

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Design of Experiments (DoE) applicato al processing di biocompositi



Relatori

Prof.ssa Roberta Maria Bongiovanni

Prof.ssa Alessandra Vitale

Dott.ssa Sara Dalle Vacche

Candidato

Martina Olivato

Dicembre 2021

Indice

1. Introduzione	1
1.1 Prefazione.....	1
1.2 Biocompositi con filler cellulosici.....	3
1.3 Le potenzialità delle matrici polimeriche a base di eugenolo	5
1.4 Il Design of Experiments ed il suo utilizzo nello sviluppo di fotopolimeri e materiali cellulosici	6
2. Design of Experiments	11
2.1 Factorial Design	11
2.1.1 2k Factorial Design	11
2.1.2 Fractional Factorial Design	12
2.2 Metodi di analisi dei dati	15
2.2.1 Analisi della varianza	15
2.2.2 Diagramma degli effetti principali	19
2.2.3 Grafico delle interazioni.....	19
2.2.4 Modello di regressione e grafico della superficie di risposta.....	20
2.2.5 Pareto chart of standardized effects	21
2.2.6 Diagramma a cubo	22
3.1 Esempio 1: Analisi della pubblicazione “Degree of conversion and flexural properties of a dendrimer/methyl methacrylate copolymer: design of experiments and statistical screening” (DOI: 10.1016/j.dental.2003.12.005).....	23
3.1.1 Analisi del grado di conversione per la reazione di copolimerizzazione.....	24
3.1.2 Analisi della resistenza a flessione del copolimero.....	26
3.1.3 Analisi del modulo flessionale del copolimero	27
3.2 Esempio 2: Analisi della pubblicazione “An Integrated Approach to Optimizing Cellulose Mercerization” (DOI: 10.3390/polym12071559)	28
3.2.1 Analisi della varianza	30
3.2.2 Pareto Chart of Standardized Effect.....	31
3.2.3 Grafico degli effetti principali.....	31
3.2.4 Superfici di risposta.....	32
3.3 Esempio 3: Analisi della pubblicazione “Factorial Study on the Tensile Strength of a Coir Fiber-Reinforced Epoxy Composite” (DOI: 10.1016/j.aasri.2012.11.040)	33
3.3.1 Analisi della varianza	34
3.3.2 Grafico di interazione.....	35
3.3.3 Analisi nel caso di rimozione dei punti centrali.....	36
3.4 Risultati del confronto fra le analisi di DoE riportate in letteratura e le analisi eseguite con Minitab	37

4. Analisi di DoE su campioni sperimentali	39
4.1 <i>Materiali</i>	39
4.2 <i>Preparazione dei film compositi</i>	40
4.3 <i>Caratterizzazione dei compositi</i>	42
4.3.1 <i>Microscopia ottica</i>	42
4.3.2 <i>Frazione insolubile</i>	42
4.3.3 <i>Permeabilità</i>	43
4.4 <i>Struttura del DoE</i>	44
4.5 <i>Morfologia dei film compositi</i>	45
4.5 <i>Misure preliminari di permeabilità di compositi da lattici commerciali</i>	50
4.7 <i>Analisi della frazione insolubile</i>	52
4.8 <i>Analisi della permeabilità</i>	56
5. Conclusioni	61
Bibliografia	65
Indice delle figure	69
Indice delle tabelle	72

