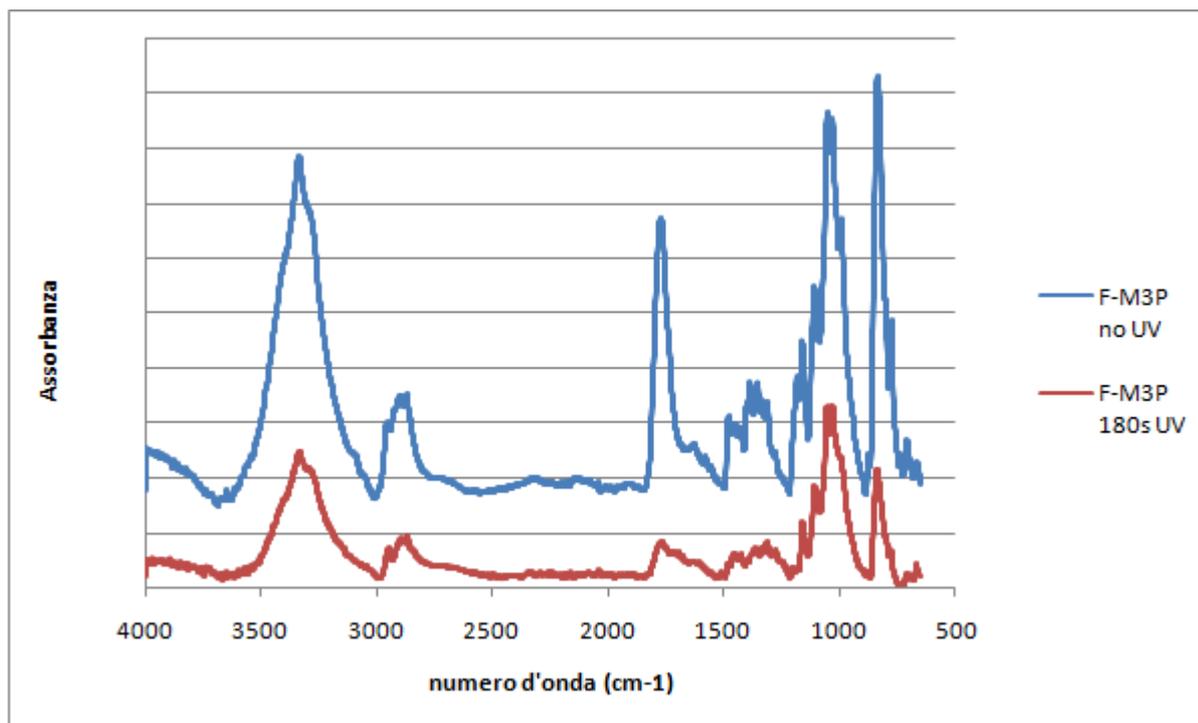
In figura A.7 è riportato il termogramma DSC dei campioni F-M3P non irradiato ed irradiato a  $70 \text{ mW/cm}^2$  per 180 secondi per ogni lato del campione; le curve di flusso di calore in funzione della temperatura sono ottenute in due cicli successivi di riscaldamento.



**Figura A.7:** Termogramma DSC di F-M3P non irradiato ed irradiato con un'intensità di  $70 \text{ mW/cm}^2$  per 180 s per ogni lato del campione

Durante il primo ciclo di riscaldamento, i campioni hanno una risposta simile, indipendentemente dall'essere stati irraggiati: mostrano una temperatura di transizione vetrosa a circa  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ , a causa della presenza del fotoiniziatore (si veda termogramma DSC in appendice A1 in figura A.3), quindi dei netti picchi endotermici sopra  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  attribuiti a decomposizione termica del fotoiniziatore. Queste transizioni non sono più rilevabili durante il secondo ciclo di riscaldamento.

