

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

***Biocompositi: resine, indurenti e filler
da fonti rinnovabili***



Relatori

prof. Marco SANGERMANO
dott.ssa Camilla NOÈ

Candidato

Maurizio STRAZZACAPPA

Dicembre 2020

Indice

| | |
|--|----|
| 1. Introduzione | 3 |
| 2. Resine epossidiche bioderivate | 5 |
| 2.1 Oli vegetali | 6 |
| 2.1.1 Olio di soia epossidato (ESO) | 7 |
| 2.1.2 Olio di lino epossidato (ELO) | 9 |
| 2.1.3 Olio di karanja epossidato (EKO) | 10 |
| 2.2 Saccaridi | 10 |
| 2.2.1 Zuccheri semplici | 10 |
| 2.2.2 Isosorbide | 11 |
| 2.2.3 Furani | 12 |
| 2.2.4 Acido itaconico | 13 |
| 2.3 Polifenoli | 14 |
| 2.3.1 Tannini | 15 |
| 2.3.2 Cardanolo | 16 |
| 2.4 Resine naturali | 18 |
| 2.4.1 Terpeni | 18 |
| 2.4.2 Colofonia | 19 |
| 2.4.3 Gomma naturale | 20 |
| 2.5 Lignina e derivati | 20 |
| 2.6 Altre biomasse | 22 |
| 2.6.1 Acido gallico | 22 |
| 2.6.2 Acido cinnamico | 23 |
| 2.6.3 Eugenolo | 23 |
| 3. Indurenti bioderivati | 25 |
| 3.1 Ammine e derivati | 26 |
| 3.1.1 Poliammine | 26 |
| 3.1.2 Ammine aromatiche | 27 |
| 3.1.3 Ammine furaniche | 27 |
| 3.1.4 Amminoacidi | 28 |
| 3.2 Acidi carbossilici | 29 |
| 3.3 Anidridi | 30 |
| 3.4 Fenoli e polifenoli | 31 |

| | |
|--|-----------|
| 3.5 Altri bioindurenti | 32 |
| 4. Biocompositi..... | 34 |
| 4.1 Oli vegetali | 34 |
| 4.1.1 ESO/anidride terpenica/cellulosa | 34 |
| 4.1.2 ELO/anidride/ardesia..... | 37 |
| 4.1.3 ELO/fibre vetro | 37 |
| 4.1.4 Altri oli | 38 |
| 4.2 Saccaridi, polioli e polifenoli..... | 38 |
| 4.2.1 Glicerolo e sorbitolo/acido tannico/cellulosa | 38 |
| 4.2.2 Glicerolo/acido tannico/farina di legno | 41 |
| 4.2.3 Sorbitolo/olio di tung/farina di legno | 45 |
| 4.3 Terpeni, resine naturali | 48 |
| 4.3.1 WTME/ammina/cellulosa | 48 |
| 4.4 Altre biomasse | 50 |
| 4.4.1 Bioresina/conchiglie di molluschi | 50 |
| 4.5 Confronto tra resine bioderivate e petrolchimiche | 52 |
| 5. Conclusioni | 57 |
| 6. Riferimenti bibliografici | 58 |
| 7. Appendice..... | 61 |

1. Introduzione

Al giorno d'oggi, l'utilizzo di risorse rinnovabili per uno sviluppo sostenibile è una questione centrale per le industrie, in particolare tra quelle chimiche, data l'elevata disponibilità di queste risorse, il loro basso costo e la loro biodegradabilità, con conseguenti bassa ecotossicità e minor emissione di gas serra. Diverse fonti naturali sono esaminate per ottenere bioplastiche, tra cui *resine epossidiche* e *indurenti* derivati da oli vegetali, zuccheri, lignina, colofonia, polifenoli e non solo. La reticolazione di queste resine porta a polimeri termoindurenti che possono essere impiegati in numerose applicazioni, come vernici, rivestimenti, adesivi, elettronica e compositi [fig. 1.1].

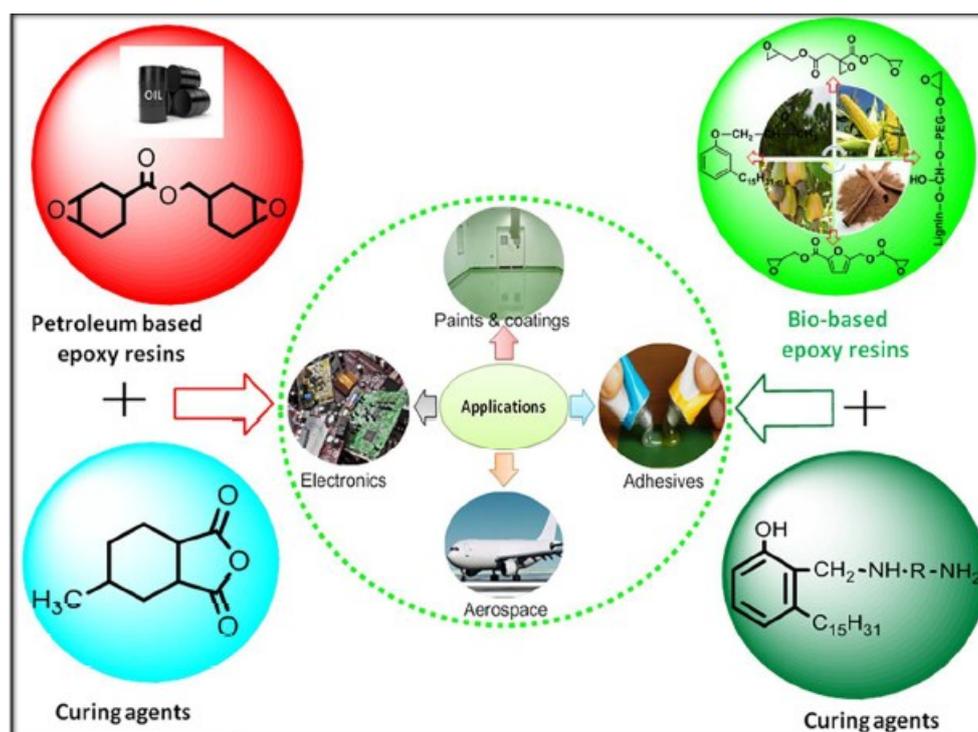


Figura 1.1 - Monomeri epossidici e corrispondenti settori di applicazione ^[2]

Con il crescere dell'economia ecologica, vi è un crescente interesse attorno ai progressi nei materiali polimerici biobased. Secondo recenti proiezioni di mercato ^[4], i termoindurenti costituiscono il 14% della produzione totale di polimeri, che è principalmente caratterizzata dai termoplastici (82%), oltre che dagli elastomeri (4%). Di conseguenza, la ricerca sui biopolimeri si è concentrata nel campo dei termoplastici. Le resine termoindurenti, però, sono largamente utilizzate in prodotti dall'alto valore aggiunto, come compositi, rivestimenti, pitture, adesivi, ecc. Le più diffuse sono resine epossidiche, poliestere, fenolo-formaldeide e poliuretaniche. Esse costituiscono quelle che sono volgarmente definite 'plastiche dure', e sono di origine *fossile*. I polimeri termoindurenti *bioderivati* sono invece materiali sintetizzati rimpiazzando - in parte o in toto - i monomeri tradizionali con altri di origine rinnovabile.

È possibile dunque realizzare nuovi monomeri da biomasse, come oli vegetali epossidati per resine epossidiche, fenoli da lignina per resine fenolo-formaldeide o derivati degli zuccheri (polioli) per resine poliuretaniche. Inoltre, alcuni di questi polimeri derivanti da fonti rinnovabili mostrano

proprietà simili o superiori alle controparti di origine petrolchimica: una condizione chiave per lo sviluppo industriale.^[6] Le tecniche di analisi utilizzabili per valutare le proprietà termomeccaniche e la morfologia dei prodotti ottenuti sono: analisi dinamico-meccanica (DMA), prova di trazione, resilienze Charpy e Izod, durezza Shore; calorimetria differenziale a scansione (DSC), analisi termogravimetrica (TGA) in N₂; microscopia elettronica a scansione (SEM).

Un buon numero di termoplastici bioderivati è attualmente in commercio: ad esempio, acido polilattico (PLA) derivato dal mais, poliidrossialcanoati (PHA) da coltura batterica e poliammide da olio di ricino.^[5] Negli ultimi anni, molti progressi sono stati fatti anche nel campo dei termoindurenti bioderivati, specialmente nel campo delle *resine epossidiche*. Gli obiettivi sono lo sviluppo di processi produttivi meno impattanti, il contenimento delle emissioni di CO₂, la limitazione dei rifiuti non biodegradabili, l'utilizzo di fonti alternative a quelle fossili in esaurimento.

In questo lavoro verranno illustrate le principali risorse rinnovabili per monomeri epossidici, con alcuni esempi applicativi. Particolare attenzione è riservata ai materiali *biocompositi*, cioè caratterizzati da un sistema di matrice polimerica e filler (rinforzo) bioderivati.

NOTA

Il presente lavoro di tesi è di tipo bibliografico a causa dell'emergenza COVID-19, che ha impedito di svolgere la regolare quotidianità, tra cui - con gran dispiacere - la ricerca all'interno del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia. Il progetto originario avrebbe riguardato lo studio delle proprietà termomeccaniche di materiali biocompositi fotoreticolati a base di olio vegetale epossidato e noci macadamia triturate.

2. Resine epossidiche bioderivate

Le resine epossidiche sono ampiamente usate in svariate applicazioni industriali e domestiche per via delle loro eccellenti proprietà chimico-fisiche, tra cui: stabilità termica, durezza, flessibilità, isolamento elettrico, basso ritiro dimensionale, buona adesione a diversi tipi di substrati e buona resistenza ai solventi. Il mercato globale delle resine epossidiche [fig. 2.1] si suddivide in rivestimenti, compositi, materiali per edilizia, elettronica, aerospaziale, autoveicolo, eolico. Si può notare come metà della produzione sia destinata al settore dei rivestimenti, cioè vernici e pitture.

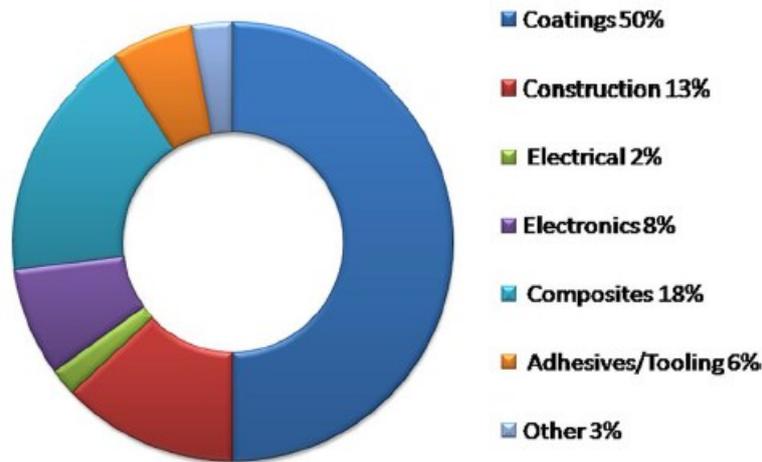


Figura 2.1 - Mercato globale delle resine epossidiche per settore ^[2]

Ad oggi, quasi il 75% della produzione mondiale di resine epossidiche si basa sulla reazione di condensazione tra *bisfenolo A* (BPA) ed *epicloridrina* (ECH), che porta all'ottenimento di *diglicidil etere di bisfenolo A*, noto come *DGEBA*.^[7] In fig. 2.2 è riportato il processo schematico di sintesi della resina DGEBA. Questa viene poi reticolata con indurenti anch'essi petrolchimici - ovvero ammine, ammidi, anidridi e fenoli - attraverso una reazione ad apertura d'anello.

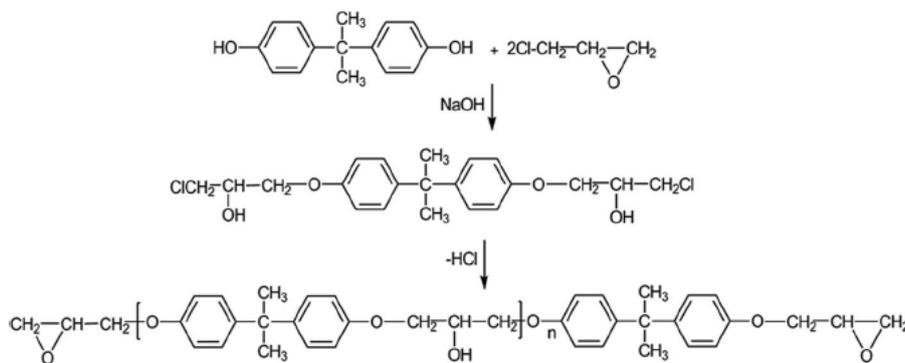


Figura 2.2 - Sintesi della DGEBA ^[2]

Circa le proprietà dei polimeri epossidici tradizionali, la resistenza a trazione spazia tra 90-120 MPa, il modulo elastico E tra 3100-3800 MPa, la temperatura di transizione vetrosa (T_g) tra 90-220 °C.

Tuttavia, il BPA è stato scoperto essere un interferente endocrino - può quindi alterare l'equilibrio ormonale - per cui molte nazioni hanno proibito l'utilizzo del BPA come materia prima, in quanto

dannosa per la salute umana e animale. Le crescenti problematiche ambientali hanno spinto le industrie verso un'evoluzione sostenibile della produzione di plastiche, e così anche delle resine epossidiche, virando sull'utilizzo di materiali da fonti vegetali. Molti ricercatori si sono concentrati sul tentativo di sostituire il BPA e gli agenti reticolanti (o indurenti). Tra le sostanze più studiate troviamo: oli vegetali, zuccheri, polifenoli, resine naturali, lignina.

2.1 Oli vegetali

Gli oli vegetali sono miscele di trigliceridi con composizione dipendente dal tipo di pianta. Gli oli di semi - come soia, lino, ricino, canapa, colza e palma - sono già ampiamente usati nel settore alimentare così come nella realizzazione di prodotti bioderivati. Essi presentano infatti molti vantaggi rispetto ai materiali polimerici derivati dal petrolio, come biodegradabilità, basso costo e possibilità di riutilizzo (ciclo vitale chiuso) [fig. 2.3]. Chimicamente, i trigliceridi sono esteri di glicerina (o glicerolo) e acidi grassi. La loro struttura è illustrata in fig. 2.4, in cui R_n rappresenta una particolare catena di acidi grassi.

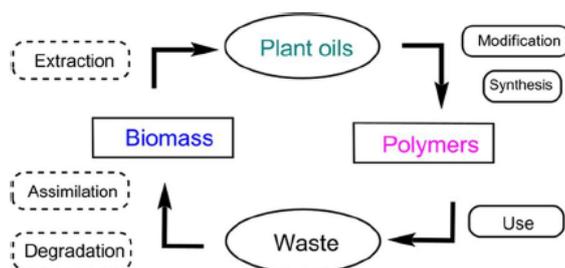


Figura 2.3 - Ciclo vitale dei polimeri da oli vegetali [2]

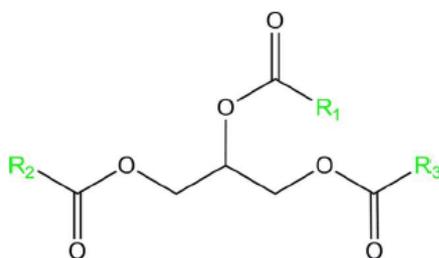


Figura 2.4 - Struttura fondamentale dei trigliceridi [2]

Circa il 75% della produzione globale di oli di semi è per scopo alimentare, mentre il restante 25% è per usi industriali, come rivestimenti, adesivi, cosmetici, inchiostri e lubrificanti. Il grado d'insaturazione (cioè il numero di doppi legami carbonio-carbonio) e la composizione in acidi grassi dei trigliceridi ne determinano le proprietà chimico-fisiche e quindi le possibili applicazioni. Un *trigliceride* consiste in una molecola di glicerina (propantriolo) combinata con tre catene di acidi grassi per formare un estere triplo. Gli acidi grassi possono essere molteplici, con diversi gruppi funzionali. Ad esempio, la struttura trigliceride dell'olio di lino contiene grandi quantità di acido linoleico, acido α -linolenico e acido oleico. L'acido rinoleico, nell'olio di ricino, è pressoché identico all'oleico, eccetto per un ossidrilico: questo aumenta la viscosità dell'olio e lo rende più adatto a utilizzi come grasso e lubrificante [fig. 2.5].

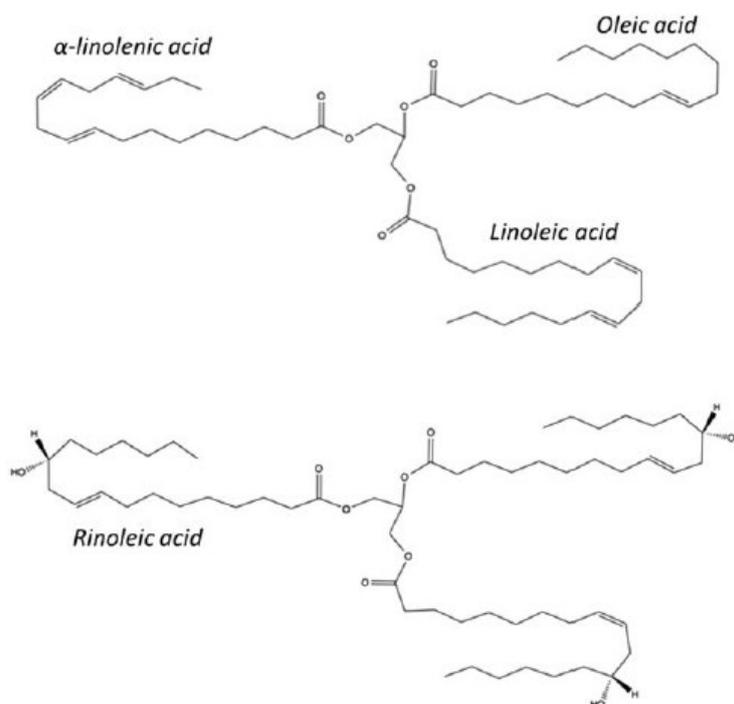


Figura 2.5 - Formule di struttura dell'olio di lino (sopra) e dell'olio di ricino (sotto) ^[1]

L'abbondanza di insaturazioni C=C negli oli vegetali è ottimale per formare resine termoindurenti, poiché il doppio legame fornisce la base da cui la polimerizzazione può avvenire. Al fine di produrre polimeri, questi oli non sempre possono essere impiegati tal quali, ma spesso devono essere modificati chimicamente in uno dei seguenti tre modi: *i.* polimerizzazione diretta dei doppi legami sugli acidi grassi; *ii.* trasformazione dei doppi legami in gruppi funzionali che verranno in seguito polimerizzati; *iii.* riduzione degli oli in acidi grassi semplici o digliceridi per essere usati come monomeri. La più diffusa è la seconda via, ovvero l'introduzione di nuovi gruppi attraverso transesterificazione, acrilazione ed epossidazione, al fine di creare dei punti di partenza per la reticolazione.

L'*epossidazione* è la funzionalizzazione più comune.^[8] I trigliceridi presentano i siti reattivi in corrispondenza dei doppi legami C=C negli acidi grassi: questi vengono sostituiti da anelli epossidici. La reazione di epossidazione può essere eseguita con diversi metodi: convenzionale (con ECH), scambio acido-ione, enzimatica o metallo-catalizzata. La tecnica convenzionale rimane la più utilizzata, anche se quella enzimatica è molto ecologica ed efficace, con una conversione ossirano (formazione di anelli) del 90%.^[9] Oltre all'ECH, altri agenti ossidanti usati per l'epossidazione sono: acido meta-cloroperossibenzoico (m-CPBA), acido acetico e acqua ossigenata [fig. 2.6, 2.7]. Una volta introdotti gli anelli epossidici, questi saranno i responsabili della polimerizzazione (reazione ad apertura d'anello).

Di seguito vengono presentati alcuni degli oli di semi impiegati per realizzare resine: soia, lino, karanja; altri sono ricino, canapa, colza e vinaccioli.

2.1.1 Olio di soia epossidato (ESO)

Prodotto che mostra ottime potenzialità nel rimpiazzare i polimeri d'origine fossile; il suo impiego in diverse applicazioni è stato oggetto di numerose ricerche scientifiche.

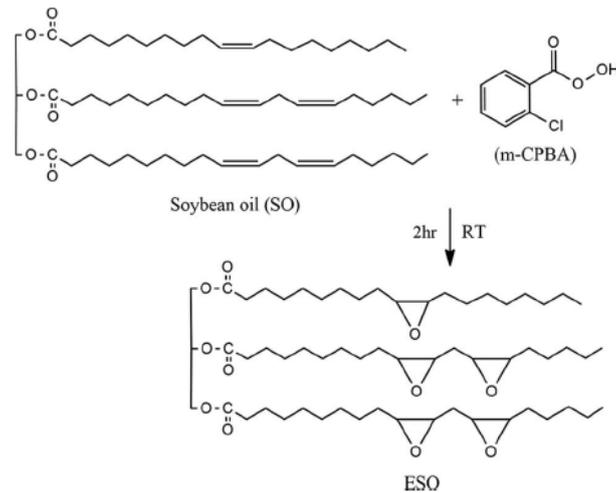


Figura 2.6 - Epossidazione dell'olio di soia con m-CPBA ^[2]

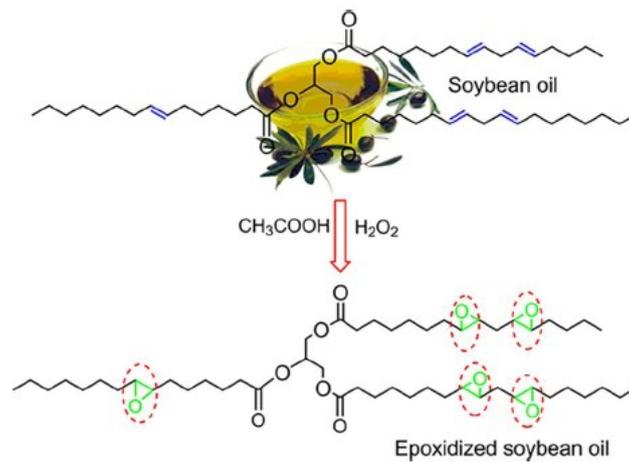


Figura 2.7 - Epossidazione dell'olio di soia con acido acetico e perossido d'idrogeno ^[2]

Per migliorare le proprietà meccaniche dei prodotti a base di ESO sono state valutate miscele con resine petrolchimiche. Applicazioni innovative di ESO riguardano invece polimeri totalmente bioderivati.

Un primo esempio è ESO fatto reticolare con il policaprolattone (PCL) in una reazione acido-catalizzata, per creare polimeri a memoria di forma.^[10] I cosiddetti 'shape memory polymers' sono materiali avanzati che riescono a recuperare la loro forma originale quando vengono sottoposti a uno stimolo esterno, come una variazione di temperatura o di pH. Aggiungere PCL ad ESO migliora la resistenza meccanica, che incrementa da 1.0 fino a 12.3 MPa con l'introduzione del 75%_{wt} di PCL. Inoltre, i reticoli ESO/PCL esibiscono eccellenti proprietà di memoria di forma quando deformati con l'apporto di calore; ciò rende le miscele polimeriche bioderivato/biodegradabile un'interessante novità verso la progettazione di 'smart materials'.

Un altro esempio riguarda la creazione di materiali 2D termicamente stabili con bassa permeabilità al vapore acqueo.^[11] In questo caso, ESO viene fatto diffondere all'interno di carta e polimerizzato in situ con un catalizzatore a base trifluoruro di boro. Perciò, in futuro ESO potrebbe essere utilizzato anche in materiali resistenti all'acqua. I risultati dei due studi sono riassunti in tab. 2.1.

Tabella 2.1 - Riepilogo degli studi [10] e [11] ^[1]

| Epoxy resin | Curing agents, initiators and accelerators | Properties ^a | Potential applications |
|------------------------|---|--|----------------------------------|
| Epoxidized soybean oil | • Benzylsulfonium hexafluoroantimonate derivative cationic catalyst | • Max stress of 12.3 MPa • Recovery % at fifth cycle > 90% | Shape memory polymers |
| Epoxidized soybean oil | • Boron trifluoride diethyl etherate catalyst | • Water vapor permeabilities of $4.5 \times 10^{-8} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ | Water resistant paper composites |

^aProperty Symbols: T_g , glass transition temperature; $T_{d5\%}$, temperature of 5% weight loss; TS, tensile strength; E_{bend} , flexural modulus; E^* loss modulus; FS, flexural strength; E' , storage modulus; $T_{d30\%}$, temperature of 30% weight loss; $T_{d10\%}$, temperature of 10% weight loss; T_{max} , maximum rate decomposition temperature.

In uno studio del 2004^[12], sono state descritte le potenzialità di resine ESO come matrici di compositi. Due sistemi a base di esteri di soia, EAS ed EMS ('epoxidized allyl soyate' ed 'epoxidized methyl soyate'), sono stati miscelati a una resina tradizionale Epon (BPA/ECH, di tipo DGEBA), preparati per la pultrusione di laminati plastici e confrontati sia con la resina Epon pura, sia con una resina ESO commerciale. Le proprietà risultanti sono riassunte in tab. 2.2. Grazie alla capacità degli esteri di soia di formare strutture reticolate flessibili, i campioni con EAS ed EMS presentano caratteristiche meccaniche leggermente migliori di quelli con ESO.

Tabella 2.2 - Proprietà termomeccaniche risultanti dello studio 12 ^[3]

| Sample | T_g (°C) | Young's Modulus (MPa) | Peak Strength (MPa) | Flexural Modulus (MPa) | Flexural Strength (MPa) |
|-------------|------------|-----------------------|---------------------|------------------------|-------------------------|
| Epon epoxy | 74.8 | 3145 | 59 | 3021 | 110 |
| 10 wt % ESO | 72.3 | 2807 | 51 | 3234 | 119 |
| 20 wt % ESO | 67.0 | 2434 | 36 | 3090 | 111 |
| 30 wt % ESO | 61.9 | 3193 | 60 | 2910 | 99 |
| 10 wt % EAS | 75.1 | 2972 | 53 | 3503 | 127 |
| 20 wt % EAS | 69.2 | 2979 | 41 | 3359 | 123 |
| 30 wt % EAS | 65.0 | 2952 | 54 | 2979 | 103 |
| 10 wt % EMS | 68.0 | 2890 | 45 | 3214 | 115 |
| 20 wt % EMS | 63.3 | 2621 | 31 | 3083 | 110 |
| 30 wt % EMS | 55.3 | 3145 | 59 | 2841 | 98 |

2.1.2 Olio di lino epossidato (ELO)

Il più comune olio epossidato, grazie all'abbondanza di doppi legami presenti in struttura. È usato soprattutto come flatting per legno o legante nelle pitture, oltre che per fornire flessibilità meccanica alle resine tradizionali in impieghi come adesivi e rivestimenti.^[13] ELO è stato anche utilizzato come matrice per compositi, con diversi rinforzi.

Un processo industriale, Resin transfer molding (RTM), è stato sperimentato positivamente per la produzione di compositi epossidici biobased.^[14] Tale lavorazione impiega resine ELO combinate con fibre rinforzanti da scarti minerali (ardesia) per creare materiali che potrebbero competere con i tradizionali compositi laminati in vetroresina (vd. 4.1.2). I biocompositi ELO/ardesia mostrano resistenza meccanica di 328-359 MPa e resistenza a flessione di 299-402 MPa, mentre alcuni compositi tradizionali hanno mostrato 186 MPa e 240 MPa, rispettivamente. Tuttavia, il composito ELO/ardesia non può ancora competere del tutto con i compositi fibrosi a elevata prestazione, come quelli a base di fibre carbonio o fibre aramidiche, che presentano resistenze a trazione e a

flessione ben superiori.^[15] Ciononostante, il costo elevato e la natura insostenibile delle fibre sintetiche sta spingendo l'industria dei compositi verso la scelta di fibre naturali, legate da resine bioderivate.