1. Introduzione

1.1 Prefazione

La plastica di origine petrolchimica è un materiale economico, leggero e durevole che può essere agevolmente modellato in una grande varietà di prodotti, i quali vengono utilizzati in una ampia gamma di applicazioni. Negli ultimi 60 anni, la produzione di plastica è aumentata notevolmente, grazie alle sue enormi potenzialità [1]. Nel 2019, la produzione globale di materie plastiche ha quasi raggiunto i 370 milioni di tonnellate; solamente in Europa, la produzione di plastica ha raggiunto i 58 milioni di tonnellate, ovvero il 16% della produzione mondiale. I più grandi mercati di utilizzo sono i settori dell'imballaggio e dell'edilizia, ai quali corrisponde rispettivamente il 39,6% e il 20,4% della produzione di plastica globale [2]. Pertanto una parte considerevole della plastica prodotta viene utilizzata per applicazioni monouso o articoli di breve durata che vengono scartati entro un anno dalla produzione [1]. Il principale problema relativo all'utilizzo di materie plastiche di origine petrolchimica è legato allo smaltimento, che causa inquinamento e degrado ambientale. In particolare, i rifiuti plastici hanno portato danni sia all'ambiente terrestre che a quello marino [3]. Dunque tali preoccupazioni ambientali hanno orientato l'interesse della ricerca scientifica allo sviluppo di nuovi materiali sostenibili. Negli ultimi anni l'interesse nei polimeri a base biologica (biobased) sta crescendo sempre di più. Nel 2019 il volume di produzione totale di polimeri a base biologica ha raggiunto i 3,8 milioni di tonnellate, quindi corrispondente tuttora a solo l'1% del volume di produzione di polimeri petrolchimici. Il crescente interesse per i polimeri biobased è motivato principalmente da un utilizzo più efficiente delle risorse naturali, prerequisito per lo sviluppo di un'economia più sostenibile e resiliente [4].

I materiali biobased in grado di sostituire quelli sintetici comprendono biofibre, biopolimeri e biocompositi. Essi possono essere prodotti parzialmente o interamente da biomasse, ovvero da piante terrestri o marine; inoltre includono legno, carta e materiali tessili tradizionali, nonché resine a base biologica. La produzione di materiali biobased può essere ottenuta da processi di estrazione o dalla semplice lavorazione meccanica delle fibre naturali, oppure dalla fermentazione, dalle conversioni enzimatiche o catalitiche avanzate [5, 6].

Le fibre naturali possono essere di tipo vegetale, animale e minerale a seconda della fonte di estrazione. Queste fibre naturali sono utilizzate come rinforzo in base all'applicazione in matrici polimeriche per formare compositi. Lo sviluppo di biocompositi attraverso l'incorporazione di fibre lignocellulosiche naturali di diversa origine vegetale (canapa, iuta, lino, bagassa, cotone, sisal, ecc.) è la più comune strategia utilizzata [7]. Le fibre naturali hanno suscitato l'interesse della ricerca scientifica grazie alle loro notevoli proprietà, come bassa densità, basso costo, facile disponibilità, biodegradabilità e facilità di lavorazione. Inoltre possiedono anche notevoli proprietà meccaniche, termiche e acustiche con elevata resistenza alla frattura [6].

Le matrici polimeriche biobased fotopolimerizzate sono molto interessanti per la realizzazione di biocompositi. Questo è un campo di ricerca ancora emergente, che accosta l'utilizzo di materiali di origine biologica con un metodo di polimerizzazione fotoindotta; questo metodo è rapido, economico ed evita qualsiasi emissione di composti organici volatili [8]. Tra i monomeri a base biologica studiati, gli oli vegetali si presentano come un'interessante risorsa rinnovabile poiché sono economici e abbondanti in natura. Sono composti dal 90-95% di trigliceridi con un elevato numero di doppi legami. Questi siti insaturi possono essere funzionalizzati con gruppi epossidici, acrilati o metacrilati, che consentono la formazione di una rete termoindurente mediante polimerizzazione UV. Un'altra fonte di monomero rinnovabile è l'olio di guscio di anacardo. La distillazione di questo liquido produce frazioni fenoliche naturali, i cardanoli

meta-sostituiti [9, 10]. Un'altra fonte biologica di fotopolimeri è la lignina, da cui per esempio si può ottenere l'eugenolo; questo composto fenolico presenta enormi potenzialità, come proprietà antiossidanti, antibatteriche e antisettiche, le quali possono essere sfruttate nei fotopolimeri. L'eugenolo può essere funzionalizzato con gruppi epossidici o con gruppi funzionali (met)acrilici per promuovere la polimerizzazione [11].

Questo lavoro mira a studiare tramite l'applicazione della tecnica statistica del Design of Experiments (DoE) le proprietà di materiali compositi formati da una matrice polimerica fotoreticolata rinforzata con filler cellulosici. In particolare, l'obiettivo della parte sperimentale riguarda l'analisi delle proprietà di barriera e della frazione insolubile (contenuto di gel) di un composito costituito da un lattice di origine biobased a base di eugenolo in cui sono state inserite microfibrille di cellulosa MFC, reticolato attraverso un processo fotoindotto reversibile.