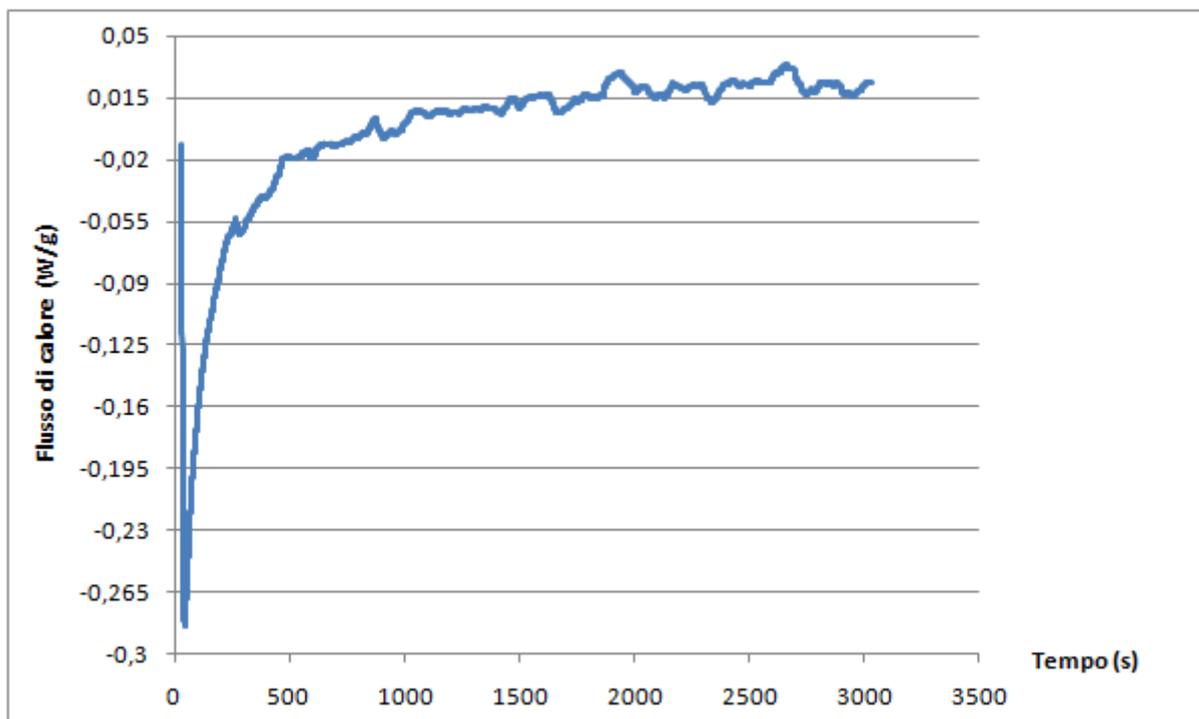
Un confronto tra gli spettri ATR-FTIR dei campioni di F-M3P non irradiato e F-M3P irradiato ( $70 \text{ mW/cm}^2$  per 180 secondi per ogni lato del campione) è mostrato nella figura A.8.



**Figura A.8:** Spettro FTIR di F-M3P prima e dopo esposizione ad una luce UV con intensità di 70 mW/cm<sup>2</sup> per 180 s per ogni lato del campione

L'analisi quantitativa dei segnali degli spettri in fig. A.8 è difficile, dal momento che non è possibile trovare un picco di riferimento che rimanga costante. Tuttavia è evidente la diminuzione dei picchi a 779 cm<sup>-1</sup>, a 835 cm<sup>-1</sup> e a 1774 cm<sup>-1</sup>, dopo irraggiamento: essi sono relativi al fotoiniziatore, come si può vedere nella figura A.1, in appendice A1. Inoltre il segnale del picco a 3334 cm<sup>-1</sup> diminuisce; questo effetto può essere dovuto all'interazione della cellulosa con gli acidi derivati dalla fotolisi.

In figura A.9, è mostrata la curva flusso di calore-tempo di un'analisi photoDSC per il sistema di F-M3P. L'intensità di irraggiamento è di 100 mW/cm<sup>2</sup>.



**Figura A.9:** Flusso di calore in funzione del tempo, derivante da analisi photoDSC ad un'intensità di 100 mW/cm<sup>2</sup>, per il campione F-M3P

La curva mostra un picco endotermico corrispondente alla fotolisi del fotoiniziatore, come si può notare in appendice A1 (fig. A.2).