2.1.3 Olio di karanja epossidato (EKO)

Olio non commestibile derivato dai semi dell'albero karanja, che cresce abbondantemente lungo le coste e i fiumi di India, Sri Lanka e Giappone. Il suo sviluppo industriale non è però ancora all'altezza di ESO ed ELO. L'EKO può essere usato come lubrificante in metallurgia e per formare polimeri termoindurenti.^[16] Questi ultimi presentano buona stabilità termica, anche superiore a quella di resine DGEBA analoghe; quindi, la resina EKO potrebbe essere impiegata come sostituto delle resine fossili nel campo dei rivestimenti [tab. 2.3]. Inoltre, l'olio di karanja mostra una certa proprietà repellente contro le zanzare, suggerendo un potenziale utilizzo in aree infestate da questi insetti, come l'India, dove alcune pericolose zanzare trasmettono malattie.

Tabella 2.3 - Riepilogo dello studio 16^[1]

| | | | |
|------------------------|--|---|--|
| Epoxidized karanja oil | <ul style="list-style-type: none"> • Citric acid • Tartaric acid | <ul style="list-style-type: none"> • $280\text{ }^{\circ}\text{C} < T_{d5\%}$ (TGA in N_2) $< 295\text{ }^{\circ}\text{C}$ • $109\text{ }^{\circ}\text{C} < T_g$ (based on DSC thermograms) $< 112.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ • $4.5\text{ MPa} < TS < 10.6\text{ MPa}$ | Paper coating/lamination and mosquito deterrents |
|------------------------|--|---|--|

2.2 Saccharidi

I saccharidi (o zuccheri o carboidrati) sono sostanze contenenti soltanto carbonio, idrogeno e ossigeno, e rappresentano la fonte d'energia primaria per piante e animali. Vengono classificati in base al numero di molecole di zucchero di cui sono costituiti: si hanno così - ad esempio - i monosaccharidi, gli oligosaccharidi e i polisaccharidi (come amido, cellulosa ed emicellulosa). I loro derivati trovano impiego in svariate aree di ricerca, tra cui assorbenti nel trattamento di acque reflue e idrogeli.^[17] Le resine epossidiche da saccharidi sono studiate come materiali per adesivi, rivestimenti e compositi, date le loro ottime caratteristiche di reticolazione e le proprietà fisiche. Studi recenti si sono concentrati sull'utilizzo del *glucosio*, dell'*isosorbide* e dei *furani* derivati da carboidrati per creare appropriate resine epossidiche.

2.2.1 Zuccheri semplici

Gli zuccheri sono una vasta risorsa rinnovabile dal grande potenziale. Il *glucosio* è una sostanza economica, atossica, ampiamente disponibile. La presenza di ossidrili lo rende adatto per la preparazione di resine epossidiche. In una ricerca del 2015^[18] è stata sintetizzata una serie di resine dal D-glucosio [fig. 2.8]: α -glucopiranoside (GP) e α -glucofuranoside (GF), bi-, tri- e tetra-epossidiche (2E, 3E, 4E). Queste resine sono state reticolate con l'indurente aromatico DDM.

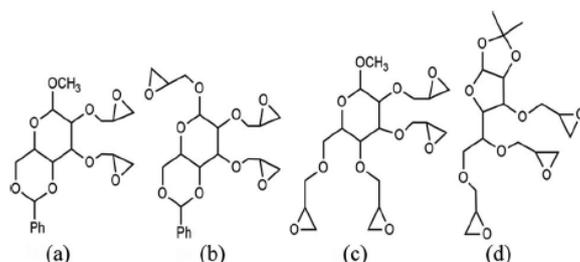


Figura 2.8 - Strutture chimiche: (a) GP2E, (b) GP3E, (c) GP4E, (d) GF3E ^[2]

A confronto con DGEBA, i risultati termomeccanici migliori si sono avuti per le resine trifunzionali (GP3E e GF3E), in termini di T_g , $T_{d5\%}$ e durezza Shore [tab. 2.4].

Tabella 2.4 - Proprietà termiche delle resine derivate dal D-glucosio ^[2]

| Sample | $T_{d5\%}$ (°C) | T_g (°C) | Shore D hardness |
|--------|-----------------|------------|------------------|
| GP2E | 330 | 76 | — |
| GP3E | 335 | 154 | 74 ± 4 |
| GP4E | 367 | 130 | — |
| GF3E | 293 | 177 | 78 ± 3 |
| DGEBA | 367 | 174 | 75 ± 3 |

DGEBA, diglycidyl ether of bisphenol A.

N.B.: per $T_{d5\%}$ si intende, nella TGA, la temperatura di inizio degradazione (corrispondente al 5%_{wt} di perdita): è quindi una stima della stabilità termica del campione.

2.2.2 Isosorbide

Molecola derivata da glucosio, solubile in acqua e atossica, che la rende un'ottima alternativa al BPA nelle resine epossidiche.^[19] L'isosorbide è ottenuta dall'amido in un processo multistadio che comprende idrogenazione di glucosio e disidratazione di sorbitolo (poliolo alifatico naturale).^[20] Dal punto di vista delle proprietà dei polimeri, i vantaggi dell'isosorbide sono legati alle sua rigidità e chiralità molecolare [fig. 2.9], che forniscono rigidezza e stabilità termica al reticolo polimerico.

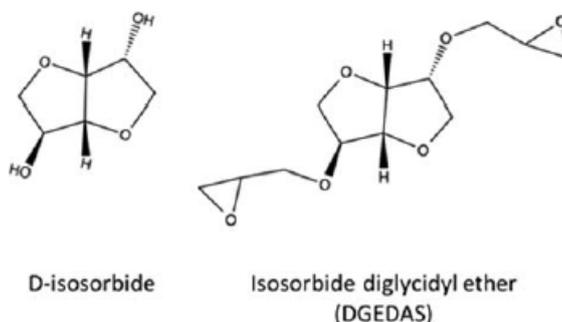


Figura 2.9 - Struttura del D-isosorbide e della sua forma epossidata DGEDAS ^[1]

Da essa si possono ricavare anche alcuni agenti indurenti amminici (vd. 3.1.3). Studi attuali stanno approfondendo l'incorporamento di isosorbide in polimeri tradizionali. In tabella 2.5, alcune proprietà termomeccaniche delle resine epossidiche a base isosorbide.

Tabella 2.5 - Proprietà delle resine epossidiche a base isosorbide ^[1]

| | | | |
|--|--|---|-------------------------------|
| Isosorbide diepoxo (DGEDAS) | • Diaryl iodonium salt (I250) | <ul style="list-style-type: none"> • $210\text{ °C} < T_{d5\%}$ (TGA in argon) $< 300\text{ °C}$ • $81\text{ °C} < T_g$ (based on $\tan \delta$ peaks) $< 125\text{ °C}$ | Coatings |
| Diglycidyl ethers of isosorbide (DGEI) | • Isosorbide diamine (ISODA) hardeners | <ul style="list-style-type: none"> • $34\text{ °C} < T_g$ (based on E'' peaks) $< 79\text{ °C}$ • $41\text{ MPa} < TS < 62\text{ MPa}$ • 1168 MPa $< E_{\text{bend}} < 4027\text{ MPa}$ | Epoxy resins in food industry |

2.2.3 Furani

Le unità strutturali furaniche sono alternative promettenti a quelle benzeniche d'origine fossile per le resine termoindurenti, grazie alla loro aromaticità e ampia disponibilità. Le sostanze a base furano derivanti da biomasse sono ottenute da zuccheri semplici (pentosi ed esosi) o da polisaccaridi.^[21] Da qui, le unità possono essere trasformate in precursori di biopolimeri furanici: acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) e alcol furfurilico (FA). Questi precursori vengono epossidati e successivamente reticolati [fig. 2.10]. Alcuni di questi monomeri epossidici a base furano sono: monofurano diepossido (2,5-bis[(2-oxiranylmethoxy) methyl]-furan, o BOF) e bisfurano diepossido (2,5-bis(hydroxymethyl)furan, o BHMF). In particolare, BOF è stato utilizzato anche per compositi.

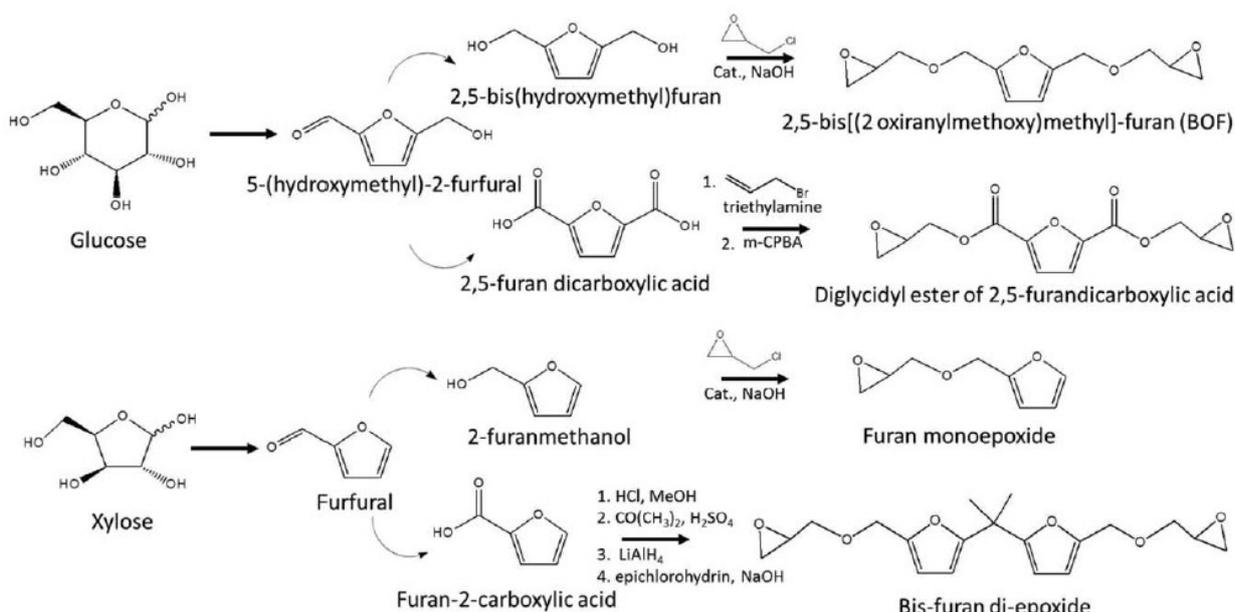


Figura 2.10 - Schema per l'ottenimento di monomeri epossidici furanici ^[1]

Questi epossidi vengono fotoreticolati con iniziatori a base di sali al fluoro e con indurenti tradizionali.^[22] BOF mostra promettenti valori di T_g (71-88 °C) e di modulo conservativo E' a temperatura ambiente (3.5 GPa). Quindi, rispetto agli analoghi polimeri benzenici, BOF possiede T_g inferiori (circa 29-44 °C in meno), ma moduli vetrosi E' superiori.

Il diglicidil estere di FDCA (DGF), cioè l'FDCA epossidato, è stato confrontato con la controparte petrolchimica a base acido tereftalico (DGT), dopo reticolazione con due indurenti tradizionali (MHPA e D230, anidridico e amminico). DGF presenta una T_g nettamente superiore, mentre

stabilità termica e proprietà meccaniche sono comparabili a DGT.^[23] Questo può essere dovuto alla presenza di gruppi carbossilici adiacenti all'anello furanico, che impediscono la rotazione dell'anello nel reticolo polimerico. Quindi, FDCA dimostra un ottimo potenziale per sostituire l'acido tereftalico nella preparazione di resine epossidiche, ma anche per i termoplastici, se si pensa al polietilentereftalato (PET). La tabella 2.6 riepiloga gli studi sulle resine furaniche.

Tabella 2.6 - Riepilogo degli studi 22 e 23 sulle resine epossidiche furaniche ^[1]

| | | | |
|--|---|--|--|
| Furan diepoxy of 2,5-bis(hydroxymethyl)-furan (BHMF) | <ul style="list-style-type: none"> • IRGACURE 250 • Triphenylsulfonium hexafluoroantimonate salt initiators | <ul style="list-style-type: none"> • Joint tensile shear strength of 3.5 MPa | Adhesives |
| Furan diepoxy of 2,5-bis[[2-oxiranylmethoxy)-methyl]-furan (BOF) | <ul style="list-style-type: none"> • 4, 4'-methylene bis-cyclohexanamine (PACM) • Diethyl toluene diamine (EPIKURE W) | <ul style="list-style-type: none"> • 71 °C < T_g (based on E'' peaks) < 133 °C | Polymer composites, insulation materials, coatings and adhesives |
| diglycidyl ester of 2,5-furandicarboxylic acid (DGF) | <ul style="list-style-type: none"> • Methylhexahydrophthalic anhydride (MHHPA) | <ul style="list-style-type: none"> • 101 °C < T_g (based on $\tan \delta$ peaks) < 152 °C | Resins in aerospace, coatings, adhesives and composites |

2.2.4 Acido itaconico

L'acido itaconico (IA) è un prodotto della fermentazione di carboidrati, come il glucosio, in presenza del fungo *Aspergillus terreus*.^[24] La sua struttura presenta una corta catena con due gruppi carbossilici e un doppio legame C=C. Viene già usato come co-monomero in vernici, rivestimenti e gomme.

In uno studio del 2013 è stata sintetizzata una resina epossidica dall'acido itaconico (EIA), attraverso esterificazione di IA ed ECH, in presenza di bromuro di tetrabuttilammonio (TBAB) e idrossido di sodio [fig. 2.11].^[25] I risultati indicano una maggior reattività della resina EIA nella reticolazione con l'indurente anidridico MHHPA rispetto alla DGEBA. Le proprietà del reticolo di EIA sono state: T_g 130 °C, resistenza a trazione 87.5 MPa, resistenza a flessione 152.4 MPa, modulo elastico 3400 MPa. Questi valori di EIA/MHHPA sono simili o superiori a DGEBA/MHHPA.

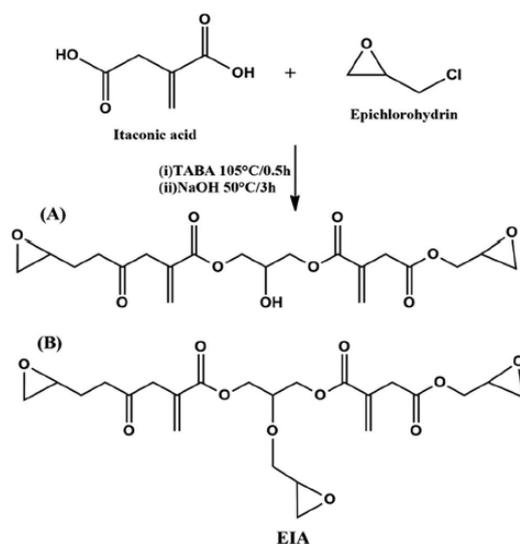


Figura 2.11 - Schema della sintesi di EIA ^[2]

In seguito, lo stesso gruppo di ricerca ha sintetizzato una resina EIA trifunzionale (TEIA) con maggior concentrazione di epossido e minor viscosità, attraverso una modificazione della reazione precedente [fig. 2.12].^[26] L'IA è stato trattato con bromuro allilico e solventi organici per ottenere acido itaconico allilato (AIA), che poi è stato epossidato con m-CPBA.

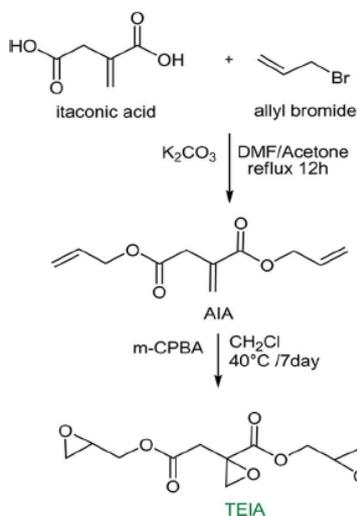


Figura 2.12 - Schema della sintesi di TEIA ^[2]

La resina TEIA è stata reticolata con gli indurenti MHHPA e D230, quindi confrontata con la convenzionale DGEBA. I valori termomeccanici ottenuti per TEIA sono paragonabili o migliori di quelli ottenuti per DGEBA [tab. 2.7].

Tabella 2.7 - Proprietà termomeccaniche delle resine TEIA e DGEBA ^[2]

| Sample | T_g (°C) | $T_{d5\%}$ (°C) | Flexural strength (MPa) | Flexural modulus (MPa) | Strain at break (%) |
|-------------|------------|-----------------|-------------------------|------------------------|---------------------|
| DGEBA/D230 | 97.9 | 366.0 | 121.0 ± 0.7 | 2950 ± 18 | 12.7 ± 1.7 |
| TEIA/D230 | 61.6 | 268.6 | 117.8 ± 2.0 | 3600 ± 77 | 20.8 ± 0.9 |
| DGEBA/MHHPA | 109.9 | 368.3 | 131.6 ± 23.2 | 3390 ± 34 | 4.4 ± 1.3 |
| TEIA/MHHPA | 135.2 | 329.1 | 157.2 ± 17.6 | 3640 ± 32 | 5.0 ± 0.9 |

TEIA, trifunctional epoxy resin; MHHPA, methylhexahydrophthalic anhydride; DGEBA, diglycidyl ether of bisphenol A.

2.3 Polifenoli

I polifenoli sono grandi molecole naturali contenenti strutture fenoliche. Si tratta di un ampio gruppo di sostanze che possono essere classificate in base ad origine, funzione biologica o struttura chimica. È possibile suddividerli in due macro-gruppi: flavonoidi e non-flavonoidi.^[27] I flavonoidi sono composti sintetizzati dalle piante, formati da due anelli aromatici e uno eterociclico. I non-flavonoidi non possiedono questa struttura e sono distinti in gruppi come fenoli semplici, acidi fenolici, tannini idrolizzabili e benzofenoni. I tannini sono commercializzati sotto forma di acido tannico.

I polifenoli sono interessanti nello sviluppo di resine epossidiche innovative poiché, grazie alla loro struttura aromatica, apportano resistenza chimica e termica, oltre che stabilità meccanica, al reticolo polimerico. In particolare, i risultati più promettenti arrivano dai *tannini* e dal *cardanolo* [fig. 2.13].

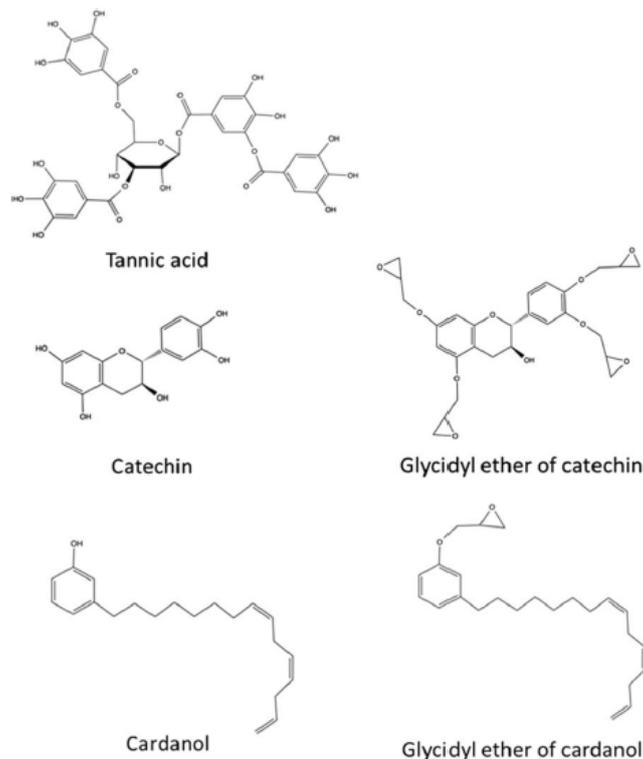


Figura 2.13 - Strutture di acido tannico, catechina e cardanolo, e relative forme epossidate ^[1]

2.3.1 Tannini

I tannini sono composti fenolici derivati da piante, suddivisi in due categorie: idrolizzabili e condensati. I tannini idrolizzabili hanno bassa reattività, mentre quelli condensati sono più reattivi; comunque, entrambi vengono utilizzati per la preparazione di monomeri epossidici.^[28] I tannini sono in genere estratti da biomasse come la corteccia degli alberi, noci di galla e radici. Essi sono da tempo studiati per l'utilizzo in materiali compositi. Già nel 2006, ad esempio, furono prodotti pannelli compositi con tannini di mimosa e pula di riso.^[29]

La *catechina* è tra i derivati più comuni dei tannini condensati per l'utilizzo in resine epossidiche. Viene estratta da biomasse come il tè verde (*Camellia sinensis*) e appartiene alla famiglia dei flavonoidi. La sua molecola consiste in due anelli benzenici e uno eterociclico, con cinque ossidrilici [fig. 2.14]. In uno studio del 2015, è stata estratta dal tè verde, epossidata (ottenendo catechina-glicidil etere, GEC) e reticolata con *lignina* estratta da eucalipto, quindi un agente reticolante naturale.^[30]

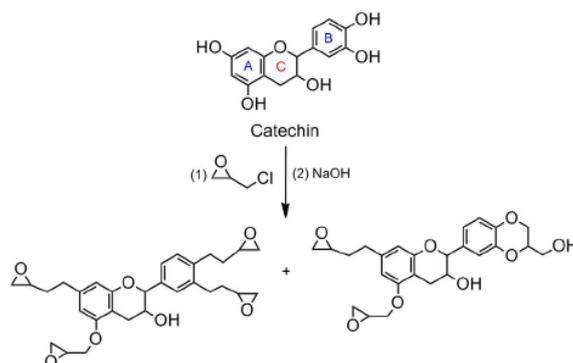


Figura 2.14 - Schema dell'epossidazione della catechina ^[2]

I polimeri risultanti mostrano buona stabilità termica, con temperatura T_s ('statistic heat resistant index temperature') di circa 169 °C, quasi identica alle resine BPA reticolate con lignina. La T_g è 178 °C (da DSC), quindi ottima anche per applicazioni avanzate. Lo stesso studio riporta anche le due tecniche di evaporazione per estrarre la catechina dal tè verde: essiccazione a caldo e a freddo (heat-drying e freeze-drying). La catechina estratta a caldo produce termoindurenti con inferiore stabilità termica ($T_s = 148$ °C): da ciò si evince che il metodo di estrazione dei componenti è un aspetto importante per lo sviluppo di polimeri derivati da polifenoli.

Nel dettaglio, sono stati sintetizzati glicidil etere di catechina (GEC) e glicidil etere di estratto di tè verde (GEGTE), a caldo (HD) e a freddo (FD). È stato possibile reticolare GEC e GEGTE la lignina (Lg), realizzando dei polimeri interamente bioderivati.^[30] Questi, rispetto a DGEBA/Lg, presentano valori superiori di T_g e resistenza meccanica, valori simili di stabilità termica ($T_{d5\%}$) e ottima resistenza chimica [tab. 2.8, GEBPA=DGEBA]. Perciò, sarebbero ottimi sostituti anche in materiali per l'elettronica.

Tabella 2.8 - Proprietà termomeccaniche delle resine reticolate con lignina ^[2]

| System | T_{d5} (°C) | T_g (°C) | Flexural strength (MPa) | Swelling ratio (%) with THF |
|------------|---------------|------------|-------------------------|-----------------------------|
| GEC-Lg | 302 | 178 | 63 | 0 |
| GEHDGTE-Lg | 299 | 155 | 56 | 0 |
| GEFDGTE-Lg | 300 | 173 | 40 | 0 |
| GEBPA-Lg | 320 | 150 | 29 | 5 |

Un'altra ricerca^[31] ha comparato i polimeri ottenuti rispettivamente da catechina epossidata, estratto di tè verde epossidato e resine BPA. L'estratto di tè verde contiene molti composti fenolici con catechine e gallati (gruppi estere dell'acido gallico, un componente dei tannini). La reticolazione con la diammina IPDA ha mostrato che le resine bioderivate presentano miglior modulo conservativo E' rispetto ai sistemi BPA: 2340 e 1500 MPa contro 1290 MPa, indicando maggiori proprietà meccaniche delle resine bio. Il reticolo polimerico derivato dal tè verde, nonostante mostri un modulo E' superiore, ha una T_g inferiore rispetto a quella del reticolo ottenuto dalla catechina: 142 °C contro 179 °C (analisi DMA, picco di $\tan\delta$); questo potrebbe essere dovuto alla disomogeneità di gruppi funzionali, che faciliterebbero la mobilità di catena. Le proprietà termomeccaniche sono in ogni caso promettenti per l'impiego dei tannini come sostituti delle resine epossidiche petrolchimiche [tab. 2.9].

Tabella 2.9 - Riepilogo dello studio [31] ^[2]

| | | | |
|---------------------|--|---|---|
| Epoxidized catechin | <ul style="list-style-type: none"> • Methanol soluble lignin • Isophorone diamine (IPDA) | <ul style="list-style-type: none"> • T_g (based on DSC thermograms) of 178 °C • 1500 MPa < E' at 30 °C < 2340 MPa • 142 °C < T_g (based on $\tan \delta$ peaks) < 179 °C | DGEBA replacements in coatings, laminates, adhesives, floorings, pavings, composites, and electronics |
|---------------------|--|---|---|

2.3.2 Cardanolo

Il cardanolo è un sottoprodotto non commestibile estratto dall'olio di gusci di anacardo [fig. 2.15]. Grazie all'ampia produzione delle coltivazioni di anacardio (2.7 milioni di tonnellate annue)^[32], specialmente in Brasile, il cardanolo rappresenta una risorsa rinnovabile molto importante. Viene

già impiegato per creare numerose resine epossidiche (es. novolacche) e poliuretani.^[33] Il cardanolo è un liquido giallo, un fenolo alchilico con vari gradi di insaturazione [fig. 2.16].

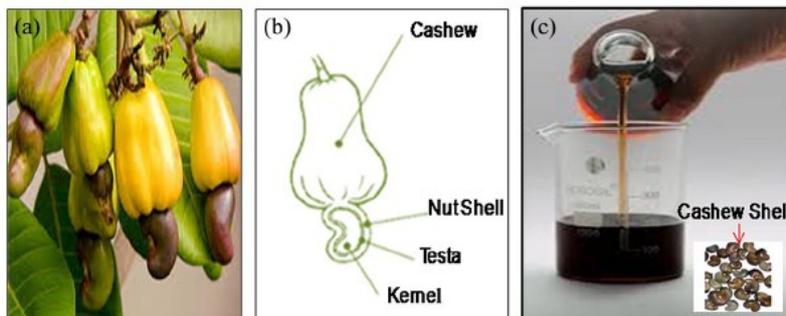


Figura 2.15 - (a) Frutto dell'anacardio, (b) sezione del frutto, (c) olio di gusci di anacardo ^[2]

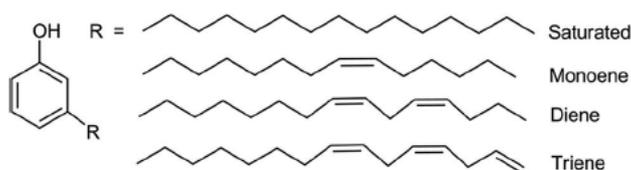


Figura 2.16 - Struttura chimica del cardanolo ^[2]

I polimeri ottenuti dopo epossidazione e reticolazione non raggiungono però proprietà termomeccaniche paragonabili a quelle della resina DGEBA. Uno studio del 2014^[34] riporta l'ottenimento di campioni con $T_g < 50\text{ °C}$ e densità di reticolazione 5 volte inferiore a quella ottenuta con la DGEBA nelle medesime condizioni di reazione. Per rimpiazzare i materiali a base BPA, sono necessarie proprietà termomeccaniche decisamente superiori: a tal fine, uno studio del 2015^[35] ha impiegato sorbitolo e isosorbide come reagenti epossidati in resine cardanolo. È riportato lo studio di diverse miscele di sorbitolo-cardanolo e isosorbide-cardanolo. Il sistema sorbitolo-cardanolo 1:1 (rapporto in peso) porta all'ottenimento di una T_g di 60 °C (da analisi DSC), contro i 48 °C dell'isosorbide-cardanolo 1:1. Per sistemi 3:1, isosorbide-cardanolo raggiunge gli 83 °C . Ciò sottolinea come la combinazione di reagenti epossidici bioderivati possa alterare in meglio le proprietà delle resine polifenoliche, al fine di produrre sistemi con proprietà vicine a quelle delle resine a base BPA. I risultati sono riepilogati in tabella 2.10.