Questo lavoro di tesi è suddiviso in cinque sezioni per consentire una miglior comprensione degli argomenti trattati. Il primo capitolo prevede una breve introduzione riguardante i compositi biobased con filler cellulosici e viene descritto l'utilizzo del DoE nello sviluppo di materiali compositi. Il secondo capitolo riguarda una trattazione teorica relativa alla tecnica statistica del Design of Experiments (DoE). Il terzo capitolo prevede la replica di alcuni DoE di letteratura, utile a verificare l'impostazione della tecnica statistica e ad esaminare le possibili problematiche riscontrate. A tal proposito sono stati individuati in letteratura tre studi in cui è stato applicato il DoE per valutare l'ottimizzazione di un processo e per lo sviluppo di nuovi compositi con filler cellulosici. Nel quarto capitolo, di ordine sperimentale, sono descritti i materiali e la procedura impiegati per la realizzazione dei film di composito, le metodologie adottate per la caratterizzazione dei materiali, viene descritto il DoE utilizzato ed infine vengono riportati, analizzati e discussi i risultati ottenuti nella sezione sperimentale del lavoro. Infine nel quinto capitolo vengono espone le conclusioni del lavoro.

1.2 Biocompositi con filler cellulosici

I materiali compositi sono realizzati dalla combinazione di almeno due componenti non miscibili, ovvero la matrice come fase continua e i filler come fase dispersa, in modo tale da ottenere proprietà uniche, non ottenibili dai singoli costituenti [12].

La cellulosa è il polimero rinnovabile più abbondante sulla Terra, derivante dalla biomassa. Essa è generalmente estratta da polpa di legno, fibre di cotone, fibre di canapa, ma può essere sintetizzata anche da animali marini (tunicati), alghe, funghi, invertebrati e batteri [13, 14, 15]. Indipendentemente dal tipo di fonte vegetale, la cellulosa può essere presente nella foglia, nel frutto o nella struttura rigida delle piante [13].

La cellulosa è una catena lineare di molecole di glucosio ad anello; l'unità ripetitiva è costituita da due anelli di glucosio anidro ($C_6H_{10}O_5$)_n collegati tra loro attraverso un ossigeno, esso è legato covalentemente con il C1 di un anello di glucosio e il C4 dell'anello adiacente, questo è il così detto legame β -1,4-glucosidico. Tale struttura è rappresentata in Figura 1.1.

Le attrazioni di Van Der Waals e i legami a idrogeno intermolecolari, tra gruppi ossidrilici e ossigeno di molecole adiacenti, favoriscono la sovrapposizione parallela di più catene di cellulosa formando fibrille elementari, che si aggregano formando microfibrille di dimensione maggiore (5-50 nm di diametro e diversi micron di lunghezza). L'interazione di legami ad H intra e inter-catena, rende la cellulosa un polimero relativamente stabile e conferisce alle fibrille di cellulosa un'elevata rigidità assiale. Queste fibrille di cellulosa presentano regioni in cui le catene di cellulosa sono disposte in una struttura altamente ordinata, detta anche regione cristallina, e regioni in cui queste sono disposte in modo disordinato, definita anche regione amorfa [16].