## APPENDICE A3: Modello Coats-Redfern

Attraverso l'analisi di termogravimetria è possibile ricavare l'energia di attivazione delle reazioni di degradazione dei materiali.

Un metodo che permette la valutazione di tale energia è il metodo di Coats-Redfern il quale, attraverso la linearizzazione mostrata in equazione A.1, consente di ottenere l'energia di attivazione come pendenza della retta <sup>[71]</sup>.

$$\ln \left[ -\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{QE} * \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (\text{A.1})$$

Nel modello proposto:

- $\alpha$  è la frazione decomposta alla temperatura T
- Q è la velocità di riscaldamento
- A è il fattore di frequenza di Arrhenius
- E è l'energia di attivazione di decomposizione
- R è la costante universale dei gas

Il modello è applicabile per qualsiasi ordine di reazione ma l'equazione precedente è valida solo per i casi di cinetica di degradazione di primo ordine.

In figura A.10 è presentato il grafico relativo alla resina epossidica derivante da cardanolo.

Il range di temperatura in considerazione è quello nel quale la degradazione del campione è maggiore, ovvero nel caso della resina tra 402 °C e 478 °C.

La curva blu è la rappresentazione del modello, mentre la retta rappresenta l'interpolazione lineare di tale modello. E' possibile vedere in alto a destra della figura l'equazione della retta interpolante, dalla quale ricavare l'energia di attivazione di degradazione.

Il coefficiente  $R^2$  (scarto quadratico medio) è prossimo ad 1, sinonimo di un'approssimazione soddisfacente. Il valore ottenuto di 78 kJ/mol è confrontabile con il valore riscontrato in letteratura di 85 kJ/mol per un'altra tipologia di resina epossidica derivante da cardanolo <sup>[72]</sup>.

Le stesse conclusioni si raggiungono applicando il metodo per le microfibrille di cellulosa <sup>[73]</sup> e per il fotoiniziatore, rispettivamente in figura A.11 (intervallo di temperatura 325-360 °C) e in figura A.12 (intervallo di temperatura 202-238 °C).

Per le microfibrille il valore ricavato di 156 kJ/mol risulta ragionevole se confrontato con il risultato di 140 kJ/mol, ottenuto da letteratura considerando una media di più esperimenti ad un'alta velocità di riscaldamento (maggiore di 10 °C/min) <sup>[74]</sup>.

Nell'analisi del fotoiniziatore non è stata trovata nessuna fonte in letteratura che ne studiasse la degradazione, ma il valore ottenuto sembra essere ragionevole, dato il buon scarto quadratico medio e il valore relativamente basso che conferma la bassa stabilità termica.