Tabella 2.10 - Riepilogo degli studi [34] e [35] ^[1]

| | | | |
|---------------------|---|---|----------|
| Epoxidized cardanol | <ul style="list-style-type: none"> • IPD • Jeffamine D400 diamine • Jeffamine T403 | <ul style="list-style-type: none"> • $15\text{ °C} < T_g$ (based on E'' peaks) $< 50\text{ °C}$ • $37\text{ °C} < T_g$ (based on DSC thermograms) $< 60\text{ °C}$ • $7\text{ MPa} < E'$ at $20\text{ °C} < 1218\text{ MPa}$ • $294\text{ °C} < T_{d30\%}$ (TGA in N_2) $< 366\text{ °C}$ | Coatings |
|---------------------|---|---|----------|

2.4 Resine naturali

Le resine naturali sono solitamente liquidi viscosi, prodotti dagli alberi in apposite cellule resinifere, che possono essere secreti attraverso la corteccia, i fiori o i boccioli. Tali resine sono composte principalmente da *terpeni* - sostanze dal forte e piacevole odore, strutturate con subunità isopreniche - e da acidi resinici.^[36] La *colofonia* (inglese: 'rosin') è una sostanza solida, ottenuta dalla resina di trementina per riscaldamento ed evaporazione dei composti terpenici volatili. La *gomma naturale* (cis-poliisoprene) è anch'essa costituita da catene isopreniche, ed è ricavata dal lattice dell'albero della gomma [fig. 2.17]. Terpeni, colofonia e gomma naturale sono oggetto di studio per l'impiego in resine epossidiche biologiche.

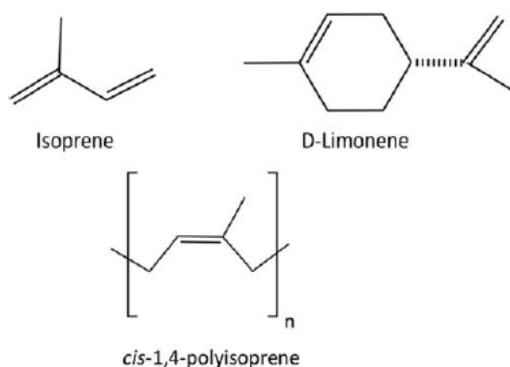


Figura 2.17 - Strutture di isoprene, D-limonene (terpene ciclico), gomma naturale ^[1]

2.4.1 Terpeni

Il termine 'terpene' si riferisce alle sostanze naturali a base isoprene ottenute da semi vegetali, fiori, foglie, steli e radici. Molti terpeni sono usati nelle fragranze per i loro gusti e profumi marcati. Vengono classificati per il numero di unità di isoprene: semiterpeni (isoprene singolo), monoterpeni (due isopreni), sesquiterpeni (tre), diterpeni (quattro), ecc.^[37] I terpeni sono anche distinti in base alle diverse strutture: aciclici, monociclici, biciclici, ecc. Di seguito verranno presentate una generica resina epossidica terpenica e la più specifica unità strutturale limonene.

La resina epossidica *terpene-estere maleico* (TME) è stata sintetizzata dalla trementina e usata per la preparazione di un rivestimento ibrido poliuretano/epossidico, in uno studio del 2014.^[38] Il film ottenuto è trasparente, flessibile e ha ottima stabilità termica ($T_{d50\%}$ oltre i 400 °C); ciò lo rende una buona alternativa ai coating attuali. Inoltre, TME e una sua sospensione acquosa (WTME) erano state esaminate già nel 2007 come alternativa bio alle resine BPA.^[39] Tuttavia, in quel caso le proprietà meccaniche ottenute non erano soddisfacenti. Ma nel 2015, lo stesso gruppo è stato in grado di migliorarle inserendo *nanowhiskers di cellulosa* (CNWs) nella WTME, realizzando nanocompositi reticolati con un'ammina (vd. 4.3.1). L'introduzione di 8%_{wt} di CNWs nella matrice di WTME permette l'aumento del modulo E' , del modulo elastico E (da 295.6 a 800.1 MPa) e della resistenza a trazione (da 7.08 a 15.2 MPa).^[39]

Il *D-limonene* [fig. 2.17], un terpene usato nelle fragranze e nei rivestimenti, era stato precedentemente analizzato per sintetizzare resine epossidiche: D-limonene/naftolo (derivato del naftalene) come sostituto biobased per le resine DGEBA.^[40] Rispetto a queste, le resine D-limonene/naftolo - reticolate con diciandiammide - mostravano T_g superiore di 75 °C, maggiore

stabilità termica con T_{max} (temperatura di massima velocità di perdita peso, in aria) superiore di circa 40 °C [tab. 2.11]. Nonostante queste ottime premesse, le ricerche più recenti sul D-limonene si sono concentrate soltanto sul suo utilizzo come legante per altri composti terpenici nella produzione di coating.^[41]

Tabella 2.11 - Riepilogo dello studio [40]^[1]

| | | | |
|--|--|--|----------------------------------|
| Glycidyl ether of limonene alkylated naphthol-formaldehyde | <ul style="list-style-type: none"> • Dicyanodiamide • Bisphenol A-formaldehyde novolac resin | <ul style="list-style-type: none"> • 171 °C < T_g (based on DSC thermograms) < 182 °C • 332 °C < $T_{d10\%}$ (TGA in air) < 343 °C | DGEBA replacments in electronics |
|--|--|--|----------------------------------|

2.4.2 Colofonia

La colofonia è un'abbondante risorsa naturale ricavata dalle conifere o dagli scarti dell'industria cartiera. Si tratta di una miscela complessa di acidi resinici ad alto peso molecolare e di altre sostanze oleose.^[42] Storicamente, è stata utilizzata in saponi, inchiostri, rivestimenti, adesivi. Recentemente, data la rigidità della sua struttura policiclica, ha suscitato interesse nel campo dei polimeri [fig. 2.18].

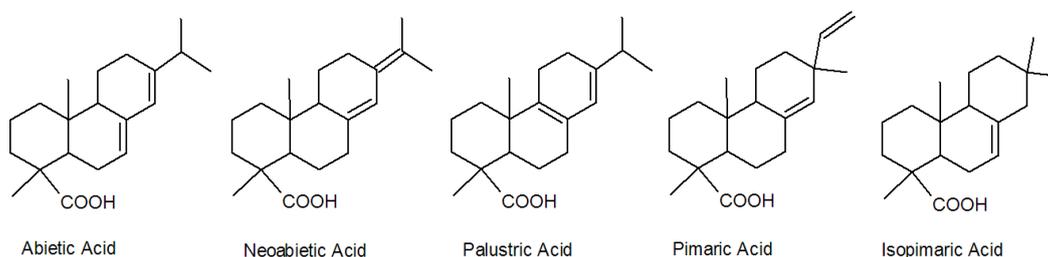


Figura 2.18 - Acidi resinici costituenti la colofonia^[2]

Un derivato della colofonia è l'acido fumaro-pimarico (FPA), strutturato ad anelli condensati, che in uno studio del 2013 è stato epossidato con ECH, ottenendo la resina FPAE.^[43] Reticolato con l'anidride MHPA, mostra un'ottima T_g (167 °C) grazie alla sua rigidità molecolare; la stabilità termica e la resistenza a trazione sono buone. In tabella 2.12, FPAE è a confronto con una resina petrolchimica equivalente (E-44).

Tabella 2.12 - Proprietà termomeccaniche delle resine FPAE ed E-44^[2]

| Sample | T_g (°C) | $T_{d5\%}$ (°C) | T_{max} (°C) | Tensile strength (MPa) | Modulus (GPa) | Elongation (%) |
|--------|------------|-----------------|----------------|------------------------|---------------|----------------|
| E-44 | 140 | 342.2 | 408.95 | 56.25 | 0.29 | 12.35 |
| FPAE1C | 167 | 328.5 | 402.19 | 48.54 | 0.471 | 13.37 |

In una ricerca del 2015, alcuni derivati della colofonia sono stati epossidati e reticolati con un indurente ricavato anch'esso da colofonia, l'acido imidocarbossilico/anidride dirosin-maleica, per realizzare polimeri con proprietà confrontabili a quelle della DGEBA.^[44] Si sono ottenuti moduli E' paragonabili (1.58-1.71 GPa a T_{amb}) e T_g superiori di circa 10-30 °C (da DMA) [tab. 2.13]. Perciò, la colofonia e i suoi derivati hanno un potenziale industriale come fonte per resine e indurenti.

Tabella 2.13 - Riepilogo dello studio [44] ^[1]

| | | | |
|---|---|--|----------------------------------|
| Epoxidized rosin derivatives (tetra-glycidyl dimaleopimaryl ketone) (TGK) | <ul style="list-style-type: none"> • Rosin-based cross-linker • Dirosin-maleic anhydride imidodicarboxylic acid • <i>p</i>-phenylene diamine | <ul style="list-style-type: none"> • $0.71 \text{ GPa} < E' \text{ at } 25^\circ\text{C} < 1.71 \text{ GPa}$ • $122^\circ\text{C} < T_g \text{ (based on } \tan \delta \text{ peaks)} < 140^\circ\text{C}$ | Replacements for BPA in coatings |
|---|---|--|----------------------------------|

2.4.3 Gomma naturale

La gomma naturale è ricavata dall'albero della gomma, autoctono del Sudamerica, ma coltivato anche in zone come il Sud-est asiatico e l'Africa. È uno dei più importanti polimeri naturali, dato il suo ampio impiego nella produzione di pneumatici, adesivi e isolanti.

Le gomme naturali epossidate (ENR) sono state impiegate come *modificatori di proprietà* in resine tradizionali e per rinforzare nanocompositi.^[45] Nello specifico, in uno studio del 2014, ENR è stata miscelata con DGEBA.^[39] L'aggiunta di ENR al 20%_{wf} ha abbassato la T_g (da 118 a 109 °C, DMA), mentre la stabilità termica è rimasta invariata, con T_{max} costante sui 400 °C.

In una ricerca del 2015, ENR liquida (LENR) è stata impiegata come *tenacizzante* di matrice per compositi epossidici fibrorinforzati.^[46] LENR è stata aggiunta a un composito ibrido con fibre vetro/kenaf (fibra tessile vegetale), al fine di avvicinarne le proprietà meccaniche al tradizionale composito con sole fibre vetro. In effetti, l'aggiunta di LENR ha aumentato la resilienza del 40%, la resistenza a flessione del 13% e il modulo a flessione del 15% [tab. 2.14]. Questo promettente risultato sottolinea l'applicabilità nel campo industriale delle miscele di sostanze sintetiche e naturali.

Tabella 2.14 - Riepilogo dello studio [46] ^[1]

| | | | |
|---|--|--|--|
| Liquid epoxidized natural rubber (LENR) | <ul style="list-style-type: none"> • Epikure d230 | <ul style="list-style-type: none"> • Impact strength of 7.6 kJ m^{-2} • FS of 58 MPa • E_{bend} of 3.25 GPa | Fiber-reinforced epoxy composites in the automotive industry |
|---|--|--|--|

2.5 Lignina e derivati

La lignina è un polimero naturale che si trova nelle pareti cellulari delle piante (15-40% del peso a secco), la cui funzione è fornire supporto strutturale e rigidità.^[47] La lignina possiede gruppi aromatici, ed è estratta nei processi dell'industria cartiera [fig. 2.19]. Il legno è separato in lignina, cellulosa ed emicellulosa. La lignina non è usata nella produzione della carta poiché può causarne degradazione e scolorimento; viene invece riciclata principalmente come combustibile di basso livello. Al 2010, le industrie cartiere estraevano ogni anno quasi 50 milioni di tonnellate di lignina e ne bruciavano circa il 98%; solo il 2% era usato per creare sottoprodotti, come agenti disperdenti o leganti.

L'abbondanza di questa risorsa rinnovabile e la sua struttura aromatica le conferiscono un grande potenziale per l'utilizzo nelle industrie chimiche. I prodotti ottenibili dalla lignina e le loro

caratteristiche dipendono dalla materia prima e dai metodi di separazione e trasformazione adottati. Il processo Kraft consiste nel trattare scaglie legnose con idrossido di sodio e solfuro di sodio, rompendo così i legami tra lignina e cellulosa. Il processo Organosolv sfrutta un solvente organico per separare la lignina, ed è più ecologico del Kraft. Dalla lignina si possono ricavare carbone attivo, fibre di carbonio, resine e vanillina.^[48]

Uno studio del 2015^[49] ha confrontato le resine epossidiche preparate con diversi tipi di lignina, ricavata da tre biomasse: cedro, eucalipto e bambù, per valutare la loro applicabilità nel settore dell'elettronica. Le resine sono state reticolate con un indurente derivato anch'esso dalla lignina, creando così un polimero totalmente a base lignina. I prodotti sono stati comparati con DGEBA reticolata con lo stesso bioindurente. Gli intervalli di temperatura di decomposizione termica dei polimeri di lignina sono leggermente inferiori a quelli della DGEBA, 259-336 °C contro 315-378 °C, ma comunque soddisfacenti [tab. 2.15].

Tabella 2.15 - Riepilogo dello studio [49]^[1]

| | | | |
|--|---|--|-------------|
| Cedar, eucalyptus and bamboo-derived epoxies | <ul style="list-style-type: none"> • Lignin-based curing agent • Commercial curing agent TD2131 | <ul style="list-style-type: none"> • 259 °C < $T_{d5\%}$ (TGA in N₂) < 336 °C | Electronics |
|--|---|--|-------------|

Altri derivati della lignina industrialmente disponibili, come la *vanillina* - una molecola monoaromatica [fig. 2.19] - sono stati analizzati; una ricerca del 2015^[50] ha sviluppato termoindurenti epossidici da oligomeri ricavati da essa. Il metossi-idrochinone è stato sintetizzato dalla vanillina, epossidato e reticolato con una diammina (IPDA). Le proprietà termiche risultanti sono superiori a molti altri biopolimeri trovati in letteratura: le T_g sono comprese tra 80-110 °C (da DSC), quindi prossime a quelle della DGEBA, mentre le proprietà meccaniche non sono state valutate.

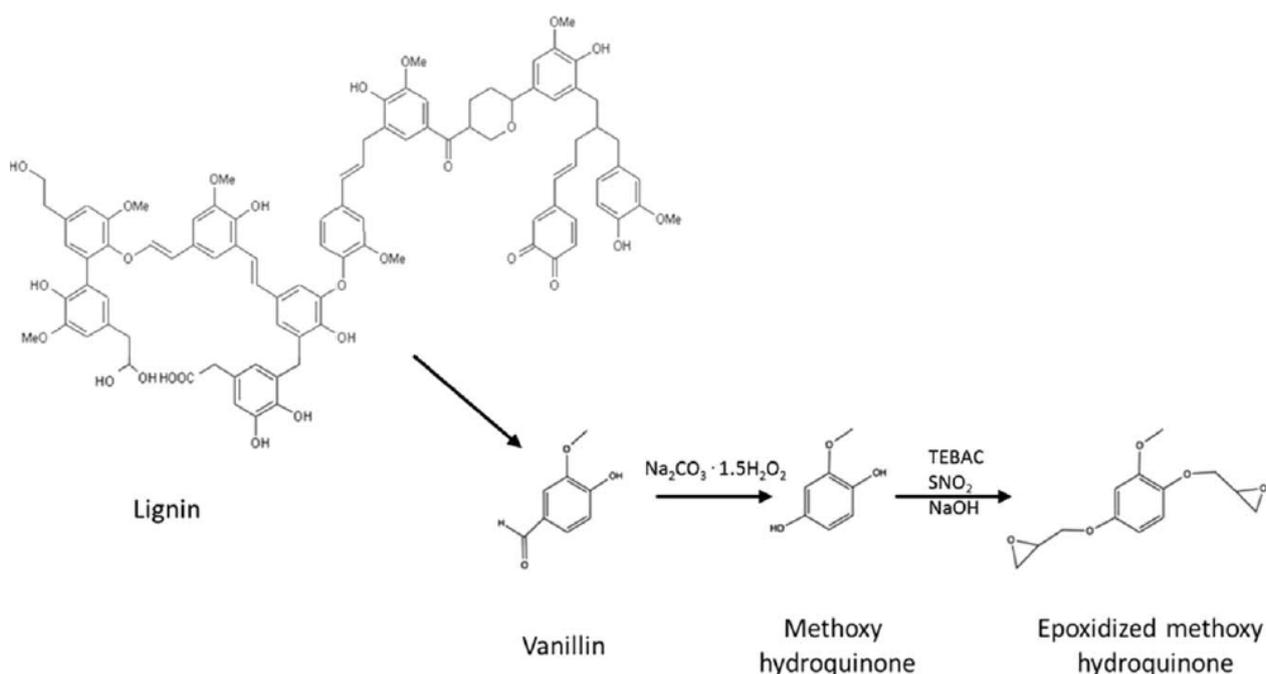


Figura 2.19 - Strutture chimiche di lignina, vanillina, metossi-idrochinone^[1]

In un altro studio del 2015^[51] sono stati realizzati *nanocompositi* da sostanze a base lignina. Diidroeugenolo (DHE) è stato ricavato dalla lignina ed epossidato. La resina ottenuta è stata combinata con nano-argilla per aumentare la stabilità termica del biopolimero. L'analisi TGA ha mostrato un forte incremento della $T_{d5\%}$, dai 190 °C del polimero puro ai 251 °C del composito con 12%_{wt} di nano-argilla. Inoltre, la T_g (da DMA) è aumentata da 40 a 51 °C con l'aggiunta del 6%_{wt} di filler.

2.6 Altre biomasse

2.6.1 Acido gallico

L'acido gallico (acido 3,4,5-triidrossibenzoico) è tra le più abbondanti e rinnovabili risorse naturali, presente sia allo stato puro sia come componente dei tannini in noci di galla, foglie di tè, sommacco, corteccia di quercia e altre piante.^[52] Attualmente è già impiegato in alcuni processi industriali. L'acido gallico possiede un anello benzene, tre gruppi ossidrilici e uno carbossilico; il che lo rende simile al BPA.

Uno studio del 2013 ha valutato una resina epossidica ottenuta dall'acido gallico [fig. 2.20]. La sintesi è stata condotta tramite un'allilazione degli -OH seguita da un'eossidazione dei doppi legami allilici formati, in presenza di m-CPBA.^[53] Il risultante glicidil etere di acido gallico (GEGA) è stato reticolato con l'amminico IPDA. La T_g è stata molto più alta di quella del sistema DGEBA/IPDA: 233 °C contro 160 °C. Ciò può essere spiegato grazie alla maggiore funzionalità epossidica di GEGA, che ha portato a una maggiore densità di reticolazione.

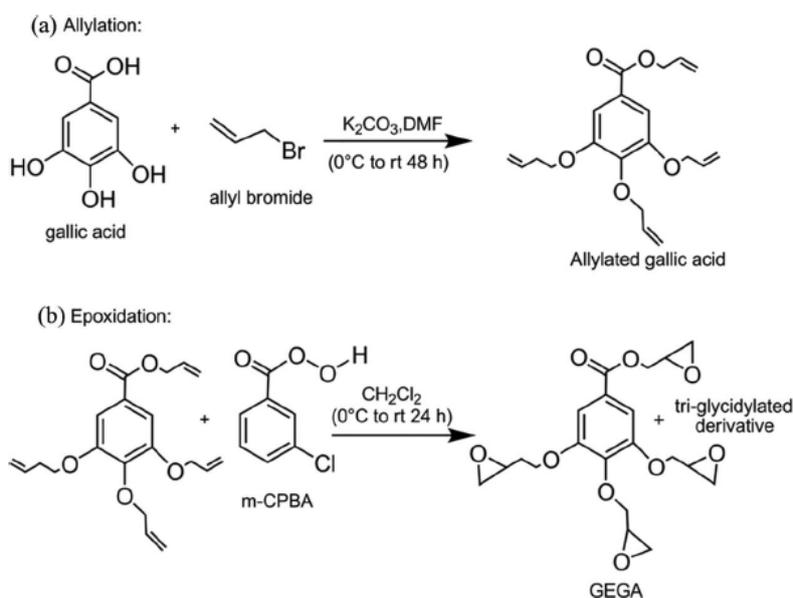


Figura 2.20 - Schema della sintesi del glicidil etere di acido gallico ^[2]

Inoltre, GEGA può essere usato come agente disperdente nelle sospensioni grafene poiché è in grado di creare forti interazioni π - π . Il GEGA svolge così un duplice ruolo nei compositi grafene/eossido: promuovere la dispersione del filler nella matrice e ancorare il grafene al reticolo, migliorando così le proprietà del composito.^[54]

2.6.2 Acido cinnamico

L'acido cinnamico è un acido carbossilico-benzenico, di colore bianco, caratterizzato da un odore di miele e fiori. Questa sostanza è presente nell'olio essenziale di cannella (inglese: 'cinnamon'), in balsami come lo storace e nel burro di karité.

In una ricerca del 2014^[55] è stata sintetizzata una resina epossidica da acido cinnamico [fig. 2.21]; la sua viscosità a T_{amb} (0.67 Pa·s) è inferiore a quella delle comuni resine epossidiche (3.31 Pa·s per la DER332™, a base BPA), indicando una miglior processabilità. L'acido cinnamico è stato convertito a diacido e quindi epossidato con m-CPBA. La resina Cin-epoxy è stata reticolata con tre anidridi (DPMA, HHPA, MNA) e confrontata con la tradizionale DER332. Cin/MNA ha esibito reattività superiore di DER332/MNA per via della struttura molecolare più flessibile, e anche la miglior T_g fra le tre Cin-epoxy: 116 °C. Cin/MNA e DER332/MNA mostrano simile stabilità termica ($T_{d5\%}$: 328.0 °C contro 327.1); ciò indica che la Cin-epoxy è un'ottima candidata per sostituire le resine petrolchimiche.

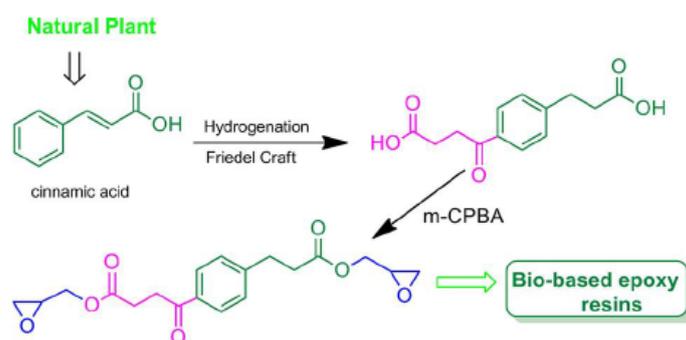


Figura 2.21 - Schema della sintesi della resina di acido cinnamico ^[2]

2.6.3 Eugenolo

L'eugenolo è un liquido oleoso - incolore o giallino - estratto da alcuni oli essenziali, come garofano, cannella, noce moscata, basilico e alloro. È una sostanza già usata come antiossidante-stabilizzante nell'industria della plastica e della gomma. La sua struttura chimica contiene un anello fenolico con un gruppo metossido e un gruppo allile, perciò può essere facilmente epossidato con m-CPBA ed ECH ^[56]

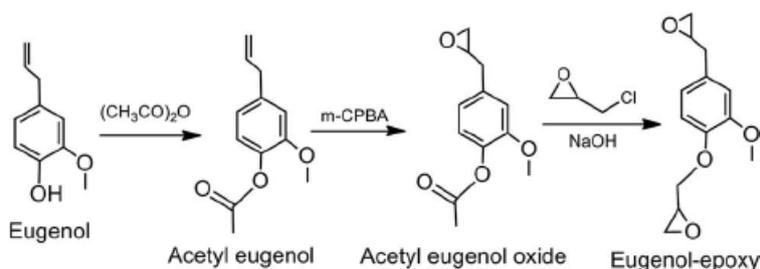


Figura 2.22 - Schema dell'epossidazione dell'eugenolo ^[2]

La resina epossidica da eugenolo (Eu-EP) è stata confrontata con la resina commerciale DER353™; la prima è stata reticolata con acido maleopimarico (MPA), indurente bioderivato dall'acido abietico presente nelle oleoresine dei pini, mentre la seconda con una tradizionale anidride, HHPA. Il sistema EuEP/MPA ha esibito reattività simile a DER353/HHPA, e così anche le proprietà termomeccaniche, con una T_g addirittura superiore: 155 °C contro 106 °C [tab. 2.16].^[56]

Tabella 2.16 - Proprietà termomeccaniche dei reticoli Eu-EP e DER353 [2]

| Parameter | Eu-EP/HHPA/EMID | | Eu-EP/MPA/EMID | | DER353/HHPA/EMID |
|--|-----------------|-------------|----------------|-------------------|------------------|
| | 1/0.8/0 | 1/0.8/0.08 | 1/0.8/0 | 1/0.8/0.12 | 1/0.8/0.08 |
| T_p (°C) ^a | 214.2 | 132.7/143.8 | 230.4 | 120.0/141.3/152.9 | 135.7/148.4 |
| ΔH (J g ⁻¹) ^a | 237 | 445 | 69.9 | 262 | 287 |
| E_a (kJ mol ⁻¹) | 65.9 | 65.7/73.4 | 68.9 | 63.2/68.1/71.2 | 60.0/72.5 |
| T_{d5} (°C) ^b | — | 321.2 | — | 316.9 | 341.4 |
| T_g (°C) | — | 114.2 | — | 155.3 | 106.1 |
| G' (GPa) | — | 2.8 | — | 2.9 | 2.9 |

Un altro studio ha mostrato come le resine derivate da eugenolo presentino una *infiammabilità* ridotta rispetto alla DGEBA, con carattere autoestinguente. Ciò è dovuto alle proprietà antiossidanti della sostanza, che ha struttura simile agli 'scavenger': gli additivi impiegati contro la degradazione termo-ossidativa dei polimeri.^[57]

3. Indurenti bioderivati

Il processo di indurimento di una resina ne implica il cambiamento delle proprietà al fine di formare una struttura a reticolo. Per compiere il processo, alla resina vengono aggiunti degli agenti reticolanti, o indurenti. Quelli commercialmente disponibili sono svariati, e il loro effetto sulla cinetica di reticolazione è sempre sotto indagine. Gli indurenti più comuni sono: ammine, ammidi, anidridi, fenoli e polifenoli, anche naturali [fig. 3.1].^[58] I più utilizzati sono di origine fossile, e spesso sono tossici.