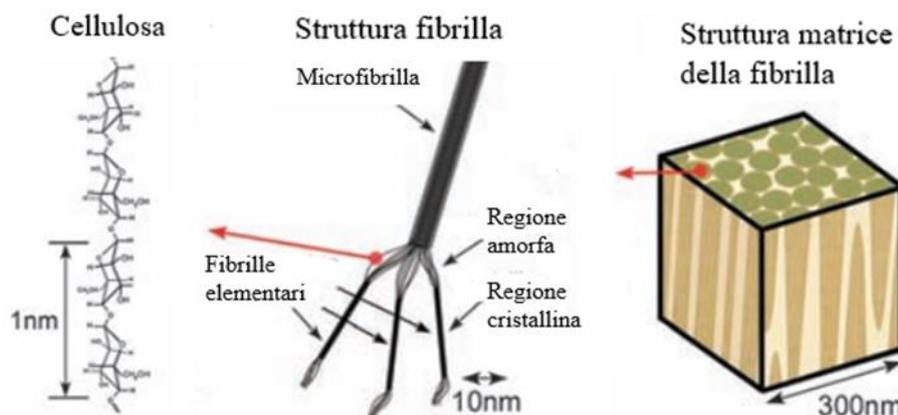


Figura 1.1: Struttura elementare della cellulosa. Figura tratta da [12] con modifiche

Esistono differenti polimorfi della cellulosa cristallina: cellulosa I, II, III, e IV. La cellulosa I è la cellulosa cristallina prodotta naturalmente; essa presenta due polimorfi, una struttura triclínica ($I\alpha$) e una struttura monoclinica ($I\beta$), che coesistono in varie porzioni a seconda della fonte di cellulosa. La sua struttura è termodinamicamente metastabile e può essere convertito in cellulosa II o III.

La cellulosa II è quella che presenta la struttura più stabile; essa può essere ottenuta tramite due processi: rigenerazione e mercerizzazione. La cellulosa III può essere prodotta da cellulosa I o II mediante trattamenti con ammoniaca liquida; i successivi trattamenti termici possono essere utilizzati per formare la cellulosa IV [16, 13].

La cellulosa è un materiale che possiede eccellenti proprietà meccaniche, come modulo di Young dell'ordine di 100-130 GPa [17], buona resistenza a trazione e modulo a trazione, rispettivamente dell'ordine di 15-140 MPa [18] e di 100-120 GPa [17], e buona resistenza termica; inoltre è caratterizzata da un costo basso, grazie all'abbondanza in natura e alla disponibilità da diverse risorse. Queste caratteristiche la rendono un ottimo rinforzo per matrici polimeriche [19].

Le fibrille di cellulosa possono avere differenti dimensioni, a seconda dell'applicazione prevista. La nanocellulosa è sostanzialmente di tre tipi:

- Nanocristalli di cellulosa (CNC)
- Cellulosa microfibrillata (MFC)
- Nanocellulosa batterica (BNC)

La micro- e nanocellulosa di origine vegetale sono quelle maggiormente utilizzate nelle applicazioni industriali [20].

I nanocristalli di cellulosa (CNC) sono ottenuti attraverso un processo di destrutturazione chimica. Tale processo sottopone le fibre cristalline ad un trattamento di idrolisi acida forte, consentendo la dissoluzione dei domini amorfi e quindi il taglio longitudinale delle microfibrille. Pertanto i CNC sono altamente cristallini e contengono un'alta frazione di cellulosa di tipo I β . Le loro dimensioni dipendono dall'origine del substrato cellulosico e dalle condizioni di idrolisi. I CNC hanno un alto rapporto di aspetto, definito come il rapporto tra lunghezza e larghezza; infatti la lunghezza è dell'ordine dei 50-500 nm, mentre la larghezza 3-5 nm [17, 16].

La cellulosa microfibrillata (MFC) è attualmente prodotta da diverse fonti cellulosiche. Il legno è ovviamente la più importante fonte industriale di fibre cellulosiche, ed è quindi la principale materia prima utilizzata per produrre MFC. Tuttavia possono essere ottenute anche da polpa kraft sbiancata, polpa di solfito sbiancata, colture agricole e loro sottoprodotti. Indipendentemente dalla fonte utilizzata, le MFC sono prodotte da una sospensione di pasta, utilizzando principalmente un trattamento meccanico [13]. Attualmente esistono diverse apparecchiature per defibrillare la polpa di cellulosa come omogeneizzatori, microfluidificatori o smerigliatrici a frizione ultrafine [17]. Tuttavia questo processo produttivo è normalmente associato ad elevati consumi energetici. Pertanto sono stati proposti diversi pretrattamenti per facilitare questo processo: idrolisi enzimatica acida con endoglucanasi [21], introduzione di gruppi carichi mediante carbossimetilazione [22] o ossidazione mediata TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical) [23]. Le MFC si presentano come filamenti flessibili costituiti da nanofibrille sia singole che aggregate, costituite da domini alternati di cellulosa cristallina e amorfa. La larghezza è generalmente compresa tra 3 e 100 nm a seconda della fonte di cellulosa utilizzata, del processo di defibrillazione e del pretrattamento; mentre la lunghezza è considerata superiore a 1 μ m [17].