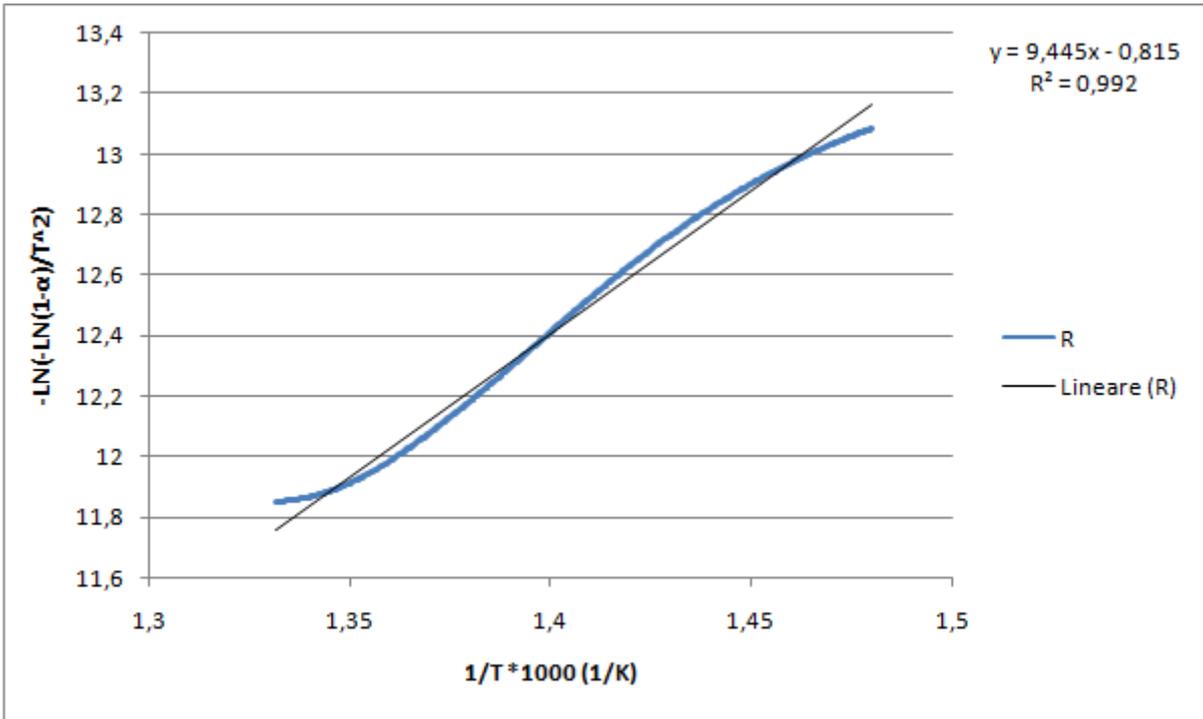


Figura A.10: Modello Coats-Redfern del campione R

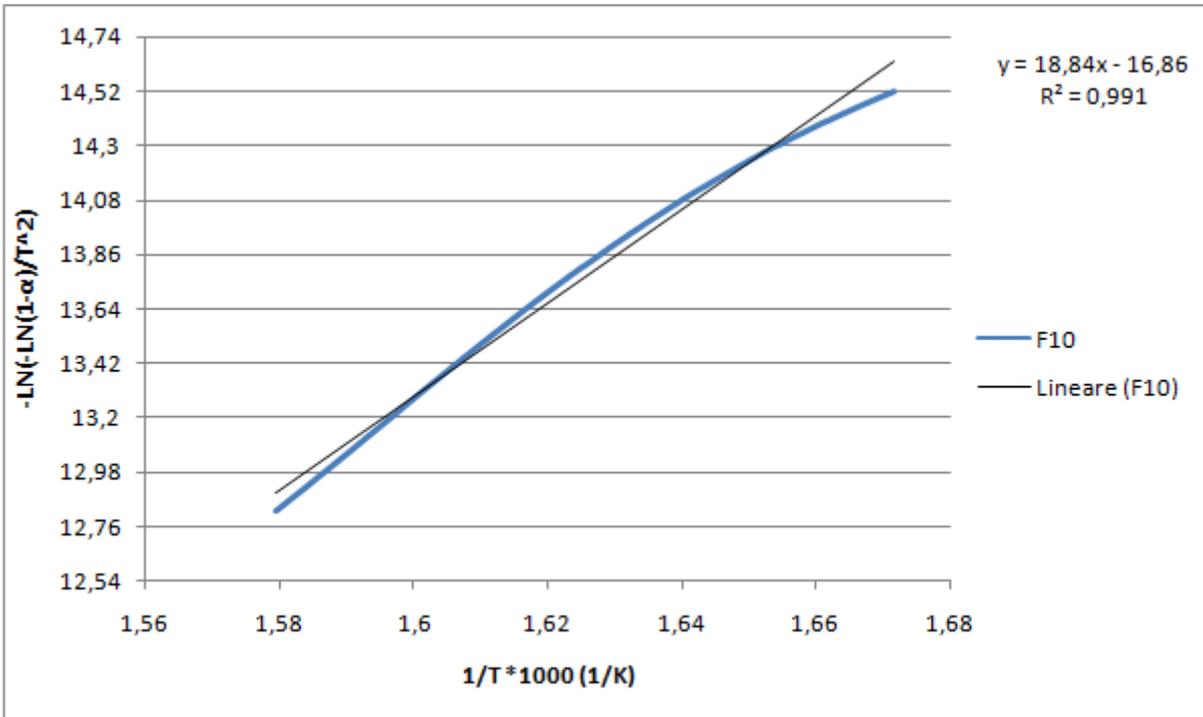
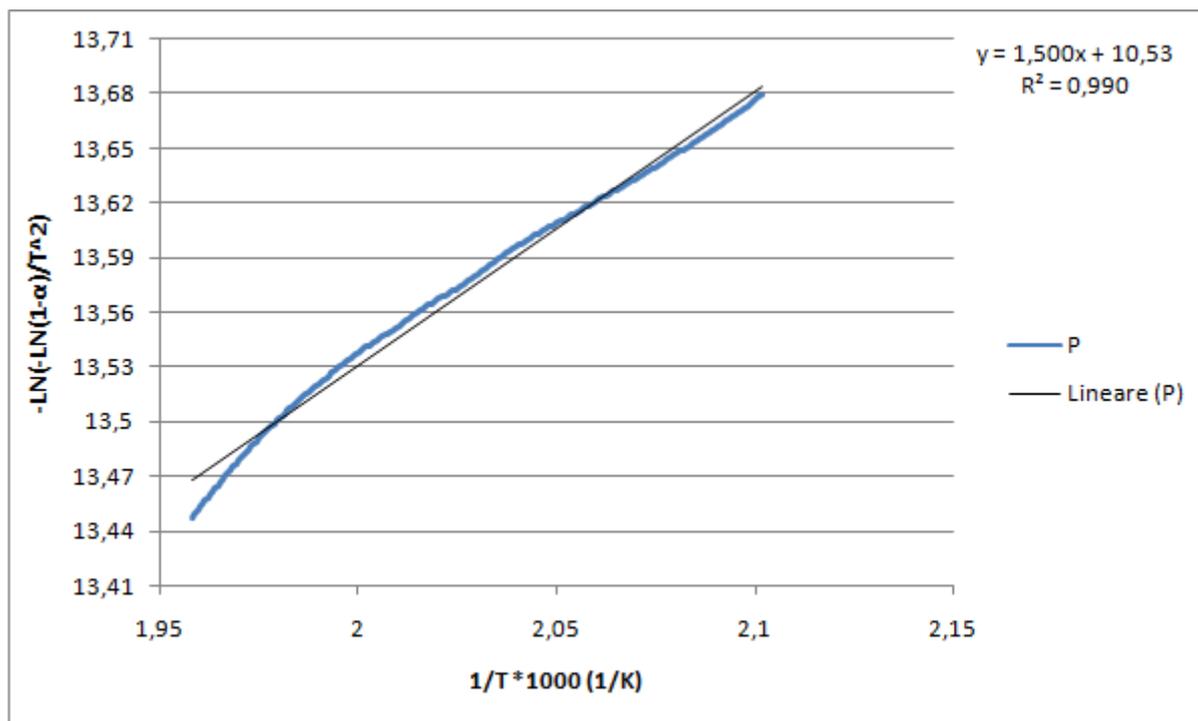


Figura A.11: Modello Coats-Redfern del campione F10



**Figura A.12:** Modello Coats-Redfern del campione P

Gli intervalli di temperatura analizzati nei tre casi e le energie di attivazione ottenute sono riassunti in tabella A.2.

**Tabella A.2:** Modello Coats-Redfern

Campione	Temperatura inizio range (°C)	Temperatura fine range (°C)	Energia di attivazione (kJ/mol)
R	402	478	78
F10	325	360	156
P	202	238	12



## **Ringraziamenti**

Desidero ringraziare la prof. Roberta Bongiovanni e la dr. Sara Dalle Vacche che hanno contribuito alla stesura di questa tesi, per la loro disponibilità a fornirmi sempre spiegazioni ed utili consigli. Ringrazio inoltre il prof. Yves Leterrier per avermi sostenuto durante il periodo trascorso all'EPFL di Losanna.

Ringrazio tutti gli amici, in particolare Simone, conosciuti durante il periodo accademico che hanno reso meno duri questi anni, aiutandomi a superare i momenti di difficoltà.

Grazie a Martina per essermi stata sempre vicina e per aver supportato le mie scelte.

Grazie infine alla mia famiglia per avermi dato la possibilità di raggiungere questo traguardo e per aver creduto nelle mie capacità.