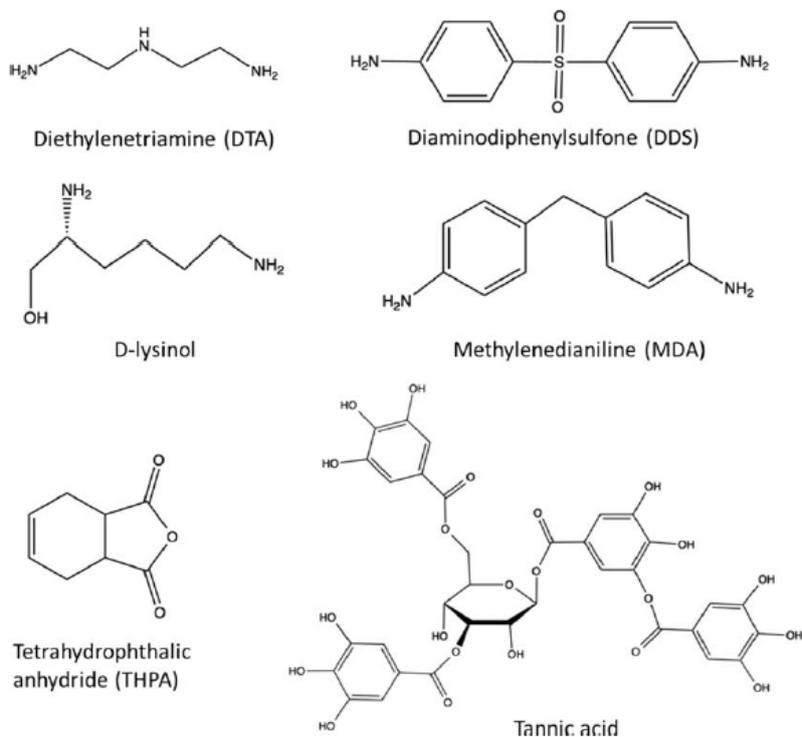


Figura 3.1 - Strutture chimiche di indurenti: DTA, DDS e MDA sono ammine tossiche; il lisinolo è un amminoacido biologico; THPA è un'anidride tradizionale; l'acido tannico è un polifenolo naturale.^[1]

Negli ultimi anni, quindi, si è fatta sentire la necessità di sviluppare indurenti da materie prime naturali e rinnovabili. Alcuni esempi sono oli vegetali modificati, ammine da colofonia, acidi e anidridi biologici, polifenoli, lignina, acidi resinici e terpeni [fig. 3.2].^[59]

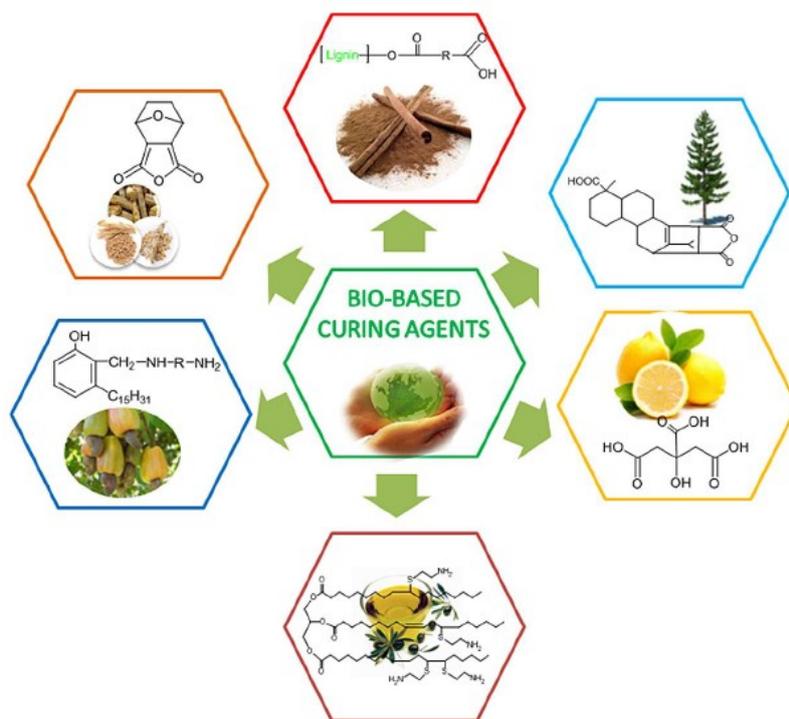


Figura 3.2 - Alcuni agenti reticolanti bioderivati ^[2]

3.1 Ammine e derivati

Le ammine e i loro derivati comprendono un ampio spettro di indurenti. Le ammine sono diffusamente utilizzate nelle resine per la loro nucleofilia, che permette loro di essere reattive a temperatura ambiente. ^[60]

3.1.1 Poliammine

Una poliammina ricavata dall'olio di vinaccioli è stata impiegata come indurente per resine epossidiche in due studi (2011 ^[60] e 2015 ^[10]). L'olio di vinaccioli amminizzato (AGSO) è stato usato per reticolare ELO [fig. 3.3]; si è confrontato con un altro indurente ricavato dall'olio di vinaccioli (acido grasso amminizzato, AFA) e con un agente reticolante commerciale, Priamina™. Il polimero con AGSO mostra una T_g (da DMA) di -38 °C, quello con Priamina -31 °C, mentre quello con AFA -9 °C, quindi la migliore. Il modulo conservativo (DMA) segue un andamento simile, con ELO/AFA nettamente superiore alle altre formulazioni. Tuttavia, le basse proprietà dei polimeri ottenuti non ne permettono l'utilizzo in materiali compositi.

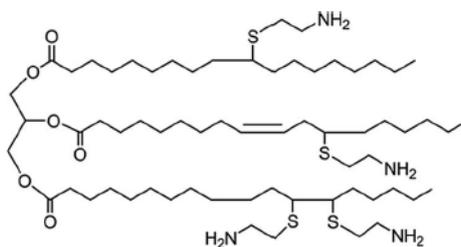


Figura 3.3 - Struttura di reticolazione tra AGSO ed ELO ^[2]

3.1.2 Ammine aromatiche

Le ammine aromatiche biobased possono conferire stabilità termomeccanica ai termoindurenti epossidici. Il *cardanolo* è già una fonte di queste, ma i metodi di produzione non sono molto ecologici, siccome necessitano di formaldeide. Uno studio del 2015 ha però creato una bioammina aromatica funzionalizzando cardanolo in condizioni più miti, con l'utilizzo dell'accoppiamento tiol-ene.^[35] Le resine indurite con le bioammine hanno mostrato proprietà paragonabili alle resine reticolate con ammine commerciali derivate da cardanolo. Ad esempio, da analisi TGA in N₂, si sono ottenute $T_{d10\%}$ di 328 °C per i polimeri con bioammine e di 325 °C per quelli con ammine commerciali. Le T_g (da DSC) erano più discrepanti, 19 °C per le bioammine e 30 °C per le commerciali. Nonostante ciò, il metodo tiol-ene per creare indurenti cardanolici amminici risulta promettente.

3.1.3 Ammine furaniche

Le unità furaniche sono derivate principalmente da polisaccaridi e sono usate per ottenere non solo resine epossidiche, ma anche indurenti amminici. Numerose ammine furaniche sono state ricavate e studiate [fig. 3.4].^[61]

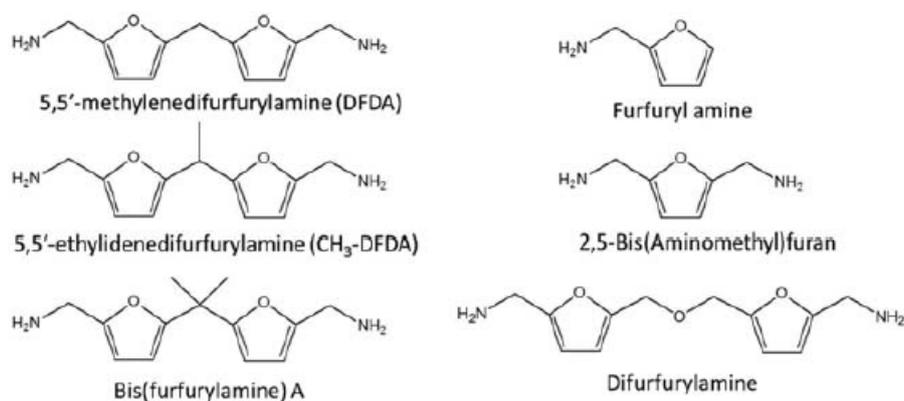


Figura 3.4 - Formule di struttura delle ammine furaniche ^[1]

Una ricerca del 2015^[62] ha valutato due di questi indurenti, DFDA e CH₃-DFDA, per reticolare un epossido furanico (BOF), creando polimeri totalmente furan-based, e quindi - più in generale - ricavati da polisaccaridi. Questi due termoindurenti hanno rivelato buoni valori di T_g (62 e 69 °C, da DMA) e di modulo E' (3.5 GPa). Il campione con CH₃-DFDA mostra una T_g superiore per la presenza di un gruppo metile aggiuntivo, che limita la mobilità di catena. Riguardo la TGA, per entrambi i polimeri la T_{onset} (o $T_{d5\%}$) è di circa 270 °C, con prodotto di char del 40%_wt. Questo elevato residuo carbonioso è dovuto probabilmente alla struttura ciclica furanica, e ne suggerisce l'impiego come materiale *antifiamma*.

Inoltre, gli stessi indurenti sono stati usati per reticolare la DGEBA. I campioni DGEBA/DFDA e DGEBA/CH₃-DFDA han mostrato T_g di 128 e 142 °C, indicando che gli indurenti furanici possono anche migliorare le proprietà delle resine tradizionali [tab. 3.1].

Tabella 3.1 - Riepilogo dello studio [62] ^[1]

| | | | |
|--|---|---|--|
| Furan-based epoxy 2,5-bis[[2-oxiranyl- methoxy)methyl]- furan (BOF) | <ul style="list-style-type: none"> • 5,5'-methylene-difur- furylamine (DFDA) • 5,5'-ethylidene-difur- furylamine (CH₃- DFDA) | <ul style="list-style-type: none"> • 62 °C < T_g (based on tan δ peaks) < 142 °C | Coatings, adhesives, and composites |
|--|---|---|--|

Un altro studio del 2015^[50] ha sintetizzato l'agente reticolante bis(furfurylamine)-A, utilizzandolo con due resine: una tradizionale DGEBA e una da vanillina (diglicidil etere di metossi-idrochinone, DGMHQ). Le T_g ottenute da DSC per i sistemi DGEBA e DGMHQ sono state 98 e 74 °C [tab. 3.2]; sono apprezzabili, ma comunque inferiori a quelle ottenute reticolando le stesse resine con l'ammina commerciale IPDA: 166 e 132 °C, rispettivamente.

Tabella 3.2 - Riepilogo dello studio [50] ^[1]

| | | | |
|---|--|---|---|
| Vanillin-based digly- cidyl ether of methoxyhydroqui- none (DGMHQ) | <ul style="list-style-type: none"> • bis(furfurylamine)-A | <ul style="list-style-type: none"> • 74 °C < T_g (based on DSC therograms) < 98 °C | Marine, automobile, or food industries |
|---|--|---|---|

Indurenti diamminici da *isosorbide* (ISODA) sono stati sintetizzati [fig. 3.5] e usati per reticolare la tradizionale DGEBA e la bioderivata DGEI (diglicidil etere di isosorbide), a confronto con l'ammina petrolchimica DETA.^[63] I risultati mostrano che DGEI/ISODA - biopolimero totalmente a base isosorbide - possiede valori simili a DGEBA/DETA in quanto a T_g (75 °C contro 74), resistenza a trazione e resilienza.

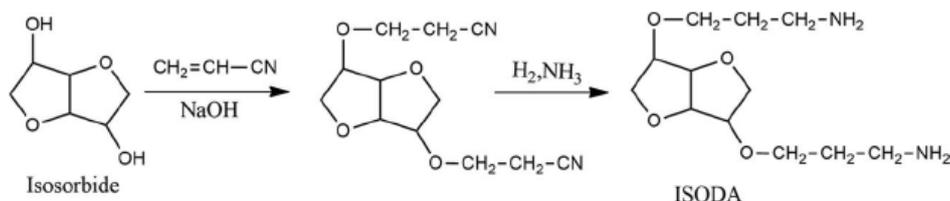


Figura 3.5 - Sintesi di ISODA ('isosorbide diamine') ^[2]

3.1.4 Amminoacidi

Gli amminoacidi sono importanti sostanze biologiche. Industrialmente, sono preparati via fermentazione o metodi enzimatici. Per esempio, l'idrogenazione della *lisina* - prodotta con fermentazione degli zuccheri - genera l'amminoacido modificato lisinolo [fig. 3.1], che può fungere come ottimo indurente per resine epossidiche.

La preparazione e l'uso del lisinolo sono stati analizzati in uno studio del 2014, per reticolare DGEBA e confrontarlo con un indurente tradizionale: dietilentriammina (DETA).^[64] I polimeri risultanti hanno resistenze meccaniche simili: 4.6 MPa per DGEBA/lisinolo e 4.7 per DGEBA/DETA; così anche la stabilità termica (da TGA), con T_{onset} di 300 °C e 350 °C, rispettivamente. Ciò indica che il lisinolo è un buon sostituto biobased degli indurenti tradizionali.

Un altro amminoacido diffuso è il *triptofano*. Nel 2015, è stato usato come agente reticolante per un sistema DGEBA/nanoparticelle di silice, creando un nanocomposito per eventuali applicazioni elettroniche.^[65] Si è stabilito che un rapporto molare 2:1 tra DGEBA e triptofano, col 5%_{wt} di silice

nanoparticellare (SiNP), apporta le migliori proprietà termomeccaniche: la T_g (da DSC) risulta 101.9 °C, quindi molto vicina a quella di DGEBA reticolata con indurenti petrolchimici.

3.2 Acidi carbossilici

Gli acidi carbossilici sono agenti reticolanti diffusi, solitamente derivati da fonti petrolchimiche. Tuttavia, si possono ricavare anche da fonti naturali, come estratti di frutta e acidi grassi.^[59]

In una ricerca del 2013^[66] ESO è stato reticolato con una soluzione acquosa di *acido citrico* (CA), senza altri solventi o catalizzatori [fig. 3.6]. Uno studio del 2015^[67] ha utilizzato la stessa soluzione per reticolare una resina epossidica da olio di jatropha (pianta desertica). In entrambi i casi, sono stati creati polimeri totalmente bio.

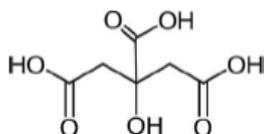


Figura 3.6 - Struttura chimica dell'acido citrico^[2]

Una ricerca del 2015 ha analizzato l'impiego di numerosi acidi carbossilici idrosolubili (acido citrico, malico, tartarico, malonico, ossalico e glutarico) come indurenti per un sistema epossidico bio soia-saccarosio (epoxidized sucrose soyate, ESS).^[68] Gli indurenti naturali hanno dato il via a una rapida reticolazione, creando polimeri biodegradabili con buone proprietà termomeccaniche (T_g di circa 90 °C e T_{onset} di 240-250 °C) [tab. 3.3].

Tabella 3.3 - Riepilogo dello studio [68]^[1]

| | | | |
|---------------------------------|--|--|--------------------|
| Epoxidized sucrose soyate (ESS) | <ul style="list-style-type: none"> • Water-soluble natural acids (citric acid, malic acid, tartaric acid, malonic acid, oxalic and glutaric acid) | <ul style="list-style-type: none"> • 17 °C < T_g (based on tan δ peaks) < 96 °C • 1.82 MPa < E' at 25 °C < 944 MPa | Coatings and films |
|---------------------------------|--|--|--------------------|

Gli *oli vegetali* possono essere usati anche come agenti reticolanti, oltre che per resine epossidiche. L'olio di soia è stato trasformato - in uno studio del 2013^[69] - in un indurente poliacoico per reticolare la resina DGEBA. La sua reattività molto elevata ha permesso alte velocità di conversione (100% in 20' a 120 °C).

Un'altra interessante fonte per bioindurenti è la *lignina*. In una ricerca del 2014, la lignina di tipo Kraft è stata depolimerizzata e fatta reagire con anidride succinica, producendo acido policarbossilico di lignina (LPCA) [fig. 3.7].^[70] È stato usato come indurente per resine convenzionali. Questo ha fornito ai termoindurenti proprietà confrontabili a quelli reticolati con anidridi tradizionali: T_g sopra 70 °C, modulo E' tra 2.4 e 2.7 GPa; perciò LPCA può essere considerato un buon bioindurente o co-indurente per resine epossidiche.

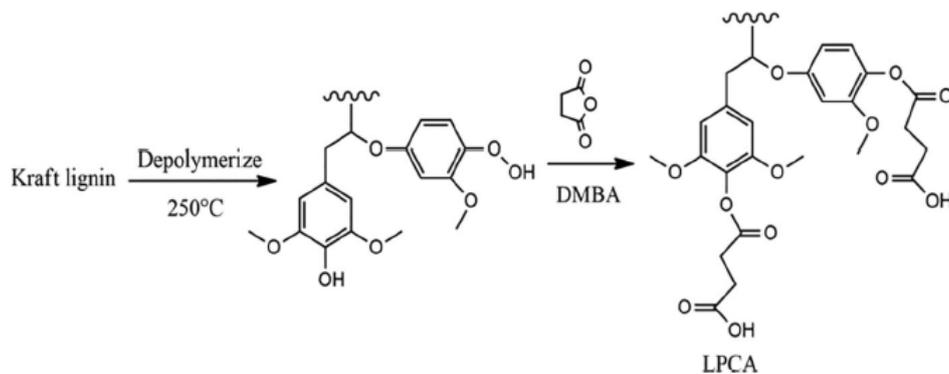


Figura 3.7 - Sintesi dell'acido policarbossilico di lignina ^[2]

3.3 Anidridi

Gli agenti reticolanti a base anidride richiedono, solitamente, condizioni più severe degli amminici per reagire, ma sono eccellenti per applicazioni elettriche. Esistono parecchie fonti naturali per la produzione di questi indurenti.

Le anidridi *terpeniche* sono un esempio: già nel 2008 sono state usate per reticolare resine ESO, formando un polimero completamente bioderivato.^[71] Questo ha mostrato T_g (da DSC) superiore ad ESO reticolato con la tradizionale HPA: 67 °C contro 59 [tab. 3.4]; e così pure per il modulo E' .

Tabella 3.4 - Riepilogo dello studio [71] ^[1]

| | | | |
|------------------------|-----------------------------------|---|---------------|
| Epoxidized soybean oil | • Terpene-based anhydrides (TPAn) | • 59 °C < T_g (based on DSC therograms) < 67 °C | Biocomposites |
|------------------------|-----------------------------------|---|---------------|

Le anidridi da *colofonia*, invece, vengono formate attraverso una serie di esterificazioni. Sono state impiegate in una ricerca del 2014^[70] per reticolare una resina eugenolo (EuEP), ottenendo un polimero totalmente bio. I sistemi con colofonia sono stati raffrontati a sistemi con indurenti anidridici commerciali, come HHPA. I campioni biobased hanno mostrato T_g superiori a quelli tradizionali (155.3 °C contro 114.2 °C, da DMA) e moduli E' simili (2.9 e 2.8 GPa). Le ottime proprietà termomeccaniche dei biopolimeri evidenziano che le anidridi da colofonia sono un'eccellente alternativa rinnovabile agli attuali agenti reticolanti.

Le anidridi da *furani* prendono vita dal furfurale (o 2-furaldeide), un composto organico che può essere estratto da una varietà di prodotti agricoli tra cui mais, avena, grano, crusca, segatura. Da esso è stata ricavata l'anidride ossabicliclocarbossilica (OBCA) [fig. 3.8].^[72] Le resine reticolate con OBCA mostrano buone proprietà ottiche (trasparenza) e termiche, con T_g oltre i 100 °C.

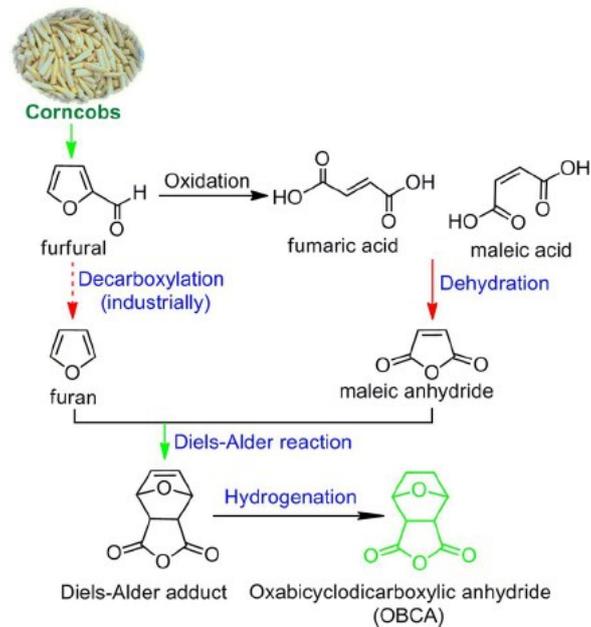


Figura 3.8 - Sintesi dell'anidride ossabicyclodimethylsilica dalle pannocchie di mais ^[2]

3.4 Fenoli e polifenoli

Gli indurenti fenolici sono diffusamente usati per le resine epossidiche polifunzionali; i polimeri ottenuti sono impiegati spesso come rivestimenti per tubazioni. ^[59] I polifenoli biologici sono molto abbondanti in natura: possono essere ricavati da diverse piante con tecniche consolidate. Alcune fonti naturali sono *acido tannico* e *cardanolo*.

Recentemente, un gruppo giapponese ha impiegato l'acido tannico (TA) come indurente per ESO, creando un sistema epossidico completamente bio. ^[73] I polimeri ottenuti hanno resistenza a trazione di 15.1 MPa e T_g di 58 °C. Per migliorarne le proprietà meccaniche, è stata aggiunta *cellulosa microfibrillata* (MFC). Il biocomposito risultante ESO-TA/MFC ha mostrato una resistenza di 26.3 MPa e una T_g di 61 °C (aumento del 74% e 5%, rispettivamente) [tab. 3.5].

Tabella 3.5 - Riepilogo dello studio [73] ^[1]

| | | | |
|------------------------|---------------|---|---------------|
| Epoxidized soybean oil | • Tannic acid | • 15 MPa < TS < 26 MPa • 58 °C < T_g (based on tan δ peaks) < 61 °C | Biocomposites |
|------------------------|---------------|---|---------------|

Il cardanolo è un altro composto fenolico d'interesse come indurente, anche grazie alla sua trasformazione in fenalcamina. In uno studio del 2015, la fenalcamina è stata confrontata con una tradizionale poliammina (TETA) per reticolare DGEBA. ^[74] Gli autori hanno concluso che le proprietà meccaniche dei relativi compositi (specialmente resistenza, duttilità e resilienza) possono essere di molto incrementate con l'impiego di agenti reticolanti a base cardanolo.

3.5 Altri bioindurenti

Dagli acidi resinici della *colofonia* si ricava l'acido abietico, da cui sono sintetizzabili l'acido maleopimarico (MPA) e il metil maleopimarato (MMP).^[75] Il processo di sintesi è più rapido ed ecosostenibile degli indurenti petrolchimici [fig. 3.9].

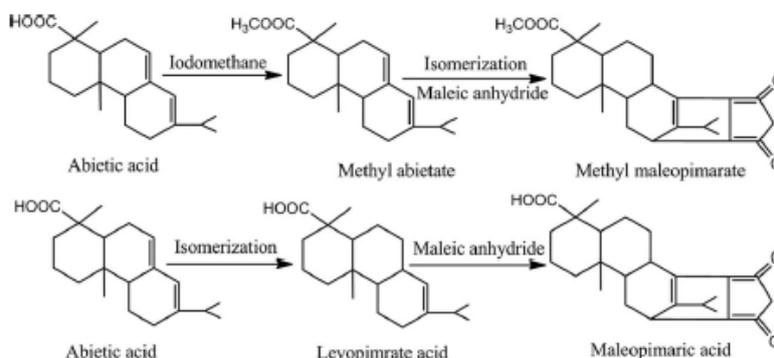


Figura 3.9 - Sintesi di MMP ed MPA ^[2]

Sono stati condotti studi comparativi tra questi bioindurenti e due anidridi commerciali (CHDA e BTCA). Le resine tradizionali DER332 reticolate coi bioindurenti hanno mostrato T_g simili o superiori e stabilità termica confrontabile [tab. 3.6].

Tabella 3.6 - Proprietà termiche di DER332 reticolata con diversi indurenti ^[2]

| Sample | T_g (°C) | $T_{5\%}$ (°C) |
|--------------|------------|----------------|
| MMP/DER 332 | 123 | 312 |
| MPA/DER 332 | 186 | 319 |
| CHDB/DER 332 | 113 | 330 |
| BTCA/DER 332 | 178 | 339 |

MMP, methyl maleopimarate; MPA, maleopimaric acid; CHDB, 1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride; BTCA, 1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride.

Un'altra ricerca^[76] ha usato i derivati di colofonia per modificare un indurente da policaprolattone (MPA-PCL) [fig. 3.10]. L'obiettivo era mostrare che la flessibilità di una resina epossidica può essere manipolata selezionando indurenti con opportuna mobilità molecolare.

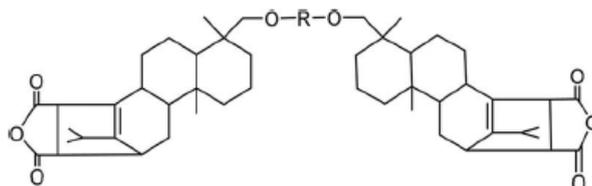


Figura 3.10 - Struttura chimica di MPA-PCL ^[2]

Dall'acido abietico sono stati ricavati due indurenti imido-diacidi (RMID e D-RMID) [fig. 3.11], quindi confrontati con NCPT, di origine petrolchimica, per la reticolazione di una resina commerciale. Le analisi mostrano che i polimeri con bioindurenti hanno valori superiori di T_g , stabilità termica, resistenza meccanica e modulo [tab. 3.7].

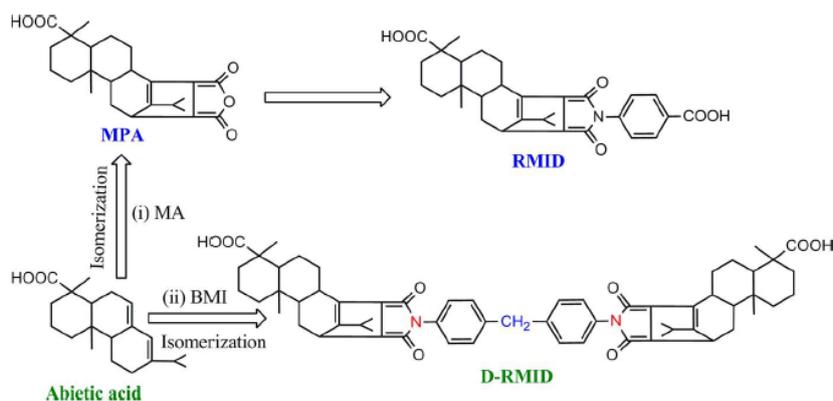


Figura 3.11 - Sintesi di RMID e D-RMID [2]

Tabella 3.7 - Proprietà termomeccaniche dallo studio [76] [2]

| Sample | T_g (°C) | Tensile strength (MPa) | Tensile modulus (GPa) | $T_{5\%}$ (°C) |
|-----------------|------------|------------------------|-----------------------|----------------|
| NCPT/DER 6224 | 106.5 | 50.2 ± 3.5 | 3.6 ± 0.5 | 349.1 |
| RMID/DER 6224 | 141.2 | 63.4 ± 4.2 | 4.5 ± 0.3 | 363.1 |
| D-RMID/DER 6224 | 151.8 | 57.9 ± 3.8 | 4.5 ± 0.4 | 355.4 |

NCPT, *N*-(4-carboxyphenyl)trimellitimide.