L'utilizzo di filler cellulosici come rinforzo in materiali compositi sta diventando estremamente interessante poiché consente di migliorare le proprietà di barriera, meccaniche, termiche e reologiche del composito [24]. Le proprietà di barriera a gas e ad umidità, sono un prerequisito fondamentale per l'utilizzo di un polimero biobased per il packaging. Esso deve fornire il controllo del trasferimento di massa tra il cibo, il materiale di imballaggio stesso e l'ambiente [25]. Diversi autori hanno evidenziato un impatto positivo dei filler cellulosici sulle prestazioni di barriera di un biocomposito [26, 27]. Infatti i filler cellulosici fungono da agenti bloccanti all'interno della matrice polimerica, aumentando la tortuosità delle molecole di acqua e gas che tendono a permeare il composito [14].

Tuttavia, nonostante le grandi potenzialità della cellulosa, la sua applicazione è ancora piuttosto limitata. Per poter sfruttare a pieno queste fibre come filler è necessario risolvere alcune problematiche. A causa dell'elevata presenza di gruppi ossidrilici superficiali, la cellulosa è idrofila, pertanto si agglomera in un polimero o solvente idrofobo; questo compromette le proprietà del composito. Inoltre, la natura idrofila delle fibrille di cellulosa causa l'assorbimento dell'acqua, che porta alla perdita di proprietà di barriera all'ossigeno. Per migliorare l'adesione tra le fibrille e il polimero idrofobo e per ottimizzare le proprietà meccaniche e di barriera dei materiali cellulósici esistono diverse metodologie, come trattamenti chimici, oppure trattamenti con agenti accoppianti o compatibilizzanti [28, 12].

1.3 Le potenzialità delle matrici polimeriche a base di eugenolo

L'eugenolo è un composto presente in una grande varietà di piante come chiodi di garofano, cannella, basilico, origano, timo, noce moscata, e molti altri. L'eugenolo commerciale è principalmente ottenuto da olio di chiodi di garofano, ma può essere anche estratto da altri oli naturali; inoltre, può anche essere ricavato dalla depolimerizzazione della lignina [29].

In Figura 1.2 è possibile osservare la struttura chimica dell'eugenolo. Esso presenta quattro siti specifici di reazione: il gruppo ossidrile fenolico, il gruppo allile, le posizioni libere dell'anello aromatico e del gruppo metossi [29]. Quindi la presenza di diversi gruppi funzionali all'interno della struttura, rendono l'eugenolo un interessante elemento costitutivo per i monomeri a base biologica [30].

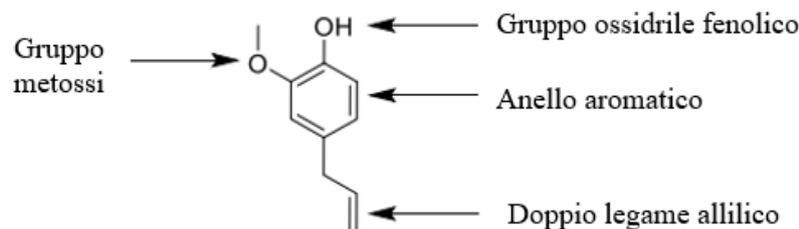


Figura 1.2: Struttura chimica dell'eugenolo. Figura tratta da [29] con modifiche

La maggior parte dei polimeri contenenti eugenolo sono stati prodotti utilizzando monomeri derivati dall'eugenolo, in cui sono stati introdotti opportuni gruppi funzionali per consentire una specifica reattività.