Sono stati sintetizzati indurenti tetrafunzionali dall'*acido gallico* [fig. 3.12], che hanno mostrato - rispetto al petrolchimico triallil isocianato (TAIC) - una miglior fotopolimerizzazione con ESO, con conseguenti maggiori resistenza meccanica, modulo, densità di reticolazione. [26]

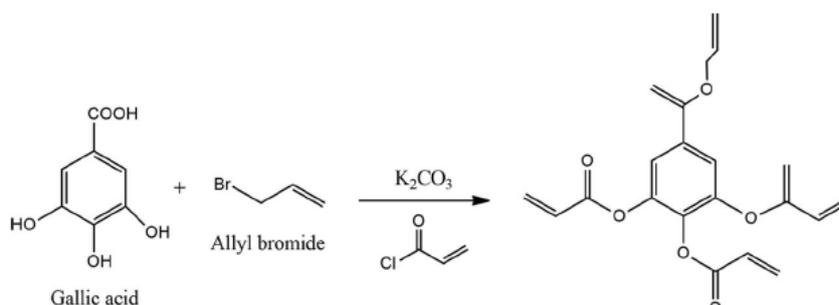


Figura 3.12 - Sintesi dell'indurente da acido gallico [2]

Con *acido itaconico* e glicidil metacrilato è stato preparato un indurente glicidil itaconico (IG) [fig. 3.13], dalla elevata reattività agli UV. [77] È stato usato per polimerizzare dei coating a base ESO, con ottimi risultati in termini termomeccanici.

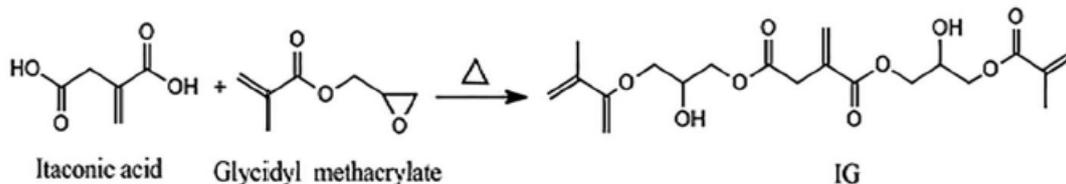


Figura 3.13 - Sintesi dell'indurente glicidil itaconico [2]

4. Biocompositi

I termoindurenti epossidici sono i più usati per realizzare i compositi, grazie alle loro proprietà termomeccaniche e alla resistenza chimica. Durante gli ultimi due decenni, i sistemi *compositi bioderivati* hanno attratto molta attenzione, data la vastità delle risorse disponibili e i benefici ambientali connessi alla riduzione dell'uso del petrolio.

Al giorno d'oggi, i compositi basati su matrici termoindurenti rinforzate con fibre hanno un'enorme importanza. Questi materiali sono utilizzati con l'obiettivo non solo di sostituire le classiche leghe metalliche - come acciaio, titanio e alluminio - ma anche di migliorarne le prestazioni e di ampliarne il campo d'applicazione. Negli ultimi cinquant'anni, ad esempio, l'utilizzo di compositi polimerici per l'aviazione è cresciuto in modo esponenziale. Attualmente, l'Airbus A350 e il Boeing 787 Dreamliner sono gli aerei passeggeri con più frazione di compositi nella loro struttura: 50% e 53% in peso. Tali compositi sono solitamente rinforzati con fibre di carbonio o di vetro, con matrici in resina fenolica o epossidica.^[78]

Questi hanno però due principali svantaggi: la fragilità e la sensibilità all'umidità. Inoltre, spesso sfruttano reagenti tossici e sono difficili da riciclare; perciò, è fondamentale trovare alternative sostenibili per ridurre l'impatto generato dalla loro produzione e dallo smaltimento.

Poiché l'impiego di compositi bioderivati è ancora limitato, l'obiettivo di questo elaborato è presentare lo stato dell'arte di questi materiali, confrontandoli con i corrispondenti tradizionali. Un riepilogo delle proprietà ottenute sarà presentato nelle tabelle conclusive (sezione 4.5).

4.1 Oli vegetali

4.1.1 ESO/anidride terpenica/cellulosa

Uno studio giapponese, pubblicato nel 2007^[71], ha presentato un biocomposito a base di olio di soia epossidato (ESO), rinforzato con fibre di cellulosa rigenerata (Lyocell) e reticolato con un'anidride terpenica (TPAn). La matrice è stata confrontata con ESO-HPAn ('hexahydrophthalic anhydride'), ESO-LOAn ('maleinated linseed oil', ovvero anidride di olio di lino) ed ESO-CPI (sale esafluoroantimoniato) [fig. 4.1].

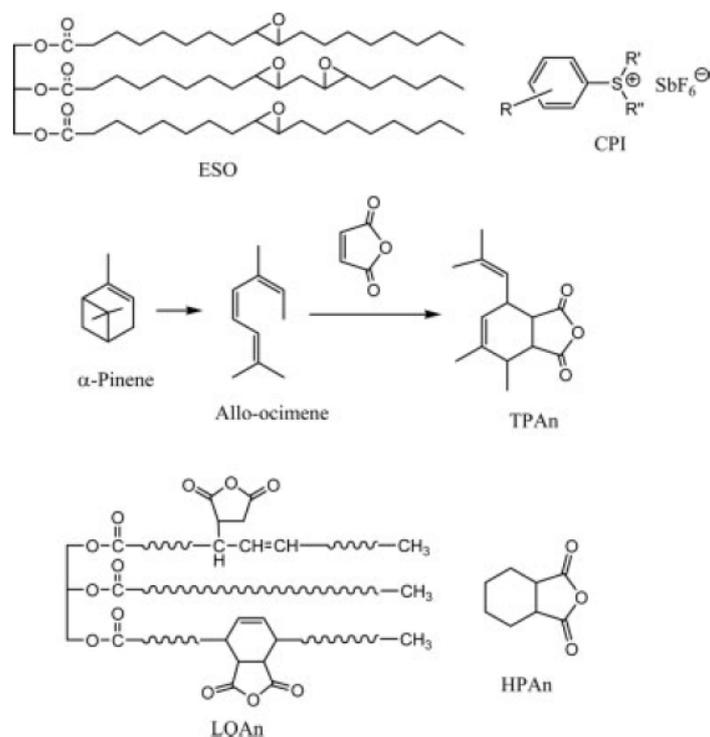


Figura 4.1 - Struttura dei reagenti utilizzati ^[71]

Le tecniche d'analisi impiegate sono: DSC, DMA, prova di trazione, test di biodegradabilità. Con DSC vengono analizzate le resine ESO-TPAn a diversi rapporti molari e temperature di reticolazione. La miglior T_g (48.4 °C) si ha per ESO-TPAn 1:1 a 150 °C.

Dalla DMA [fig. 4.2] si ottengono le seguenti T_g per ESO-TPAn, ESO-HPAn, ESO-CPI ed ESO-LOAn: 67.2, 59.0, 10.0 e -41.0 °C. Il valore minimo è per ESO-LOAn, a causa della flessibilità apportata dalle catene di LOAn. Stessa gerarchia per il modulo conservativo E' .

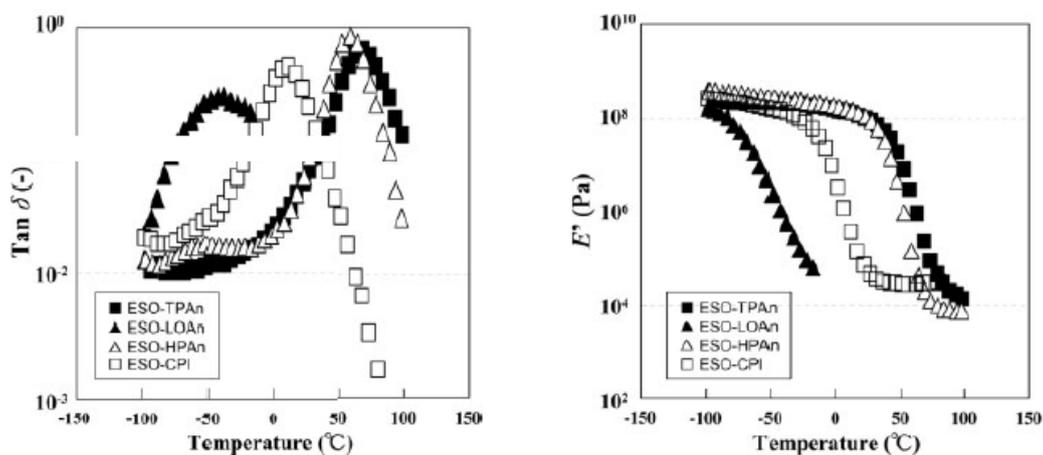


Figura 4.2 - Curve DMA delle resine ^[71]

Dalla prova di trazione [fig. 4.3] si evince che la matrice più resistente e rigida è ESO-TPAn (~22 MPa e ~750 MPa, rispettivamente), mentre la più duttile è ESO-LOAn, per via della suddetta flessibilità molecolare.

Riguardo al composito ESO-TPAn/Lyocell, le proprietà sono crescenti con l'aumento della frazione in peso di fibra. Col 75%_{wt} di filler, si hanno all'incirca una resistenza di 65 MPa, un modulo di 2200 MPa, un allungamento a rottura del 6.5%.

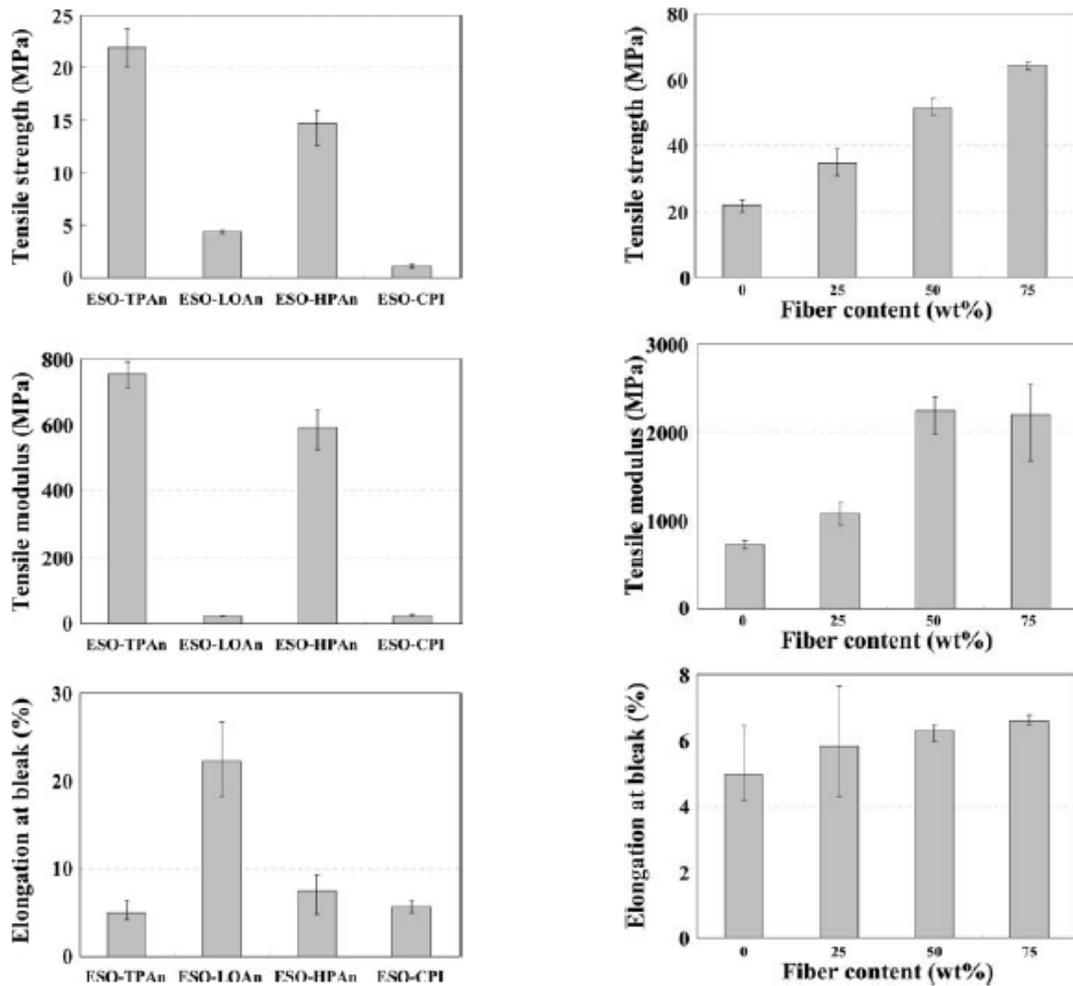


Figura 4.3 - Proprietà a trazione delle matrici (sinistra) e del composito ESO-TPAn/Lyocell (destra) ^[71]

Dal test di biodegradabilità con fanghi attivi sulle resine (test BOD, 'biochemical oxygen demand') [fig. 4.4], si nota che la biodegradazione di ESO-LOAn dopo un mese supera il 20%. È nettamente superiore agli altri campioni, grazie al fatto che sia ESO sia LOAn derivino da oli vegetali simili.

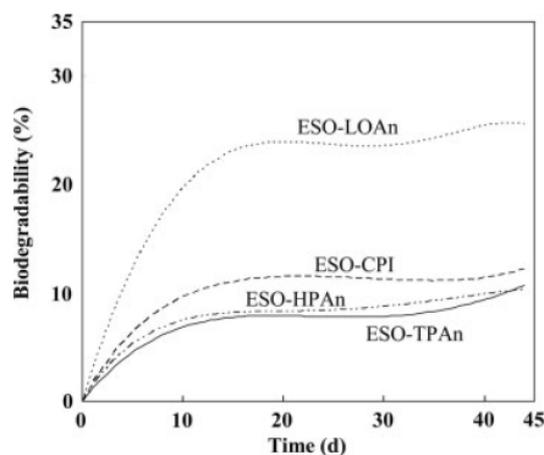


Figura 4.4 - Test di biodegradabilità BOD sulle resine ^[71]

4.1.2 ELO/anidride/ardesia

Per sviluppare compositi fibrorinforzati a matrice ELO, una ricerca spagnola del 2015^[14] ha impiegato fibre minerali di ardesia, tessute e silanizzate, come rinforzo per ottenere laminati attraverso Resin transfer molding (RTM), uno stampaggio a iniezione forzato con punzone. L'agente reticolante è una tradizionale anidride ('methyl nadic anhydride', MNA). Questi compositi ELO/ardesia (frazione di fibre: 56%_{wt}) hanno mostrato resistenza a trazione di 328-359 MPa, modulo elastico di 21-25 GPa e resistenza a flessione di 299-402 MPa: valori paragonabili alla vetroresina, ma inferiori ai materiali a base di fibre di carbonio o aramidiche, che però costituiscono un buon punto di partenza per la produzione industriale di compositi innovativi.

4.1.3 ELO/fibre vetro

Una ricerca statunitense del 1996^[79] ha utilizzato olio di lino epossidato (ELO), da solo e in miscela con la resina tradizionale ERL, per realizzare compositi con fibre di vetro tessute ('woven fiberglass cloth, E-glass'), laminati a mano e reticolati per sola esposizione alla radiazione solare (durata di 25'). Non vengono usati indurenti, ma solo l'iniziatore $Ar_3S^+SbF_6^-$ (sale esafluoroantimoniato); sono impiegati diversi solventi.

Le tecniche d'analisi utilizzate sono: radiometria, prova di trazione, DMA.

La radiometria ha indagato la profondità di reticolazione. Il numero massimo di strati fotoreticolati è stato 7, che equivale ad uno spessore del composito di 1-1.6 mm.

Dalla prova di trazione sui compositi si osservano le seguenti resistenze: ERL ~150 MPa, ELO/ERL 60:40 ~75 MPa, ELO ~50 MPa [fig. 4.5].

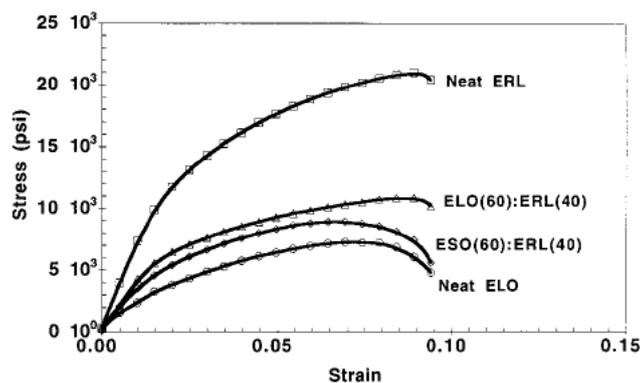
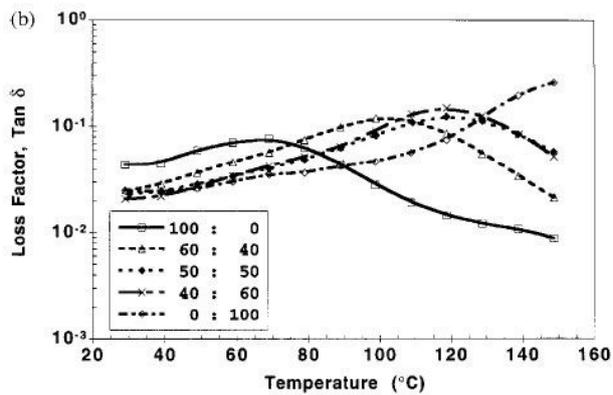


Figura 4.5 - Curva sforzo-deformazione dei compositi fotoreticolati a varie composizioni ^[79]

Dalla DMA sui compositi si ottengono i seguenti valori di T_g [fig. 4.6]. Per quello 100% ELO è 68 °C, per quello 100% ERL è 165 °C.



| ELO (Weight Fraction) | T_g (Found) ^b (°C) |
|-----------------------------|------------------------------------|
| 1.0 | 68 |
| 0.6 | 100 |
| 0.5 | 115 |
| 0.4 | 118 |
| 0.0 ^d | 165 |

Ten-layer laminates made in (0.90) fiber orientation.

^b Obtained as the peak value of $\tan \delta$ in the DMA curves.

^d Weight fraction ERL = 1.0.

Figura 4.6 - Curva DMA ($\tan \delta$ -T) per i compositi a varie miscele ELO/ERL e relative T_g [79]

4.1.4 Altri oli

L'olio di *canola* è un olio di colza raffinato. Uno studio del 2009 ha dimostrato che l'olio di canola epossidato (ECO) è una resina adottabile come matrice di compositi.^[80] Le proprietà termomeccaniche possono essere modulate in base alle condizioni di reticolazione, rendendo ECO versatile per compositi a fibre lignocellulosiche e truciolato.

Riguardo all'olio di *canapa*, uno studio del 2013 propone l'olio di canapa epossidato (EHO) come possibile matrice per biocompositi con fibre juta. È stato preparato un campione con 30%_{wt} di EHO in DGEBA, reticolato con ammine comuni, e confrontato con un sistema ESO/DGEBA alla stessa concentrazione. EHO/DGEBA mostra proprietà meccaniche leggermente superiori.^[81]

4.2 Saccaridi, polioli e polifenoli

4.2.1 Glicerolo e sorbitolo/acido tannico/cellulosa

Un gruppo di ricerca giapponese (lo stesso del 4.1.1), nel 2009^[82], ha realizzato dei compositi impiegando glicerolo e sorbitolo epossidati come matrici, acido tannico (TA) come indurente e cellulosa microfibrillata (MFC) come filler. Il glicerolo è un classico alcol, il sorbitolo è un derivato del glucosio; entrambi sono polioli alifatici, ricavabili da oli vegetali e amido. Possono essere epossidati con epichelidrina per ottenere glicerolo poliglicidil etere (GPE) e sorbitolo poliglicidil etere (SPE) [fig. 4.7].

Il solvente utilizzato per preparare le sospensioni di GPE-TA/MFC e SPE-TA/MFC è l'acqua.

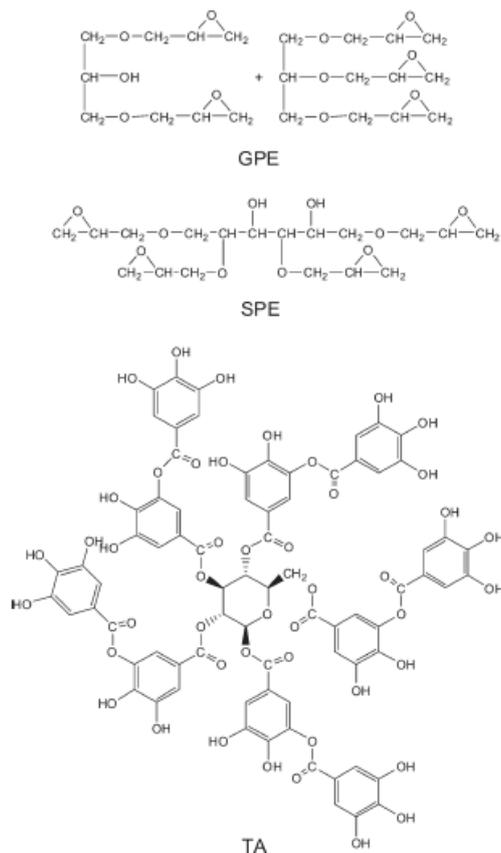


Figura 4.7 - Strutture chimiche dei reagenti utilizzati per le matrici ^[82]

Le tecniche di analisi usate per studiare il composito sono state: TGA, TMA (dilatometria), DMA; prova di trazione, SEM.

Con le prime due, è stato possibile confrontare le proprietà termiche delle matrici (GPE, SPE)-TA 1:1 e del composito con MFC al 3, 5, 10 e 15%_wt [tab. 4.1].

I valori di T_g sono crescenti con la frazione di filler, raggiungendo valori simili a quelli ottenibili con la DGEBA. La $T_{d5\%}$, al contrario, decresce leggermente.

Tabella 4.1 - Proprietà termiche dei compositi a varie composizioni ^[82]

| Sample Abbreviation | 5 wt % Loss Temperature (°C) | T_g (°C) [TMA] | Sample Abbreviation | 5 wt % Loss Temperature (°C) | T_g (°C) [TMA] |
|---------------------|------------------------------|------------------|---------------------|------------------------------|------------------|
| GPE-TA1.0 | 316.8 | 87.3 | SPE-TA1.0 | 314.3 | 106.6 |
| GPE-TA1.0/MFC3 | 312.6 | 89.8 | SPE-TA1.0/MFC3 | 299.2 | 107.6 |
| GPE-TA1.0/MFC5 | 303.8 | 90.5 | SPE-TA1.0/MFC5 | 295.6 | 116.6 |
| GPE-TA1.0/MFC10 | 300.8 | 95.0 | SPE-TA1.0/MFC10 | 291.2 | 118.5 |
| GPE-TA1.0/MFC15 | 300.8 | 96.4 | SPE-TA1.0/MFC15 | 291.0 | 124.5 |

Attraverso la DMA si comparano le proprietà dei campioni bioderivati e dei tradizionali a base BPE-PEA (bisfenolo F epossidato, reticolato con polietere-ammina). I valori dei bioderivati sono paragonabili o superiori [tab. 4.2].

Tabella 4.2 - Valori DMA di compositi bioderivati e tradizionali ^[82]

| Sample Abbreviation | E' at 30°C (GPa) | E' at 130°C (MPa) | Tan δ Peak Temperature (°C) |
|---------------------|--------------------|---------------------|------------------------------------|
| GPE-TA1.0 | 2.6 | 14 | 79 |
| SPE-TA1.0 | 2.7 | 33 | 95 |
| BPE-PEA | 2.6 | 9.7 | 85 |
| GPE-TA1.0/MFC5 | 2.2 | 96 | 81 |
| SPE-TA1.0/MFC5 | 2.6 | 113 | 99 |
| BPE-PEA/MFC5 | 3.1 | 37 | 81 |

Con la prova di trazione si analizzano le proprietà meccaniche della resina pura GPE-TA e dei compositi GPE-TA/MFC10, preparati coi metodi di sospensione acquosa e di miscelazione diretta (senza solvente) [fig. 4.8]. Riguardo la resistenza, il valore migliore è del composito da sospensione: ~65 MPa, mentre il suo modulo è ~2100 MPa. Il modulo migliore è invece della resina pura: ~2400 MPa. Dalle immagini SEM si possono apprezzare le superfici di frattura dei campioni [fig. 4.9].

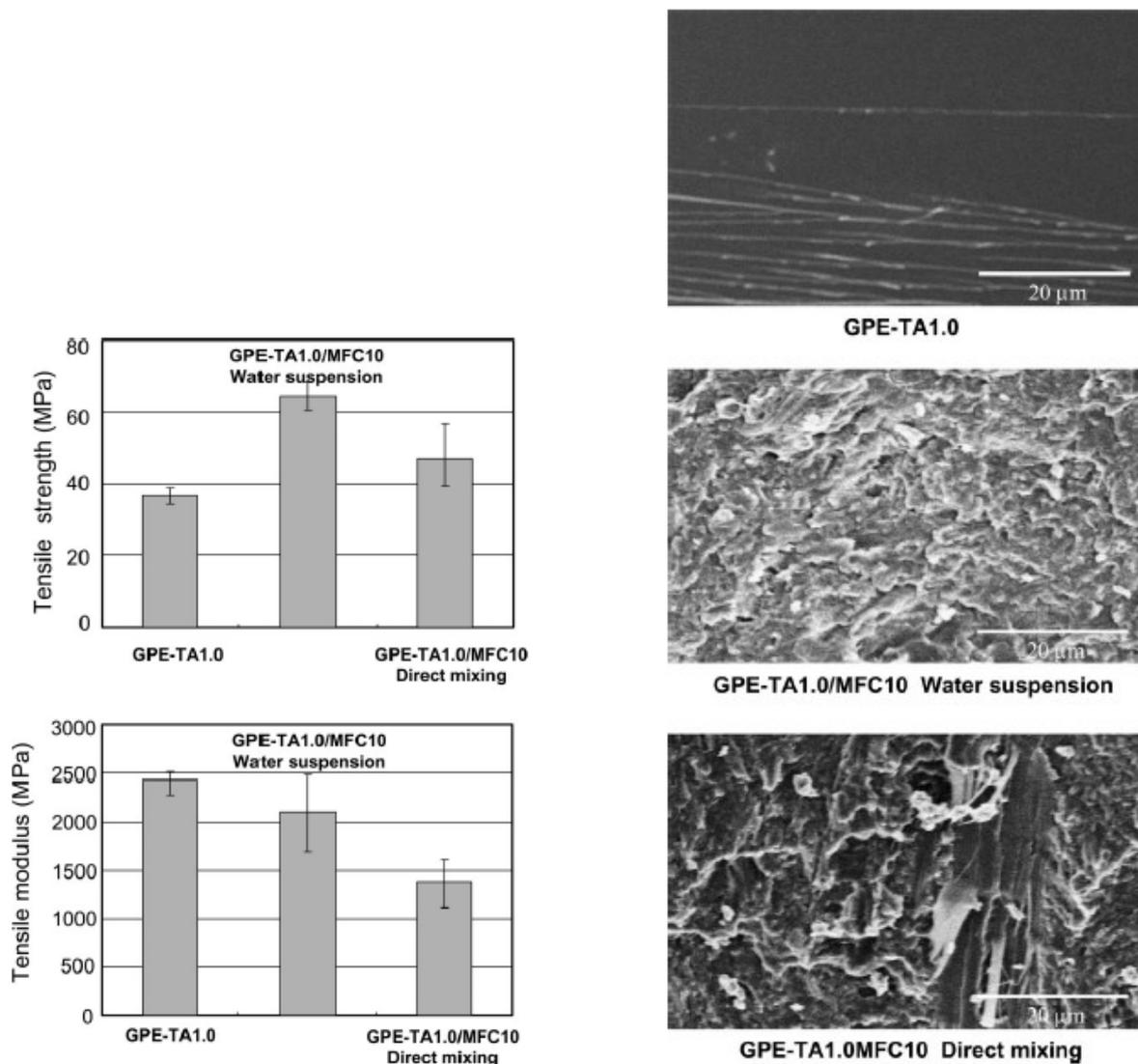


Figure 4.8 e 4.9 - Proprietà a trazione della matrice e del composito GPE-TA/MFC10 (sinistra) e frattografie SEM (destra) ^[82]

Di seguito si può notare l'andamento delle proprietà a trazione all'aumentare del contenuto in fibre [fig. 4.10]. Per GPE-TA/MFC, l'effetto migliorativo massimo si ha col 10%_{wt}, coi valori succitati. Lo stesso si può dire per SPE-TA/MFC: resistenza e modulo misurano circa 80 MPa e 2500 MPa; passando al 15%_{wt}, la rigidità aumenta lievemente, ma diminuisce la resistenza.