Per esempio, possono essere introdotti nella struttura chimica dei gruppi prontamente polimerizzabili come i metacrilati, modificando il gruppo funzionale fenolico [30]. I monomeri derivati dall'eugenolo metacrilato sono stati sintetizzati mediante incorporazione del gruppo metacrilico direttamente sul gruppo fenolico, mediante reazione con cloruro di olio metacrilico o dopo introduzione di un gruppo spaziatore per ottenere etossi-eugenil-metacrilato [31].

L'etossi-diidrogeniil-metacrilato (EDMA) è ottenuto dalla funzionalizzazione dell'idro-eugenolo tramite l'introduzione di un gruppo metacrilato. In Figura 1.3 vengono riportate le strutture chimiche di eugenolo, idro-eugenolo e EDMA. Inizialmente per ottenere l'idro-eugenolo dall'eugenolo è necessaria una idrogenazione, poi tale composto viene funzionalizzato mediante l'inserimento di un gruppo metacrilato.

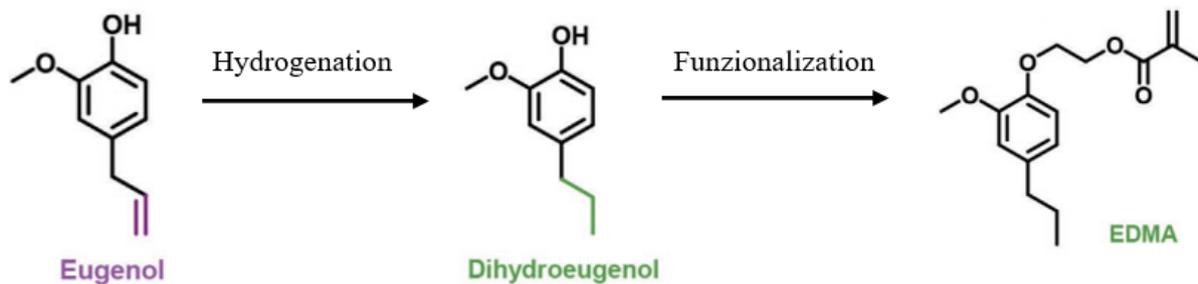


Figura 1.3: Struttura chimica di eugenolo, idro-eugenolo e etossi-didrogenil-metacrilato (EDMA). Figura tratta da [31] con modifiche

1.4 Il Design of Experiments ed il suo utilizzo nello sviluppo di fotopolimeri e materiali cellulosici

Il Design of Experiments (DoE) è una tecnica statistica prevalentemente utilizzata per la pianificazione, progettazione e analisi di esperimenti, con lo scopo di definire le relazioni esistenti tra un set di variabili. Questa tecnica fornisce un'alternativa vantaggiosa rispetto all'OVAT (One Variable At a Time), tecnica ancora molto usata; in tale tecnica si modifica una variabile alla volta, mantenendo le altre fisse nell'esperimento. Rispetto al DoE questo metodo richiede grandi quantità di risorse per ottenere una quantità limitata di informazioni sul processo; inoltre l'OVAT non prende in considerazione alcuna possibile interazione tra due o più fattori di interesse [32].

Il DoE è stato sviluppato nel 1920 da Sir Ronald Fisher presso la Rothamsted Agricultural Field Research Station di Londra. I primi esperimenti erano finalizzati all'identificazione degli effetti di vari tipi di fertilizzante su differenti appezzamenti di terreno. Le caratteristiche della coltura finale erano determinate non solo dal tipo di fertilizzante, ma anche da una serie di altri fattori (come il contenuto di umidità del suolo, le condizioni sottostanti il suolo, ecc...). Fisher utilizzò questa tecnica per differenziare l'effetto di un fertilizzante dagli effetti degli altri fattori e dimostrò come la progettazione e l'esecuzione di un esperimento aiuti ad evitare problemi di analisi frequentemente riscontrati.

Il DoE si diffuse ampiamente nel mondo industriale dopo gli studi dell'ingegnere giapponese Genichi Taguchi, che si focalizzò sull'utilizzo pratico anziché sulla teoria matematica del metodo [32]. Taguchi ha contribuito in modo significativo al campo dell'ingegneria di qualità. Secondo la sua filosofia la qualità dovrebbe essere progettata direttamente nel prodotto stesso e non ispezionata quando questo viene commercializzato. Inoltre sosteneva che la qualità desiderata potesse essere raggiunta riducendo al minimo la deviazione dal valore target voluto. Dunque il design del prodotto dovrebbe essere costruito in modo tale che le sue prestazioni siano insensibili ai fattori incontrollabili (rumore).