In generale, le prestazioni meccaniche migliori sono per i compositi a base SPE. Questo può essere attribuito alla funzionalità maggiore del sorbitolo poliglicidil etere (maggior numero di anelli epossidici), che si traduce in una più alta densità di reticolazione. Per lo stesso motivo, anche le relative T_g sono superiori.

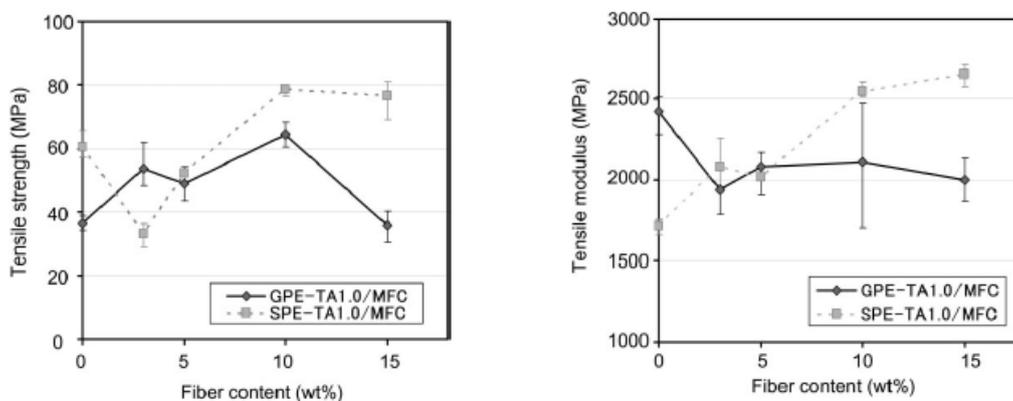


Figura 4.10 - Proprietà a trazione dei compositi GPE e SPE in funzione del contenuto in fibre [82]

4.2.2 Glicerolo/acido tannico/farina di legno

Lo stesso gruppo giapponese, nel 2010^[83], ha creato biocompositi con matrici di GPE e PGPE (poliglicerolo poliglicidil etere) e rinforzo a base farina di legno (WF, 'wood flour'). L'indurente è sempre acido tannico [fig. 4.11].

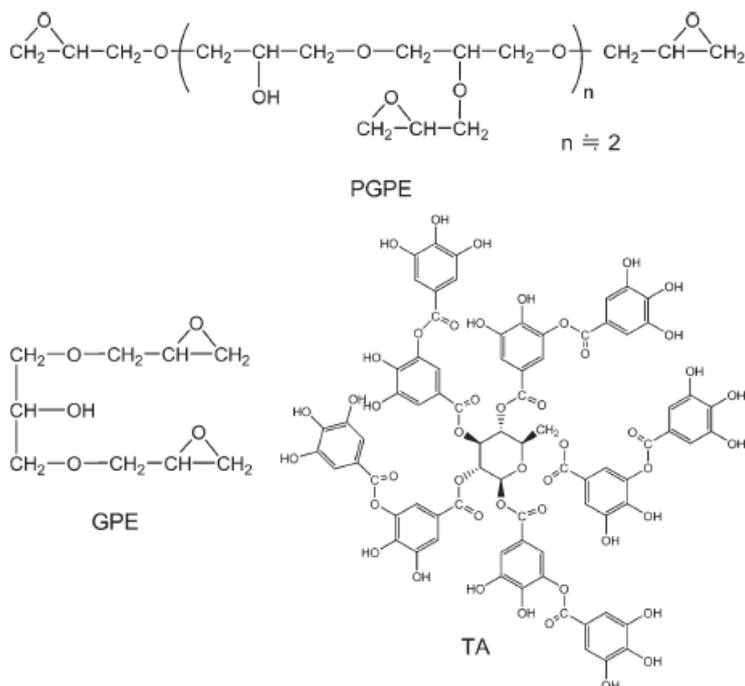


Figura 4.11 - Strutture chimiche dei reagenti utilizzati per le matrici [83]

I solventi utilizzati sono: etanolo per PGPE-TA/WF, nulla per GPE-TA/WF.

Il filler, farina di legno, è ricavato dal cedro, triturato in polvere e vagliato a 3 mm. Viene poi essiccato a 105 °C per 24 h. Lunghezza media delle fibre: 0.7 mm; fattore di forma (rapporto lunghezza/diametro): 4.2. Si possono apprezzare le immagini al SEM [fig. 4.12].

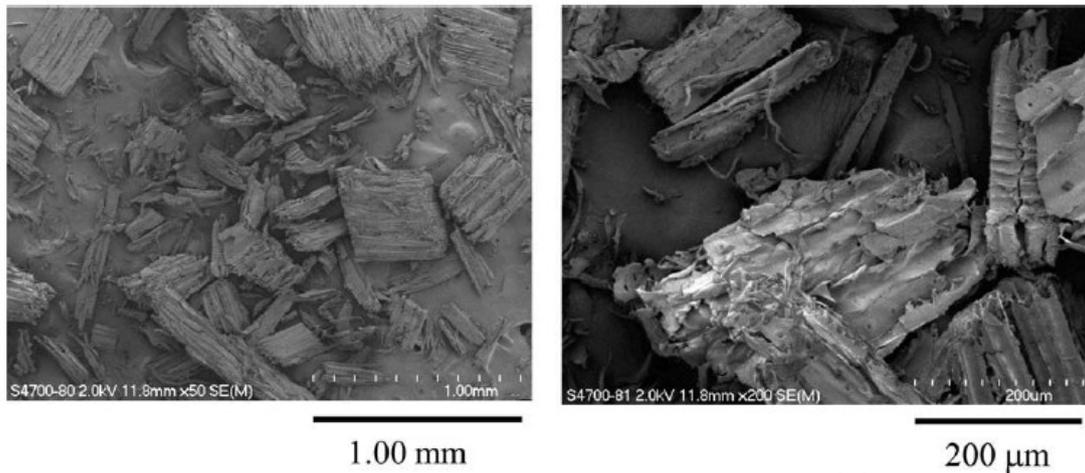


Figura 4.12 - Immagini al SEM della farina di legno ^[83]

Da analisi FE-SEM sulle superfici di frattura dei compositi [fig. 4.13], appare che WF è strettamente incorporato nello scheletro della resina reticolata, con buona adesione interfacciale. Ciò è attribuibile all'affinità chimica tra la struttura polifenolica del TA e la lignocellulosa del WF.

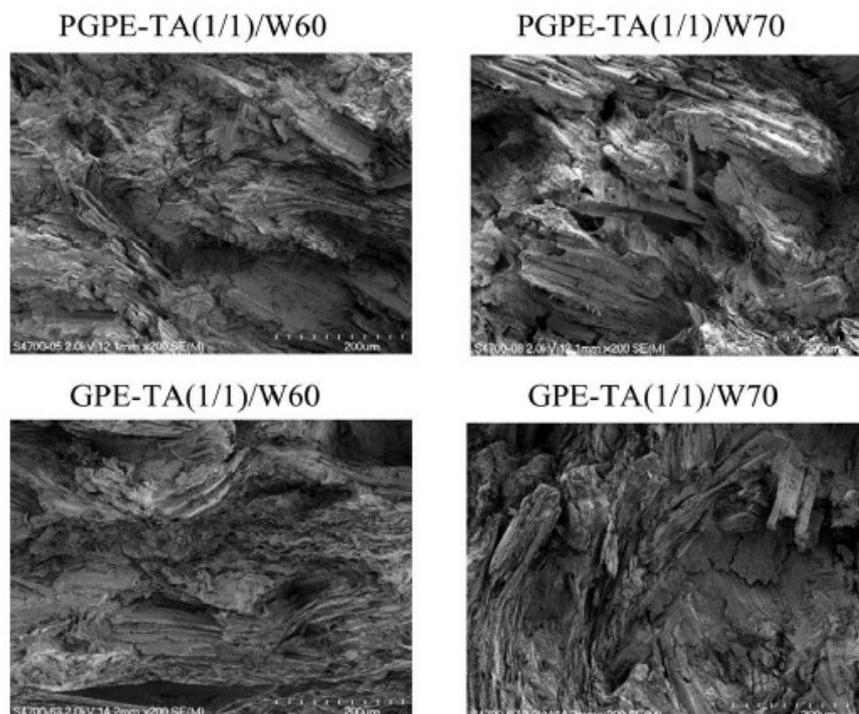


Figura 4.13 - Frattografie SEM dei biocompositi ^[83]

Dalla DMA [fig. 4.14], si osserva che per i compositi il modulo E' - nel plateau plastico, oltre gli 80 °C - è superiore di 2 ordini di grandezza rispetto alle resine pure, per l'effetto di rinforzo del legno. Al contrario, il picco di $\tan\delta$ (correlato alla T_g) è spostato a temperature inferiori: questo può essere dovuto a un disturbo alla reticolazione operato da WF, i cui gruppi ossidrilici reagiscono con

quelli epossidici della matrice, e/o all'assorbimento di reagenti (TA, GPE o PGPE) nelle fibre legnose. Perciò, all'aumentare del contenuto di WF diminuisce la T_g .

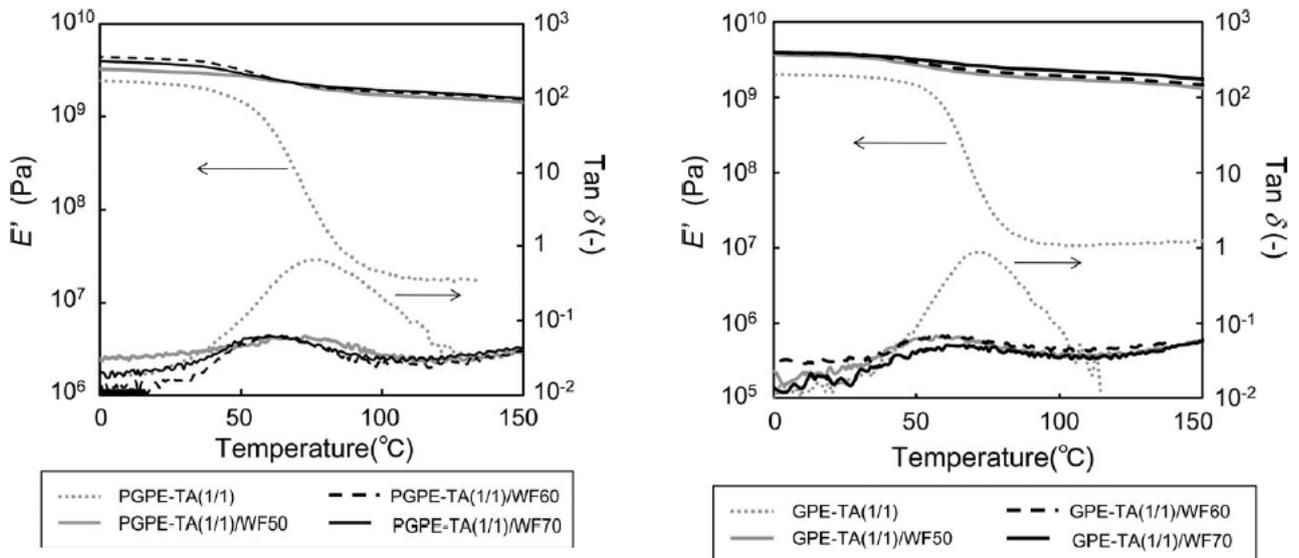


Figura 4.14 - Curve DMA dei biocompositi a base PGPE (sinistra) e GPE (destra) ^[83]

Da analisi TGA [fig. 4.15], si nota che i campioni preparati presentano una degradazione termica a due stadi, poiché la temperatura di degradazione del rinforzo (WF) è inferiore a quella della matrice (resina).

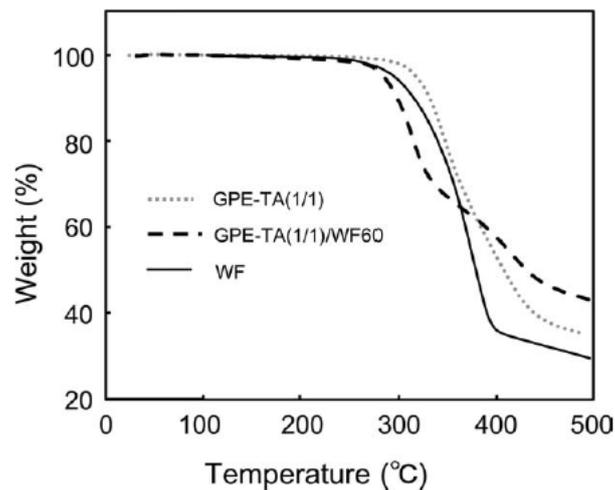


Figura 4.15 - Curve TGA della matrice GPE-TA, di WF e del composito ^[83]

Di seguito, un riepilogo dei risultati di DMA e TGA [tab. 4.3].

Tabella 4.3 - T_g da DMA (picco $\tan\delta$) e $T_{d5\%}$ dei biocompositi e dei componenti ^[83]

| Resin | Epoxy/ hydroxyl ratio | WF content (wt%) | Tan δ peak temperature (°C) | 5% Weight loss temperature (°C) |
|---------|-----------------------------|------------------------|--|--|
| PGPE-TA | 1/1 | 0 | 77 | 316 |
| | 1/1 | 50 | 70 | 295 |
| | 1/1 | 60 | 63 | 294 |
| | 1/1 | 70 | 60 | 295 |
| GPE-TA | 1/1 | 0 | 73 | 317 |
| | 1/1 | 50 | 59 | 287 |
| | 1/1 | 60 | 61 | 284 |
| | 1/1 | 70 | 65 | 287 |
| GPE-TA | 1/0.6 | 0 | 60 | 322 |
| | 1/0.8 | 0 | 67 | 321 |
| | 1/1 | 0 | 73 | 317 |
| | 1/1.2 | 0 | 79 | 312 |
| GPE-TA | 1/0.6 | 60 | 42 | 290 |
| | 1/0.8 | 60 | 65 | 293 |
| | 1/1 | 60 | 61 | 284 |
| | 1/1.2 | 60 | 70 | 289 |
| WF | - | 100 | - | 296 |
| TA | - | - | - | 285 |

Dalle figure 4.16 e 4.17 si può notare la relazione tra proprietà meccaniche e contenuto di fibre legnose (WF%) ottenuta attraverso la prova di trazione. Il modulo del composito PGPE-TA(1:1)/WF è maggiore della resina pura (4.3 GPa contro 2.7), ma la resistenza è minore (45-50 MPa contro 65). Un aumento di WF oltre il 50%_{wt} non migliora le proprietà. Nel caso di GPE-TA(1:1)/WF si osserva un aumento sia del modulo che della resistenza rispetto alla sola resina (2.4 GPa e 37 MPa): questi valori diventano massimi per WF al 60%_{wt} (5.1 GPa e 51 MPa), per poi decrescere con WF al 70%_{wt}. L'allungamento a rottura decresce sempre per un effetto di infragilimento.

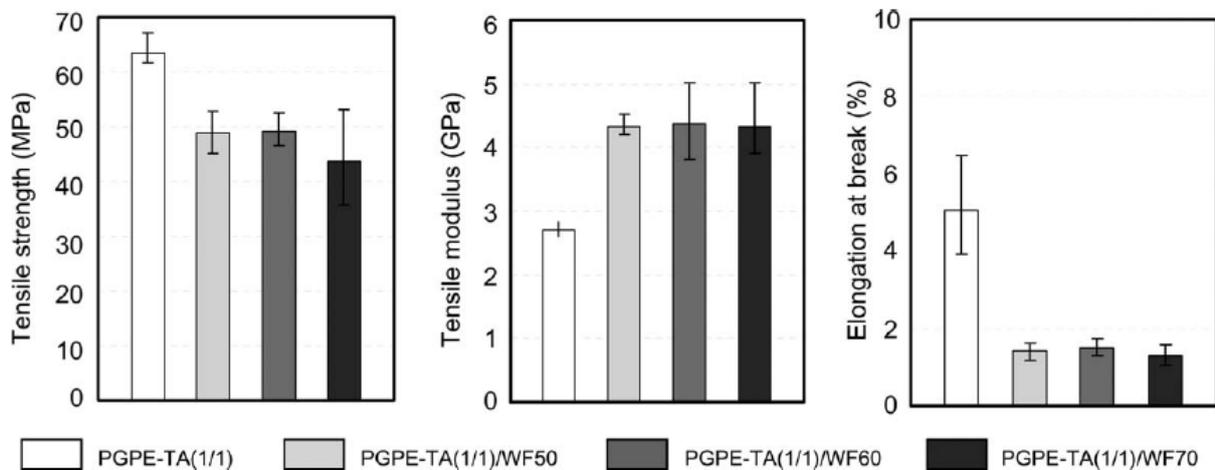


Figura 4.16 - Proprietà a trazione del composito PGPE-TA/WF ^[83]

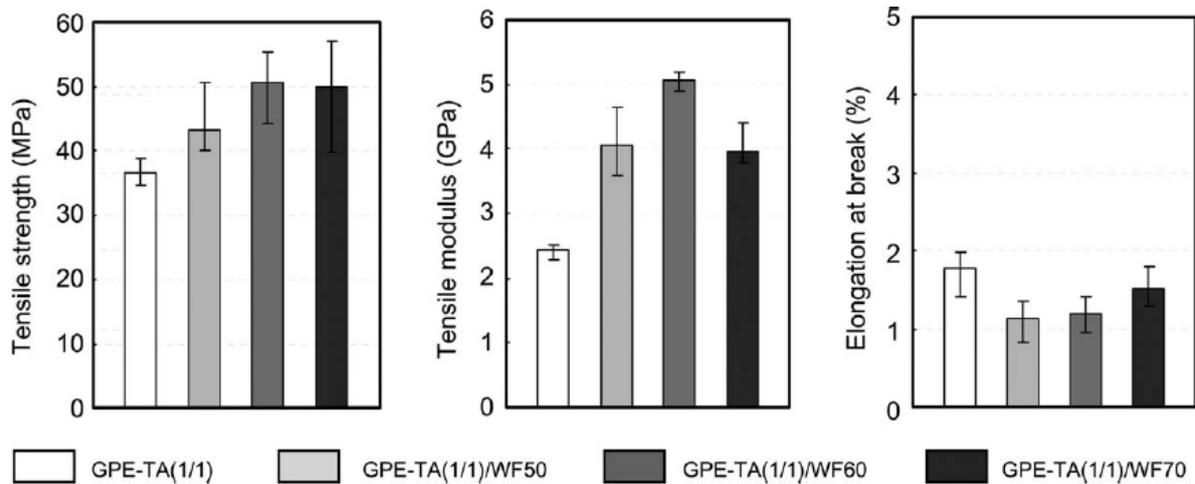


Figura 4.17 - Proprietà a trazione del composito GPE-TA/WF ^[83]

In generale, benché il modulo dei biocompositi polimero/fibra vegetale sia maggiore del polimero puro, la resistenza è inferiore per la scarsa adesione interfacciale. È evidente però che la resistenza di GPE-TA sia incrementata dall'aggiunta di WF, senza alcuna modifica interfacciale (aggiunta di compatibilizzanti): questo va attribuito all'ottima affinità tra GPE-TA e WF. La resistenza di PGPE-TA/WF diminuisce per i difetti strutturali indotti (vuoti): ciò significa che la resistenza dell'interfaccia tra PGPE-TA e WF è minore della resistenza della resina pura. Inoltre, il fatto che le proprietà dei compositi diminuiscano aumentando WF da 60 a 70%_{wt} suggerisce che la bagnabilità della resina sia insufficiente a coprire una così elevata frazione di fibre.

È stata anche valutata l'ottimizzazione del rapporto resina/indurente ('epoxy/hydroxyl ratio') effettuando prove di trazione sui campioni GPE-TA/WF60 preparati a vari rapporti stechiometrici. Il GPE-TA(1.0:0.8)/WF60 mostra i maggiori valori di rigidità (5.22 GPa), resistenza (54.9 MPa) e allungamento a rottura (1.35%), indicando che il miglior ratio è circa 1.0:0.8.

È possibile confrontare questi campioni con un composito tradizionale: il polipropilene/WF, a cui viene aggiunto del PP con anidride maleica graffata (MAH-PP) per incrementarne le proprietà. Modulo e resistenza di PP/MAH-PP/WF (45/5/50) sono calcolati in 4.55 GPa e 40.4 MPa. Per un altro composito, HDPE/WF (35/65), i valori sono 2.6 GPa e 15.6 MPa, e non migliorano granché con l'aggiunta della suddetta anidride. Pertanto, i biocompositi GPE-TA/WF, in cui né solventi né compatibilizzanti vengono impiegati, presentano proprietà meccaniche migliori di questi compositi con matrice fossile.

4.2.3 Sorbitolo/olio di tung/farina di legno

Sempre lo stesso gruppo di ricerca ha prodotto, nel 2012^[84], biocompositi con sorbitolo poliglicidil etere (SPE) reticolato con la resina olio di tung-pirogallolo (TPG o TO-PG) [fig. 4.18]. Quindi, una resina (polifenolica) è stata usata come indurente della resina principale (epossidica).

Il TO è un trigliceride estratto dai semi dell'albero di tung (pianta cinese, il cui olio è utilizzato come impregnante per legno). Il PG è ottenuto dalla decarbossilazione di acido gallico, derivato dai tannini. Il solvente usato è etanolo, per preparare SPE-TPG, reticolato a 190 °C.

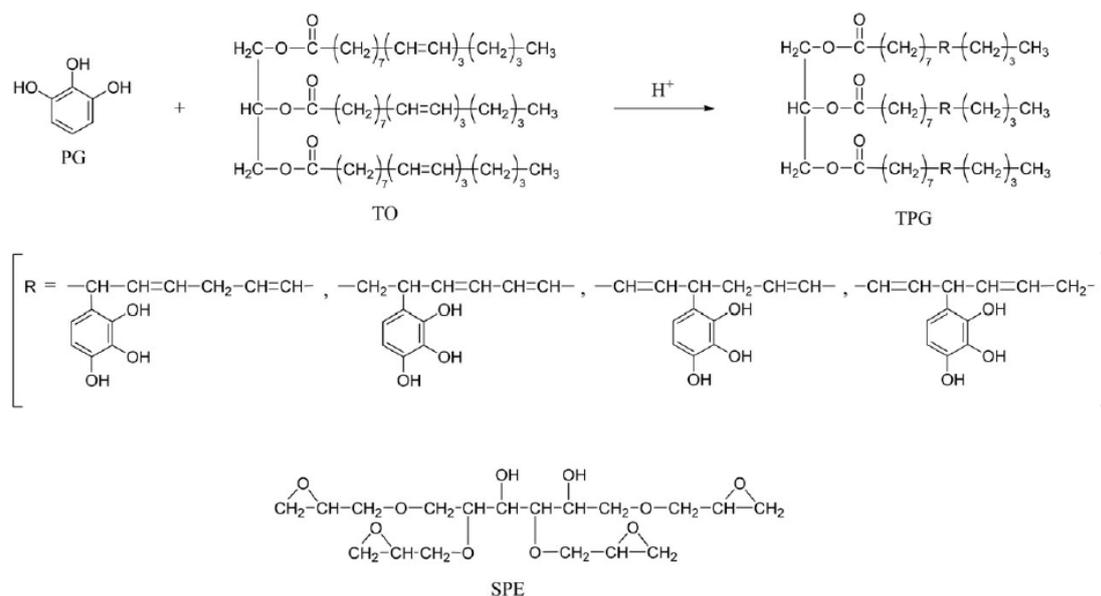


Figura 4.18 - Strutture chimiche dei monomeri utilizzati per la matrice ^[84]

Il filler utilizzato è, come in precedenza, farina di legno di cedro (WF). Lunghezza media fibre: 0.2-0.4 mm; fattore di forma: 1-10 (calcolati tramite immagini al SEM).

Da analisi DMA [fig. 4.19], si nota che il modulo conservativo E' è - nel plateau plastico, oltre i 50 °C - superiore per i biocompositi SPE-TPG/WF rispetto alla resina pura, dato il rinforzo delle fibre legnose; l'andamento è simile a GPE-TA/WF (vd. 4.2.2). La T_g - correlata al picco di $\tan\delta$ - è invece, per i compositi, inferiore alla resina pura (WF40: 45.6 °C; WF50: 45.7 °C; WF60: 44.5 °C; SPE-TPG pura: 53.5 °C). Il motivo, anche qui, sembra essere l'effetto ostacolante alla reticolazione operato dal WF e/o all'assorbimento di reagenti nelle fibre.

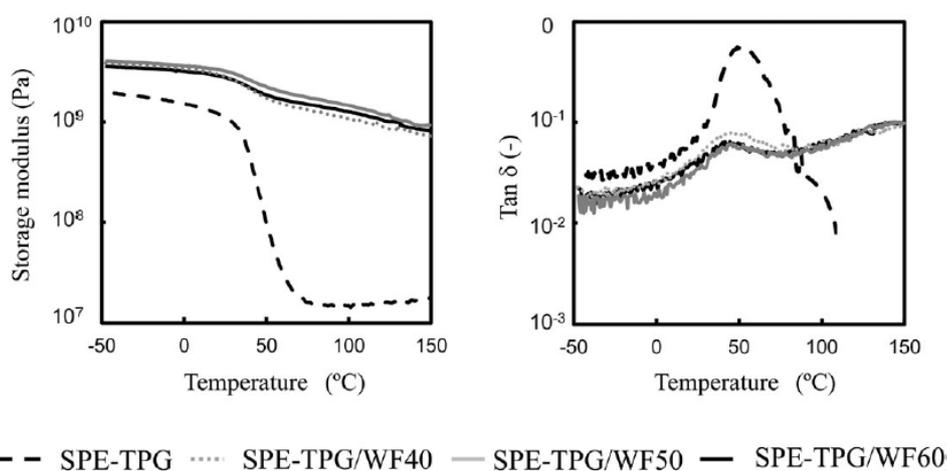


Figura 4.19 - Curve DMA della resina e dei biocompositi ^[84]

Dall'analisi TGA [fig. 4.20] si può affermare che, siccome la temperatura di decomposizione di WF è inferiore di SPE-TPG, il composito SPE-TPG/WF esibisce una degradazione termica a due stadi, con T_{onset} che diminuisce all'aumentare della frazione di WF (resina pura: 361.1 °C, WF40: 294.7 °C, WF50: 286.3 °C, WF60: 279.6 °C). L'andamento e i valori sono simili allo studio in 4.2.2.

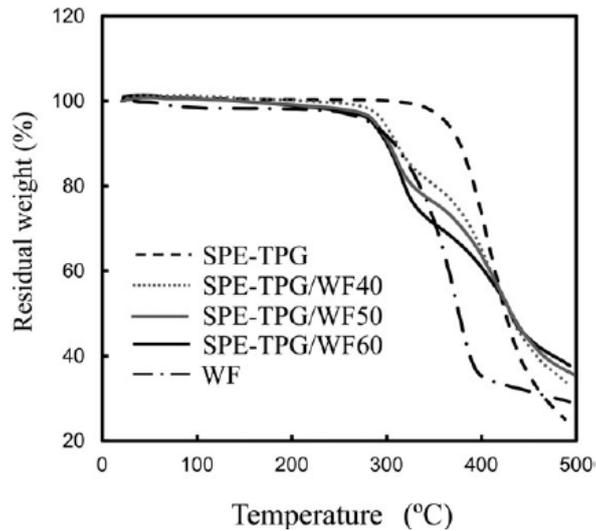


Figura 4.20 - Curve TGA dei biocompositi e dei componenti ^[84]

Dalla prova di trazione [fig. 4.21], si può notare che il modulo di Young aumenta all'aumentare del contenuto di WF nell'intervallo 0-50%_{wf}, per poi diminuire (lo si poteva osservare anche dalla DMA). La resistenza dei compositi con %WF di 40-50 è leggermente superiore della resina pura; il fatto che il miglioramento non sia significativo può essere dovuto a un irrigidimento della struttura, come si può notare dalla caduta dell'allungamento a rottura.

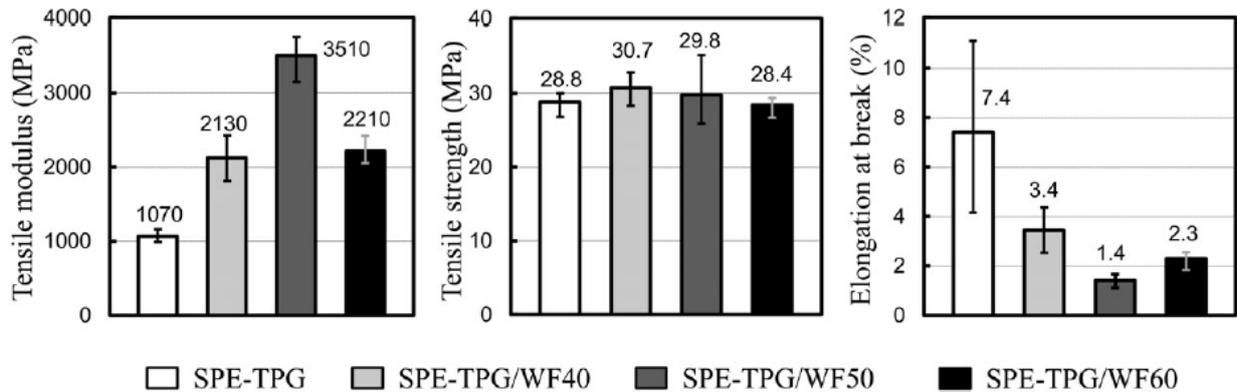


Figura 4.21 - Proprietà a trazione dei biocompositi ^[84]

Dalle immagini al SEM [fig. 4.22], si può vedere che la micrografia di SPE-TPG non mostra separazione di fase, indicando la buona omogeneità della miscela. Tutte le frattografie di SPE-TPG/WF mostrano che il filler WF ha una buona adesione interfacciale con la matrice epossidica, data l'affinità tra SPE-TPG e WF. Per questo la resistenza non diminuisce significativamente all'aumento di WF. Tale affinità era già nota, in quanto TO è utilizzato come coprente per materiali legnosi; inoltre la struttura di PG è simile agli anelli della lignina che costituisce la farina di legno.

L'analisi termica con DSC e TGA ha fornito i seguenti risultati [tab. 4.4]. All'aumentare della frazione di filler, la T_g diminuisce leggermente. L'incorporamento di CNWs in WTME causa micro-separazione di fase, annullando la continuità della matrice: questo porta la T_g a decrescere.

La $T_{d5\%}$ oscilla sopra ai 240 °C: non elevatissima rispetto ai compositi precedenti, dove superava i 300 °C.

Tabella 4.4 - Proprietà termiche dei nanocompositi WTME/CNWs [39]

| Sample (CNWs content) (wt%) | T_g (°C) | $T_{5\%}$ (°C) |
|-----------------------------|------------|----------------|
| 0 | 47.8 | 242.3 |
| 0.5 | 46.7 | 245.7 |
| 1 | 45.5 | 246.0 |
| 2 | 44.8 | 244.9 |
| 4 | 43.8 | 243.4 |
| 8 | 43.1 | 240.3 |

La prova di trazione viene eseguita con contenuto in filler crescente [fig. 4.24]. I valori massimi di resistenza e modulo si hanno per il campione più rinforzato (8%_{wt}): 15.2 MPa e 800.1 MPa, mentre l'allungamento a rottura crolla immediatamente. Il rapido calo di duttilità va attribuito alla riduzione di estensibilità del polimero, causata dalla formazione di una nanofase rigida di CNWs (struttura 'a spiaggia' nelle immagini SEM) e dalla separazione di fase tra filler e matrice.

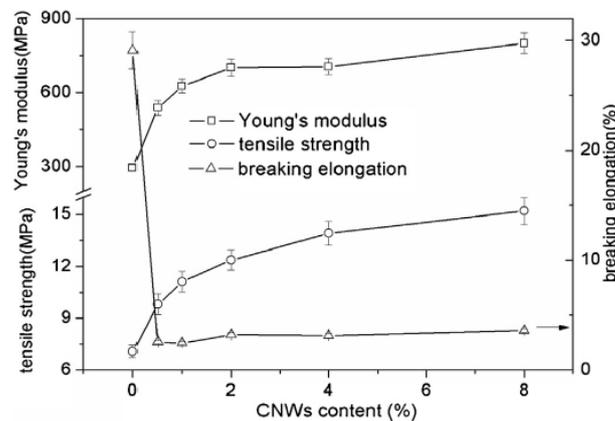


Figura 4.24 - Proprietà a trazione in funzione della frazione di filler [39]

Dalle frattografie SEM si può notare la creazione progressiva di strutture 'a spiaggia', con l'aumentare della frazione di CNWs [fig. 4.25].

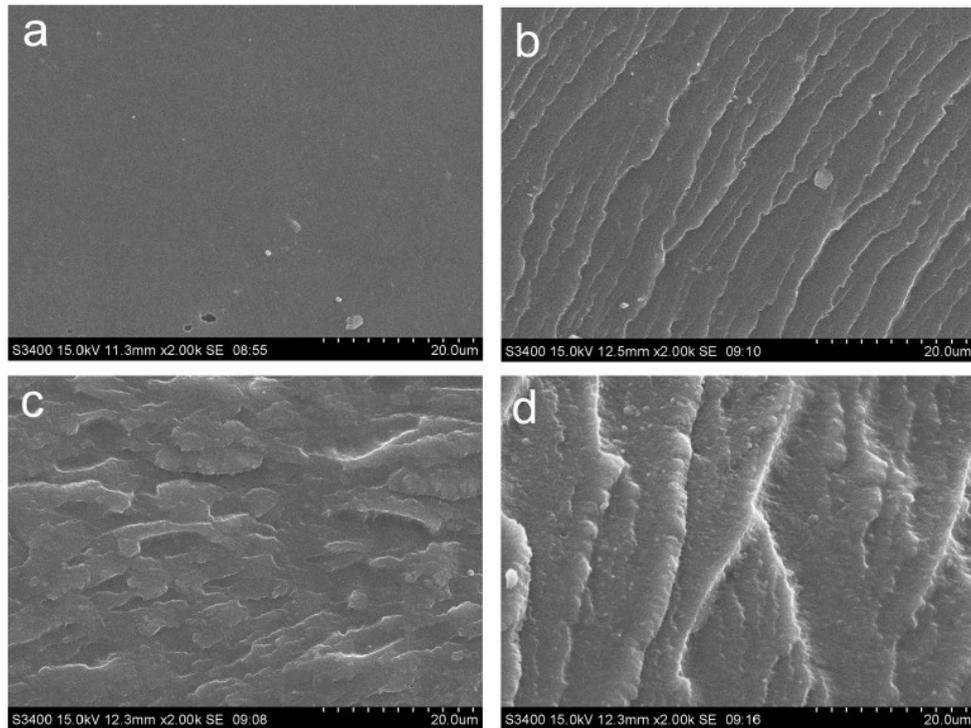


Figura 4.25 - Frattografie SEM del biocomposito con diverse frazioni di filler:
 (a) 0%_{wt}, (b) 2%_{wt}, (c) 4%_{wt}, (d) 8%_{wt}^[39]

4.4 Altre biomasse

4.4.1 Bioresina/conchiglie di molluschi

Una ricerca spagnola del 2014^[85] ha realizzato dei biocompositi impiegando conchiglie triturate di vari molluschi come fase rinforzante. Le conchiglie sono di cardidi e altri piccoli molluschi bivalvi, raccolte sulla costa di Valencia. Il loro componente principale è carbonato di calcio (94% CaCO₃, aragonite e calcite). La bioresina è una commerciale 'Greenpoxy 55', ovvero col 55%_{wt} del carbonio derivante da risorse vegetali.

Viene usato un agente di accoppiamento silanizzante: (3-glicidil ossipropil) trimetossisilano, al fine di promuovere l'adesione tra matrice e filler.

Da analisi SEM è possibile valutare l'effetto della silanizzazione delle particelle [fig. 4.26]. Dopo il trattamento, la distribuzione del filler diventa più omogenea e ordinata [img. b].

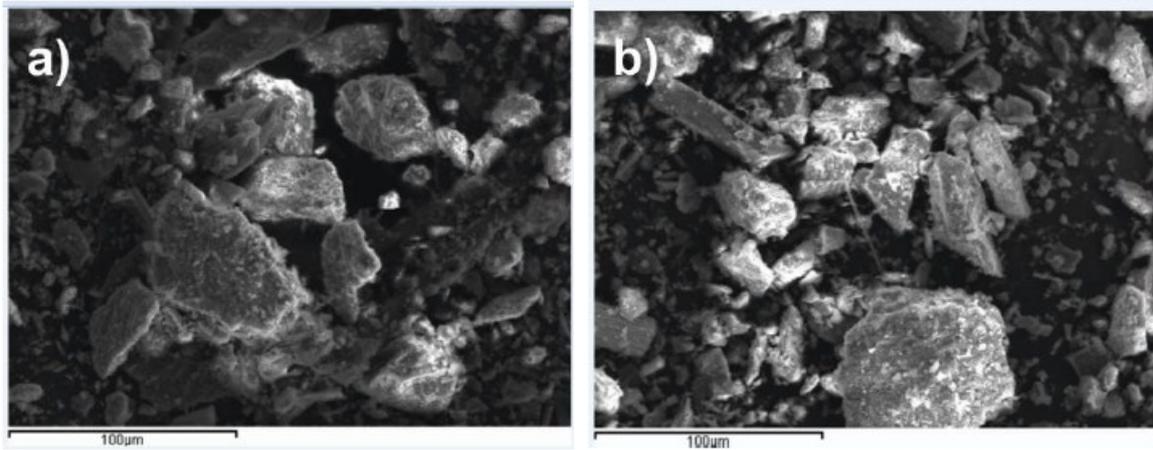


Figura 4.26 - Immagini al SEM delle polveri di conchiglie: (a) non trattate, (b) con silanizzazione ^[85]

Con la prova di flessione si misura il modulo del biocomposito, al variare della frazione di rinforzo [fig. 4.27]. Il valore massimo (~3300 MPa) si ottiene per il 30%_{wt}.

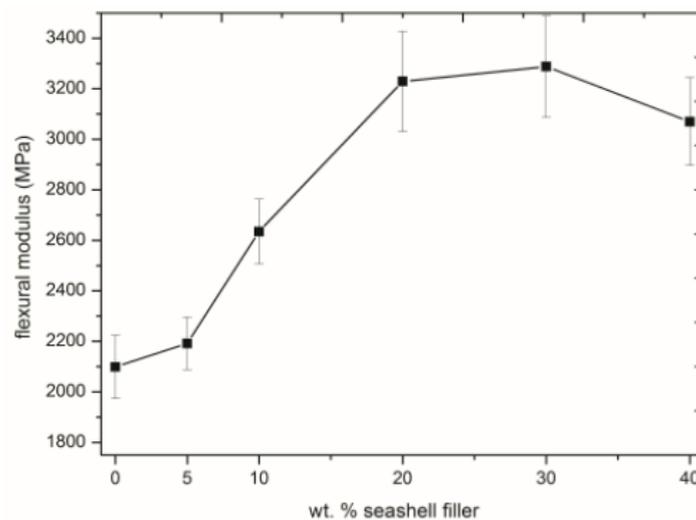


Figura 4.27 - Andamento del modulo a flessione all'aumentare del filler ^[85]

Anche durezza Shore e resilienza Charpy sono misurate in funzione della percentuale di filler [fig. 4.28]. La durezza è chiaramente sempre crescente col contenuto di polveri di conchiglie, mentre la resistenza ad impatto crolla subito.

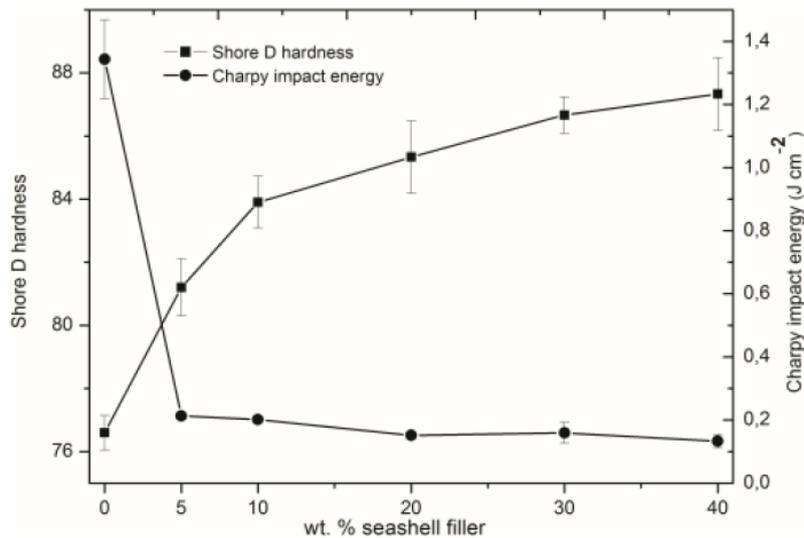


Figura 4.28 - Durezza Shore e resilienza Charpy all'aumentare del filler [85]

Dalla DMA si può stimare la T_g [fig. 4.29]. Al crescere della frazione di filler, il picco di $\tan\delta$ si sposta a destra, cioè la T_g cresce: da $\sim 80^\circ\text{C}$ si arriva gradualmente a $\sim 95^\circ\text{C}$ (per 40%_{wt}).

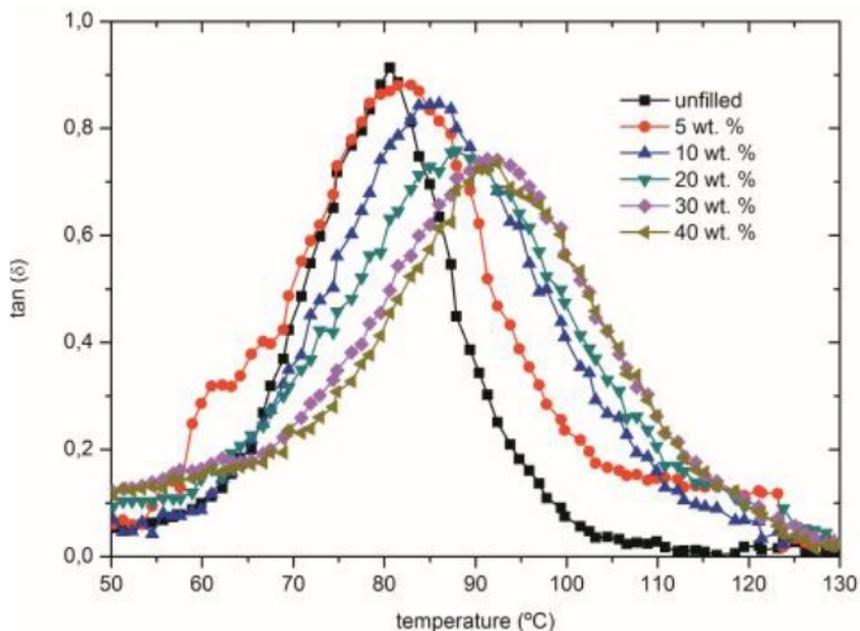


Figura 4.29 - Curve DMA ($\tan\delta$ -T) dei biocompositi all'aumentare del filler [85]

4.5 Confronto tra resine bioderivate e petrolchimiche

Molte delle bioresine epossidiche presentate sono adatte all'applicazione in compositi, seppur le proprietà meccaniche non siano ancora sufficienti per sostituire completamente le tradizionali resine derivanti dal petrolio. Tuttavia, riguardo alle proprietà termiche, alcune resine derivanti dai saccaridi, dai polifenoli e dalla colofonia hanno portato a polimeri con T_g ben oltre i 100°C .

Qui di seguito sono illustrati tre confronti fra le resine d'origine vegetale utilizzate in biocompositi e quelle petrolchimiche, sulla base delle proprietà *meccaniche* a trazione, a flessione e ad impatto.

La figura 4.30 mostra il confronto sulle proprietà *a trazione* tra diverse resine bioderivate (da oli vegetali, saccaridi, polifenoli, resine naturali, lignina) e le controparti d'origine fossile (PC.: petrolchimiche). I riquadri colorati rappresentano i più comuni termoindurenti per compositi.

Riguardo alle resine epossidiche (rettangolo celeste), si nota che le resistenze variano tra 90-120 MPa e i moduli tra 3.1-3.8 GPa: sono ancora pochi i concorrenti bioderivati in grado di impensierirle, mentre alcuni (canapa, acido gallico) riescono a superare i valori di certe resine fenoliche tradizionali (rettangolo arancione).

Nonostante la dispersione dei dati, dovuta alle diverse formulazioni, si possono notare alcuni punti attorno a RTM6™, una resina epossidica utilizzata nel settore aerospaziale (quadrato azzurro). Questi punti rappresentano alcuni polimeri furanici - tra cui l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) - e una resina a base isosorbide. Altri punti interessanti riguardano oli naturali (soia, canapa) e il polifenolico acido gallico, che mostrano un modulo superiore a RTM6.

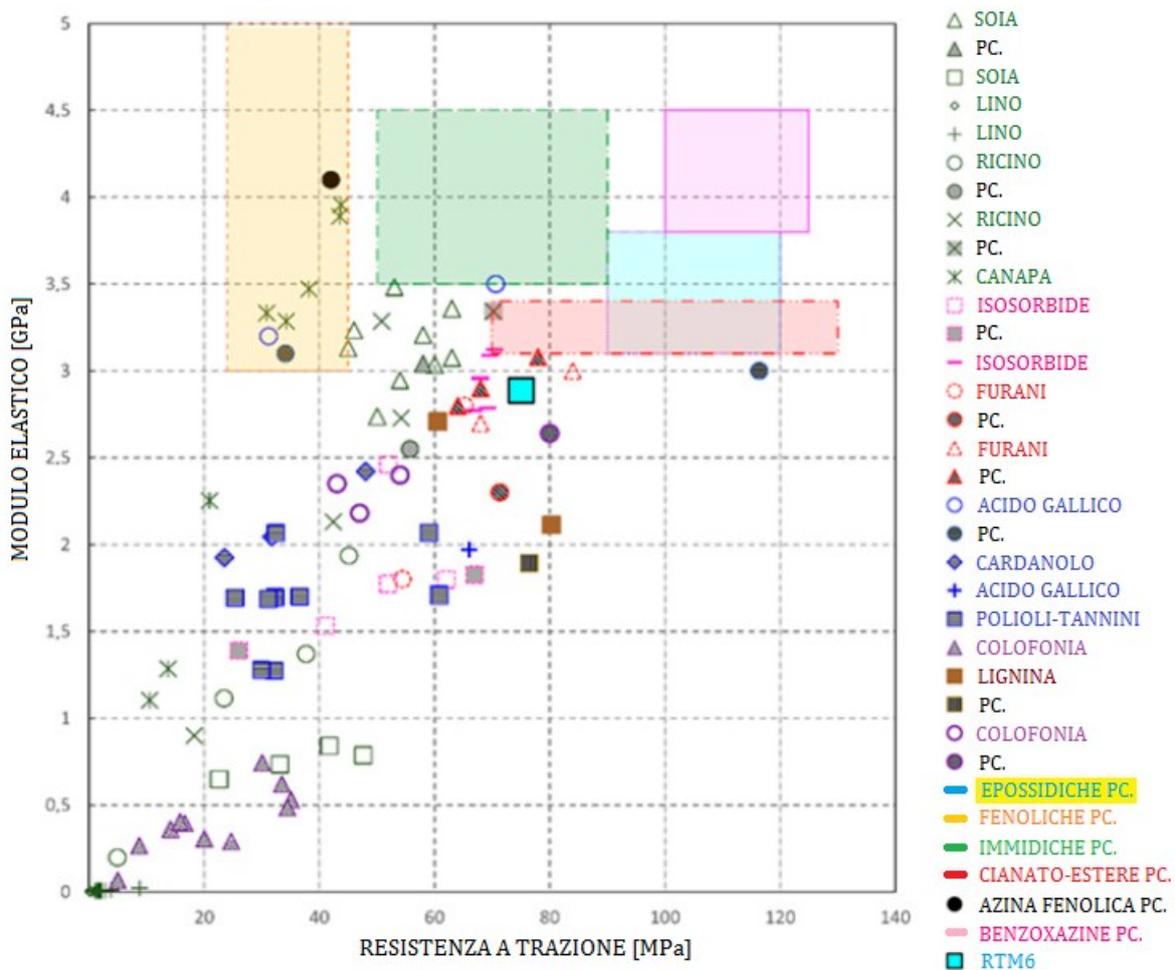


Figura 4.30 - Confronto sulle proprietà a trazione delle resine per compositi ^[3]

La figura 4.31 mostra il confronto sulle proprietà meccaniche *a flessione*. Alcune resine bioderivate da soia e da acido gallico esibiscono prestazioni simili a RTM6. Altre resine performanti sono quelle da colofonia, più alcune da olio di ricino e isosorbide, pur dimostrandosi più fragili (cioè meno resistenti e più rigidi).

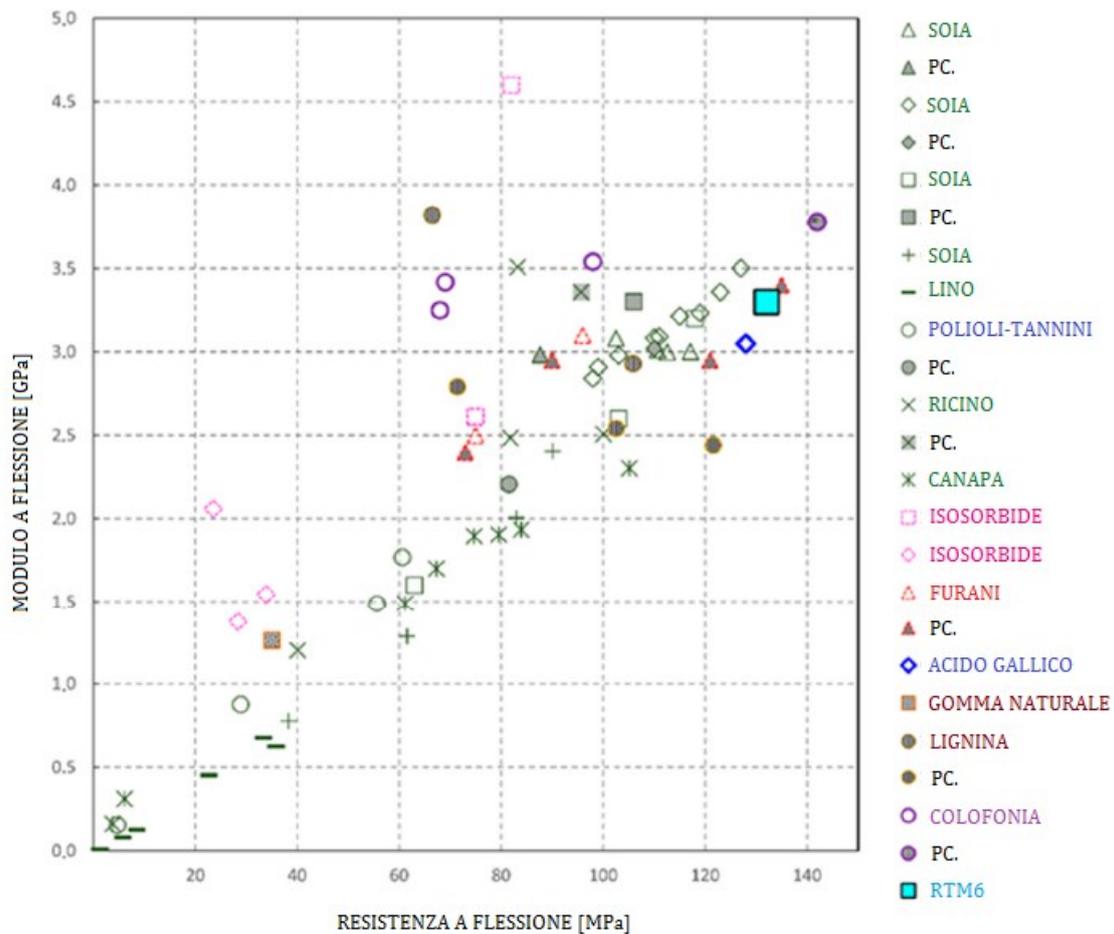


Figura 4.31 - Confronto sulle proprietà a flessione delle resine per compositi ^[3]

Per quanto riguarda le resine epossidiche derivanti da oli vegetali, possono essere fatte ulteriori considerazioni analizzando la loro resistenza *ad impatto* [fig. 4.32 e 4.33]. Infatti, impiegandole come *tenacizzanti* per sistemi petrolchimici convenzionali, si nota come migliorino le resilienze Izod e Charpy del materiale. I simboli con sfondo grigio rappresentano i campioni di riferimento senza frazione naturale. L'introduzione di resine bioderivate porta quasi sempre ad un aumento di tenacità, che può essere anche raddoppiata o triplicata in base al contenuto. Questo effetto benefico è correlato alla riduzione della densità di reticolazione dei polimeri, con conseguente miglior assorbimento dell'energia d'impatto.

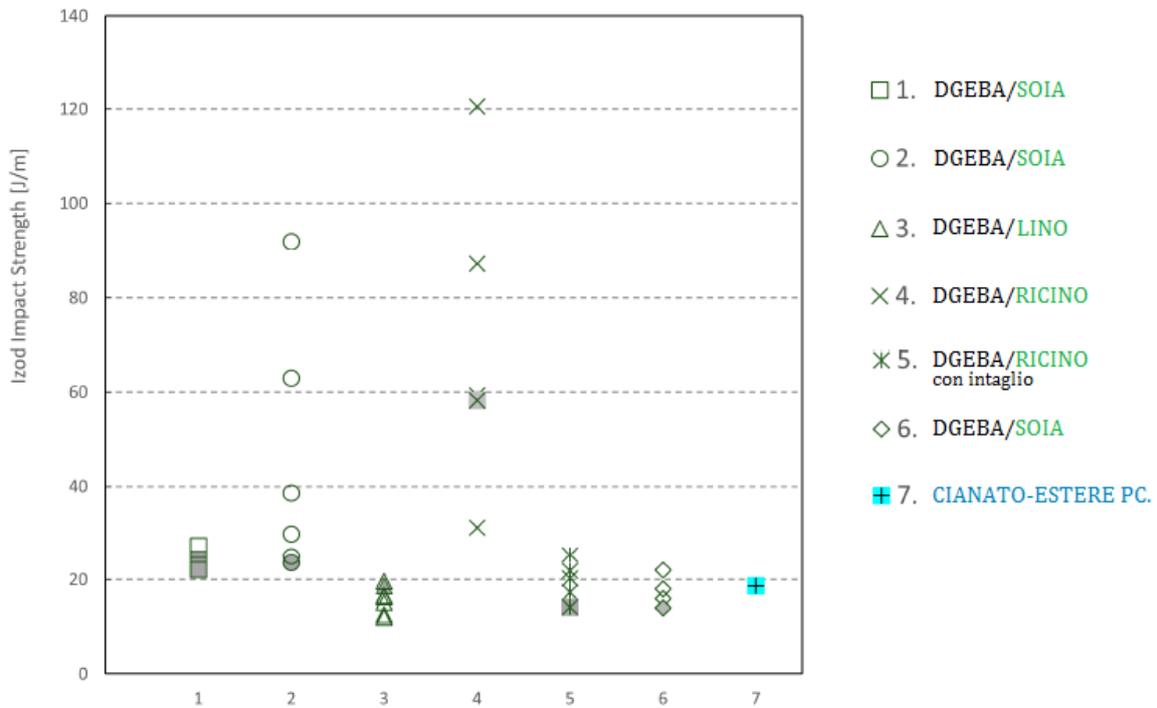


Figura 4.32 - Resilienza Izod dei biocompositi a base di oli vegetali ^[3]

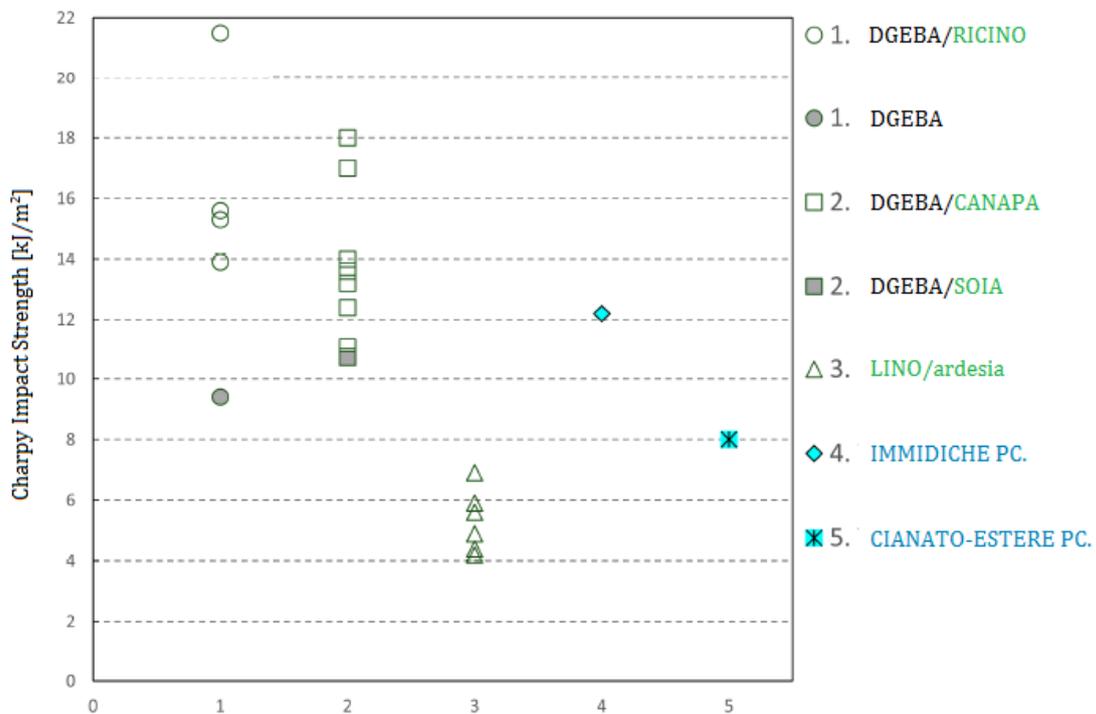


Figura 4.33 - Resilienza Charpy dei biocompositi a base di oli vegetali ^[3]

Di pari passo con le proprietà meccaniche, le resine necessitano - per l'impiego nei compositi - anche di un'ottima *adesione* alle fibre. Infatti, oltre alle prestazioni dei singoli componenti (matrice epossidica e fibre di rinforzo), l'adesione reciproca è fondamentale per la fabbricazione di materiali compositi. Occorre infatti creare una buona adesione interfacciale per il trasferimento degli sforzi. L'adesione è connessa a diversi fattori, tra cui la *viscosità* della resina, che dev'essere sufficientemente bassa per bagnare le fibre. In tabella 4.5 sono riassunti i dati ricavati da prove

reologiche su bioresine, a confronto con la RTM6. Si nota che i sistemi a base isosorbide [51,52] e polioli [77] mostrano i valori di viscosità più promettenti.

Tabella 4.5 - Viscosità delle principali resine epossidiche analizzate e valore di riferimento (RTM6, [113])^[3]

| Type of Measurement | Type of Bio-Based Resin System | Range of Values | Temperature of Measurements | Reference |
|---------------------|--|---|-----------------------------|----------------------------|
| Kinematic viscosity | ESO | 170.87 mm ² ·s ⁻¹ — 20.41 mm ² ·s ⁻¹ | 40 °C at 100 °C | Erhan et al. [15]. |
| Dynamic viscosity | ELO with different amine catalysts | 400 mPa s—2000 mPa s depending on the catalyst | at 140°C | Supanchaiyamat et al. [30] |
| Dynamic viscosity | castor oil/DGEBA blends at various wt %—TETA as curing agent | 950 mPa s—1050 mPa s (initial) | 20 °C | Sudha et al. [41] |
| Dynamic viscosity | EHO | 845 mPa s | 25 °C | Manthey et al. [44] |
| Dynamic viscosity | Pollit/MMA (70/30) Pollit/TPGDA (70/30) Tribest MMSO | 500 mPa s 13,900 mPa s 5700 mPa s 1200 mPa s | 24 °C | Åkesson et al. [45] |
| Dynamic viscosity | Isosorbide-based DGEI/ISODA | <10,000 mPa s (initial) | 25 °C | Hong et al. [48] |
| Kinematic viscosity | IS-EPO | 60,120 mPa s | 20 °C | Lukaszczuk et al. [50] |
| Dynamic viscosity | neat IM | 156 mPa s | 25 °C | Sadler et al. [51] |
| Dynamic viscosity | AESO IM-AESO IM-MAESO IM | 4789 ± 69 mPa s 151 ± 1 mPa s 186 ± 7 mPa s 12 ± 1 mPa s | 30 °C | Liu et al. [52] |
| Dynamic viscosity | GEGA | 2000 mPa s | room temperature | Tarzia et al. [74] |
| Dynamic viscosity | BPA/cardanol epoxy 80:20 BPA/cardanol epoxy 50:50 | 10,485 mPa s 9868 mPa s | 25°C | Unnikrishnan et al. [75] |
| Dynamic viscosity | GPE SPE | 150 mPa s 5000 mPa s | 25 °C | Shibata et al. [77] |
| Dynamic viscosity | Resole-epoxy Resole-epoxy Resole-epoxy Resole-epoxy-acid catalyst | 470 mPa s 2800 mPa s 4200 mPa s 4000 mPa s | 25 °C | Maffezzoli et al. [80] |
| Dynamic viscosity | cardanol novolac epoxy (CNE) resin cardanol polyamine hardener (CPA) | 1150 mPa s 2800 mPa s | - | Atta et al. [83] |
| Dynamic viscosity | triglycidyl ester FPAE glycidyl ethers from rosin FPEG1 glycidyl ethers from rosin FPEG2 glycidyl ethers from rosin FPEG3 | >100,000 mPa s >100,000 mPa s 43,500 mPa s 7800 mPa s | 25 °C | Deng et al. [111] |
| Dynamic viscosity | RTM 6 | 32–38 mPa s (initial) 59–89 mPa s (after 2 h) | 120 °C | RTM 6-TDS [113] |

5. Conclusioni

La ricerca sui vari monomeri epossidici d'origine vegetale ha messo in luce che sono numerose le resine bioderivate potenzialmente in grado di sostituire i prodotti petrolchimici, sulla base delle proprietà meccaniche, termiche e reologiche analizzate. Tuttavia, nonostante i significativi progressi fatti, c'è bisogno di ulteriori studi per rendere questi prodotti del tutto competitivi con i materiali tradizionali, in special modo nel settore dei compositi. Non si può però negare che le basi siano promettenti: l'augurio del mondo della ricerca è che si possa iniziare a sostituire in massa le fonti fossili, prima che esauriscano e soprattutto che la questione ambientale sfugga di mano, definitivamente.

6. Riferimenti bibliografici

- [1] Baroncini E. et al., 2016, *Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents*, Journal of Applied Polymer Science, Wiley Periodicals.
- [2] Kumar S. et al., 2018, *Recent Development of Biobased Epoxy Resins: A Review*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, Taylor & Francis Group.
- [3] Ramon E. et al., 2018, *A Review of Recent Research on Bio-Based Epoxy Systems for Engineering Applications and Potentialities in the Aviation Sector*, Aerospace, MDPI.
- [4] Shen L. et al., 2009, *Product Overview and Market Projection of Emerging Biobased Plastics*, Utrecht University, Paesi Bassi.
- [5] Ronda J. C., 2013, *Funct. Polym.*, 73 (2): 381–395.
- [6] Hazer B., Steinbüchel A., 2007, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 74: 1–12.
- [7] Petrie E., 2005, *Epoxy Adhesive Formulations*, McGraw Hill Professional.
- [8] Karak N., 2012, *Vegetable Oil-based Polymers: Properties, Processing and Applications*, Elsevier.
- [9] Dinda S. et al., 2008, *Bioresour. Technol.*, 99 (9): 3737–3744.
- [10] Tsujimoto T. et al., 2015, *Polymers-Basel*, 7: 2165.
- [11] Miao S. D. et al., 2015, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132: 41575.
- [12] Zhu J. et al., 2004, *Curing and mechanical characterization of a soy-based epoxy resin system*, J. Appl. Polym. Sci., 91: 3513–3518.
- [13] Ding C. et al., 2015, *Green Chem.*, 17: 4000.
- [14] Samper M. D. et al., 2015, *Compos. Part B: Eng.*, 71: 203.
- [15] Guermazi N. et al., 2014, *Mater. Des.*, 56: 714.
- [16] Kadam A. et al., 2015, *Polymer*, 72: 82.
- [17] Crini G., 2005, *Prog. Polym. Sci.*, 30: 38.
- [18] Rapi Z. et al., 2015, *Eur. Polym. J.*, 67: 375–382.
- [19] Sadler J. M. et al., 2015, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132: 42315.
- [20] Fleche G. et al., 1986, *M. Starch-Starke*, 38: 26.
- [21] Sbirrazzuoli N. et al., 2015, *ChemSusChem*, 8: 1232.
- [22] Hu F. S. et al., 2014, *Macromolecules*, 47: 3332.
- [23] Deng J. et al., 2015, *J. Rsc. Adv.*, 5: 15930.
- [24] Okabe M. et al., 2009, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 84 (4): 597–606.
- [25] Ma S. et al., 2013, *Green Chem.*, 15 (1): 245–254.
- [26] Ma S. et al., 2014, *ChemSusChem*, 7 (2): 555–562.
- [27] Tsao R., 2010, *Nutrients*, 2: 1231.
- [28] Auvergne R. et al., 2013, *J. P. Chem. Rev.*, 114: 1082.
- [29] Ndazi B. et al., 2006, *J. Mater. Sci.*, 41: 6978.
- [30] Basnet S. et al., 2015, *Ind. Crop. Prod.*, 73: 63.
- [31] Benyahya S. et al., 2014, *Ind. Crop. Prod.*, 53: 296.
- [32] Taiwo E. A., 2015, *Advances in Petrochemicals*, Intech, 1.
- [33] Dworakowska S. et al., 2015, *Eur. J. Lipid Sci. Tech.*, 117: 1893.
- [34] Jaillet F. et al., 2014, *Eur. J. Lipid Sci. Tech.*, 116: 63.
- [35] Darroman E., 2015, *Prog. Org. Coat.*, 83: 47.
- [36] Mmongoyo J. A. et al., 2012, *Eur. J. Lipid Sci. Tech.*, 114: 1183.
- [37] Bouton F. et al., 2009, *Colloid Surf. A*, 338: 142.
- [38] Wu G. M. et al., 2014, *Prog. Org. Coat.*, 77: 315.

- [39] Wu G. M. et al., 2015, *Carbohydr. Polym.*, 127: 229.
- [40] Xu K. et al., 2004, *Polymer*, 45: 1133.
- [41] Claudino M. et al., 2014, *Polym. Chem. UK*, 5: 3245.
- [42] Jaswal S. et al., 2015, *Polym. Sci. Ser. B*, 57: 417.
- [43] Deng L. et al., 2013, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (37): 13233–13240.
- [44] El-Ghazawy R. A. et al., 2015, *Eur. Polym. J.*, 69: 403.
- [45] Mathew V. S. et al., 2014, *J. Appl. Polym. Sci.*, 131: 39906.
- [46] Muhammad Y. H. et al., 2015, *J. Reinf. Plast. Comp.*, 34: 896.
- [47] Thakur V. K. et al., 2014, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2: 1072.
- [48] Smolarski N., 2012, *High Value Opportunities for Lignin Unlocking its Potential Market Insights*, Frost and Sullivan Market Research.
- [49] Asada C. et al., 2015, *Int. J. Biol. Macromol.*, 74: 413.
- [50] Fache M. et al., 2015, *Eur. Polym. J.*, 68: 526.
- [51] Zhao S. et al., 2015, *Biomacromolecules*, 16: 2025.
- [52] Badhani B. et al., 2015, *RSC Adv.*, 5 (35): 27540–27557.
- [53] Aouf C. et al., 2013, *Eur. Polym. J.*, 49 (6): 1185–1195.
- [54] Cao L. et al., 2013, *J. Mater. Chem. A*, 1 (16): 5081–5088.
- [55] Xin J. et al., 2014, *RSC Adv.*, 4 (17): 8525–8532.
- [56] Qin J. et al., 2014, *Polym. Int.*, 63 (4): 760–765.
- [57] Wan J. et al., 2016, *Chem. Eng. J.*, 284: 1080–1093.
- [58] Li Y. et al., 2007, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 45: 181.
- [59] Ding C. et al., 2014, *ACS Sust. Chem. Eng.*, 2 (10): 2217–2236.
- [60] Stemmelen M. et al., 2011, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 49: 2434.
- [61] Schoevaart R. et al., 2004, *Top. Catal.*, 27: 3.
- [62] Hu F. S. et al., 2015, *Macromol. Chem. Phys.*, 216: 1441.
- [63] Radojic D. et al., 2014, *Polym. Chem.*, 5 (18): 5360–5368.
- [64] Metkar P. S. et al., 2014, *Green Chem.*, 16: 4575.
- [65] Motahari A. et al., 2015, *J. Macromol. Sci. B*, 54: 517.
- [66] Altuna F.I. et al., 2013, *Green Chem.*, 15 (12): 3360–3366.
- [67] Gogoi P. et al., 2015, *ACS Sust. Chem. Eng.*, 3 (2): 261–268.
- [68] Webster D. C., 2015, *Macromolecules*, 48: 7127.
- [69] Desroches M. et al., 2013, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 115: 698.
- [70] Wolcott M. et al., 2014, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2: 188.
- [71] Takahashi T. et al., 2008, *J. Appl. Polym. Sci.*, 108: 1596.
- [72] Tachibana Y. et al., 2014, *RSC Adv.*, 4 (99): 55723–55731.
- [73] Shibata M. et al., 2011, *J. Appl. Polym. Sci.*, 120: 273.
- [74] Panda R. et al., 2015, *Bioresources*, 10: 4126.
- [75] Liu X. et al., 2009, *Green Chem.*, 11 (7): 1018–1025.
- [76] Wang H. et al., 2008, *Green Chem.*, 10 (11): 1190–1196.
- [77] Dai J. et al., 2016, *Prog. Org. Coat.*, 97: 210–215.
- [78] Boom R. et al., 2012, *Recycling of composite materials*, *Chem. Eng. Process.*, 51: 53–68.
- [79] Crivello J. et al., 1996, *Fabrication and Mechanical Characterization of Glass Fiber Reinforced UV-Cured Composites from Epoxidized Vegetable Oils*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64: 2073–2087.
- [80] Haagensohn D. et al., 2009, *Production and Characterization of Epoxidized Canola Oil*, *Trans. ASABE*, 52: 1289–1297.
- [81] Manthey N. et al., 2013, *Thermo-mechanical properties of epoxidized hemp oil-based bioresins and biocomposites*, *J. Reinf. Plast. Compos.*, 32: 1444–1456.

- [82] Shibata M. et al., 2009, *Preparation and Properties of Biocomposites Composed of Bio-Based Epoxy Resin, Tannic Acid, and Microfibrillated Cellulose*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 48: 425–433.
- [83] Shibata M. et al., 2010, *Preparation and Properties of Biocomposites Composed of Glycerol-Based Epoxy Resins, Tannic Acid, and Wood Flour*, J. Appl. Polym. Sci., 118: 2998–3004.
- [84] Shibata M. et al., 2012, *Preparation and Properties of Biocomposites Composed of Sorbitol-Based Epoxy Resin, Tung Oil-Pyrogallol Resin, and Wood Flour*, J. Appl. Polym. Sci., 129: 282–288.
- [85] Fombuena V. et al., 2014, *Characterization of green composites from biobased epoxy matrices and bio-fillers derived from seashell wastes*, Materials and Design, 57: 168–174.

7. Appendice

Di seguito, alcune tabelle che riepilogano le *composizioni chimiche*, le *proprietà termomeccaniche* e le possibili *applicazioni* della maggior parte delle resine bioderivate presentate. ^[3]

Tabella 7.1 - Sistemi epossidici a base di oli vegetali

| Nature | Epoxy System | Sample Description | T _g (°C) | Tensile Strength (MPa) | Tensile Modulus (MPa) | Flexural Strength (MPa) | Flexural Modulus (MPa) | Potential Applications Suggested by the Authors | | |
|-----------------------------|---|---|--|--|---------------------------|------------------------------|-------------------------|--|--|------|
| Natural oil-based epoxy | Epoxidized soybean oil (ESO) | Commercial ESO (from 30 to 10 wt %) mixed with Shell Epon 9500 epoxy resin | 61.9–72.3 respectively | 60–51 respectively | 3193–2807 respectively | 99–119 respectively | 2910–3234 respectively | Composites (enhancement of mechanical properties needed) | | |
| | | Epoxidized allyl soyate (from 30 to 10 wt %) mixed with Shell Epon 9500 | 65.0–75.1 respectively | 54–53 respectively | 2952–2972 respectively | 103–127 respectively | 2979–3503 respectively | | | |
| | | ESO (from 0 to 100 wt %)-DGEBA blends | 108–57 respectively | - | - | - | - | | | |
| | | ESO (from 0 to 60 wt %)-DGEBA blends | - | - | - | 106–63 respectively | 3300–1600 respectively | | | |
| | Epoxidized linseed oil (ELO) | ELO-bio-based long chain diacid (Pripol 1009) | - | 1.65 | ≈7.3–7.9 | - | - | Composites, laminates, adhesives | | |
| | | ELO-Adipic acid | 1.5 (DMA) | 8.8 | 22 | - | - | | | |
| | Epoxidized canola oil (ECO) | ELO-methyl nadic anhydride reinforced with slate fibres with differed silane treatments | - | - | 328.2–359.1 | 21,900–25,600 | 299.2–402.1 | 18,400–19,700 | For making lignocellulosic fibre- and particle-based biocomposites | |
| | | ECO-phthalic anhydride (PA) | -24.1–16.1 depending on the curing temperature and PA proportions | - | - | - | - | | | |
| | | Epoxidized castor oil | Epoxidized castor oil-DGEBA Curing catalyst: N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH) (99:1 wt ratio) | 197–38 (0 to 100 wt % epoxidized castor oil) | - | - | - | 82.5 | | 3400 |
| | | | Epoxidized castor oil-DGEBA Curing catalyst: N-benzylquinolinium hexafluoroantimonate (BQH) (99:1 wt ratio) | - | - | - | - | 122.8 | | 2800 |
| Epoxidized karanja oil (KO) | Epoxidized castor oil (0–50 wt %) DGEBA Curing agent: TETA | 96.64–39.21 respectively | 70.18–18.26 respectively | 3343.11–900.59 respectively | 95.644–40.04 respectively | 3358.05–1200.79 respectively | - | | | |
| | Epoxidized KO Curing agents: CA and TA | 112.70 (CA) 108.64 (TA) | 10.60 (CA) 4.50 (TA) | 2.65 (CA) 2.58 (TA) | - | - | Coatings and lamination | | | |

Tabella 7.2 - Sistemi epossidici a base di isosorbide e furani

| Nature | Epoxy System | Sample Description | T _g (°C) | Tensile Strength (MPa) | Tensile Modulus (MPa) | Flexural Strength (MPa) | Flexural Modulus (MPa) | Potential Applications Suggested by the Authors |
|------------------------|---|---|---|-----------------------------|-----------------------------|--|--|--|
| Isosorbide based epoxy | Diglycidyl eter of isosorbide (DGEI) | DGEI Curing agents: DETA and ISODA | 76 (DETA) 43 (ISODA) | 62 (DETA) 41 (ISODA) | 1798 (DETA) 1532 (ISODA) | - | 4027 (DETA) 1168 (ISODA) | Replacement of BPA (for food contact applications), Industry additives, can coatings, biomedical applications like bone cements and drug delivery systems, packaging, automotive industry. |
| | | DGEI Curing agents: PHA, THPHA, TETA and IPHA | 108 (PHA) 95 (THPHA) 49 (TETA) 73 (IPHA) | - | - | 225.5 (PHA) 100.5 (THPHA) 228.3 (TETA) 158.8 (IPHA) | 17,400 (PHA) 15,100 (THPHA) 5500 (TETA) 14,600 (IPHA) | |
| | Bisisosorbide diglycidyl eter Curing agent: Jeffamine T403 | 48 but can be increased to 200 °C changing the curing agent | 68.8 | 2944 | - | - | | |
| Furan based epoxy | BOF and BOB | BOF/BOB—DGEBA Curing agents: PACM and EPIKURE W | 80 to 150 depending on the proportions and curing agent | - | - | - | - | Adhesives, structural and engineering materials and composites |
| | | BOF Curing agents: DFDA, CH3-DGBA, PACM | 69 (DFDA) 62 (CH3-DGBA) 72 (PACM) | - | - | - | - | |
| | DGF Curing agents: MHHPA, D230 | 152 (MHHPA) 101.2 (D230) | 84 (MHHPA) 68 (D230) | 3000 (MHHPA) 2700 (D230) | 96 (MHHPA) 75 (D230) | 3100 (MHHPA) 2500 (D230) | | |

Tabella 7.3 - Sistemi epossidici a base di polioli e polifenoli

| Nature | Epoxy System | Sample Description | T_g ($^{\circ}\text{C}$) | Tensile Strength (MPa) | Tensile Modulus (MPa) | Flexural Strength (MPa) | Flexural Modulus (MPa) | Potential Applications Suggested by the Authors | |
|---------------------------------|-----------------------|--|--|---|--|--|-------------------------------|---|----------------------------------|
| Phenolic and polyphenolic epoxy | GEHDGTE, GEFDGTE, GEC | GEGTE, GEC Curing agent: IPDA | 142 (GEGTE) 179 (GEC) | - | - | - | - | Electronic applications, composites | |
| | | GEHDGTE, GEFDGTE, GEC Curing agent: Lignin derivative | 178 (GEC) 155 (GEFDGTE) 173 (GEFHDGTIE) | - | - | 63 (GEC) 56 (GEFDGTE) 40 (GEFHDGTIE) | - | | |
| | GEGA | GEGA Curing agents: IPDA, DPG, BDMA | 158 (IPDA) 98 (DPG) 136 (BDMA) | 43.1 (IPDA) 70.6 (DPG) 31.2 (BDMA) | 3600 (IPDA) 3500 (DPG) 3200 (BDMA) | - | - | | |
| | | TA | GPE, SPE Curing agent: TA | 87.3 (GPE) 106.6 (SPE) | 36.7 (GPE) 60.6 (SPE) | 2400 (GPE) 1710 (SPE) | - | | - |
| | Cardanol epoxy | | Cardanol based resol-DGEBA Curing agent: Amine catalyst or an acid catalyst | - | 12 | 864 | - | - | Composites, binders and coatings |
| | | NC-514 Curing agents: IPDA, Jeffamine D400 | BPA-Cardanol epoxy (80:20 and 50:50) | - | 31.7 (80:20) 23.5 (50:50) | 2045 (80:20) 1926 (50:50) | 80.8 (80:20) 71.45 (50:50) | - | |
| | | | NC-514-Sorbitol/Isosorbide epoxies Curing agents: IPDA, Jeffamine T403 | 83 (25:75 Epoxidized cardanol: Epoxidized isosorbide cured with IPDA) 60 (50 wt % Epoxidized cardanol/Epoxidized sorbitol cured with IPDA) 37 (50 wt % Epoxidized cardanol/Epoxidized sorbitol cured with Jeffamine T403) | - | - | - | - | |
| | | CNE Curing agent: CPA | 50-84 | - | - | - | - | | |

Tabella 7.4 - Sistemi epossidici a base di gomma naturale e lignina

| Nature | Epoxy System | Sample Description | T_g ($^{\circ}\text{C}$) | Tensile Strength (MPa) | Tensile Modulus (MPa) | Flexural Strength (MPa) | Flexural Modulus (MPa) | Potential Applications Suggested by the Authors |
|---------------------------------|----------------------------|--|---|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|--|
| Epoxidized Natural rubber (ENR) | ENR | ENR-DGEBA Curing agent: Nadic methyl anhydride (K 68) | 112 (5 wt % ENR)–109 (20 wt % ENR) | - | - | - | - | - |
| | | ENR Curing agent: DTDB | - | 12 | 1.67 | - | - | - |
| Epoxy lignin derivatives | Depolymerized lignin epoxy | DHL epoxy-DGEBA Curing agent: DDM | - | 138 (100% DHL)–187 (25% DHL) | 12,300 (100% DHL) 23,200 (25% DHL) | 47 (100% DHL)–258 (25% DHL) | 5000 (100% DHL)–13,200 (25% DHL) | Electronics, substitute for fossil resource-derived bisphenol A, polymer matrix for manufacture of bio-based fibre-reinforced plastics or composites |
| | Vanillin derivatives | Diglycidyl ethers of vanillyl alcohol, vanillic acid and methoxyhydroquinone Curing agent: IPDA | 97 (diglycidyl ether of vanillyl alcohol) 132 (Diglycidyl ether of methoxyhydroquinone) 152 (Diglycidyl ether of vanillic acid) | - | - | - | - | |

Tabella 7.5 - Sistemi epossidici a base di colofonia

| Nature | Epoxy System | Sample Description | T_g (°C) | Tensile Strength (MPa) | Tensile Modulus (MPa) | Flexural Strength (MPa) | Flexural Modulus (MPa) | Potential Applications Suggested by the Authors | |
|-------------|--|--|------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|---|--|
| Rosin based | Triglycidyl ester FPAE and glycidyl ethers FPEG1, FPEG2, and FPEG3 obtained from Rosin | E-44 | 140 | 56.25 | 290 | | | | |
| | | FPAE1C | 167 | 48.54 | 471 | | | | |
| | | FPEG1C | 81 | 68.75 | 495 | - | - | - | |
| | | FPEG2C | 79 | 58.18 | 300 | | | | |
| | | FPEG3C | 75 | 42.41 | 270 | | | | |
| | Rosin based- epoxy monomer and curing agent | Maleopimaric acid (MPA) and triglycidyl ester of maleopimaric acid | 164 | - | - | 70 | 2200 | - | |
| | Rosin-based Epoxy Monomer | Two glycidyl amine type epoxies: diglycidyl dehydroabietylamine (DGDHAA) derived from DHAA (rosin) and diglycidyl benzylamine (DGBA) derived from benzylamine hexahydrophthalic anhydride HHPA | | | 47 | 2180 | 68 | 3250 | |
| | | | | | 43 | 2350 | 69 | 3417 | |
| | | | | | 54 | 2400 | 98 | 3540 | |