Il Design of Experiments permette di studiare la variazione di una o più risposte (o variabili di output Y) di un processo o un prodotto, in funzione dei fattori in ingresso (o variabili di input X) [32]. Quindi esso consente di valutare l'effetto della variazione di più variabili contemporaneamente per un processo, le loro possibili relazioni e quali variabili hanno il maggior impatto sulla risposta [33].

Nella realtà, alcune variabili di processo sono facilmente controllabili, altre sono difficili o estremamente costose da controllare durante la produzione. La Figura 1.2 illustra un modello generale di un processo o sistema.

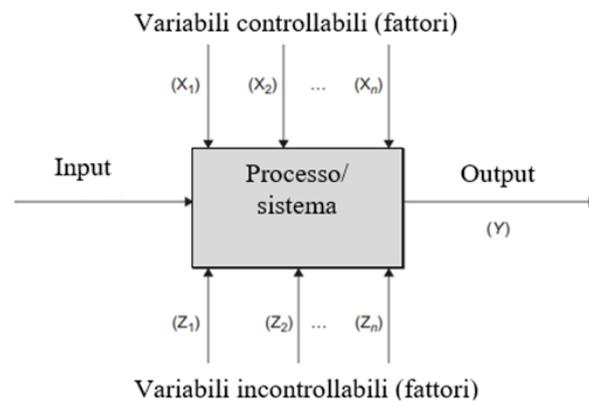


Figura 1.4: Modello generale di un processo o sistema

Nella Figura 1 gli output Y sono le caratteristiche che vengono misurate e che consentono di valutare le prestazioni del processo o prodotto. Alcune delle variabili di processo sono controllabili (X_1, X_2, \dots, X_n), dunque possono essere variate facilmente durante un esperimento e svolgono un ruolo chiave nella caratterizzazione del processo; altre invece sono incontrollabili (Z_1, Z_2, \dots, Z_n), pertanto non possono essere controllate durante un esperimento. Queste ultime variabili, definite anche come fattori di rumore, sono responsabili della variabilità delle prestazioni del processo o prodotto, di conseguenza è di fondamentale importanza determinare le impostazioni ottimali delle X al fine di ridurre al minimo gli effetti delle Z [32].

Questo metodo di progettazione statistica sperimentale è uno strumento ingegneristico di grande importanza per migliorare un processo di produzione. Il DoE ha un'ampia applicazione nello sviluppo di nuovi processi, infatti l'utilizzo di questa tecnica all'inizio dello sviluppo di un processo può migliorarne la resa, ridurre i tempi di sviluppo e diminuire i costi complessivi [33]. Esso consente infatti di valutare un numero elevato di parametri effettuando un numero ridotto di esperimenti, abbreviando così i tempi di ottimizzazione di un processo. La tecnica in esame inoltre, può svolgere un ruolo rilevante nell'attività di progettazione ingegneristica, in cui vengono sviluppati nuovi prodotti e migliorati quelli già esistenti. Precisamente, questo approccio statistico permette di valutare e confrontare le configurazioni di progettazione di base, determinare i parametri principali del prodotto che hanno un impatto significativo sulla prestazione e studiare materiali alternativi [33].

Grazie a queste ottime qualità, il DoE può essere applicato in molteplici settori, tra cui quello elettronico, aerospaziale, automotive, medico, farmaceutico, alimentare, marketing e nell'industria chimica e di processo.

Per utilizzare questo approccio statistico in modo appropriato è necessario conoscere bene il processo in esame, avere un'idea chiara dell'obiettivo dell'esperimento e dei fattori che devono essere studiati, sapere come viene condotto l'esperimento e comprendere almeno qualitativamente come vengono analizzati i dati [34].

In quel che segue sono descritte le fasi essenziali della procedura raccomandata per eseguire un buon DoE è la seguente:

1. **Identificazione del problema.** Una chiara definizione del problema e degli obiettivi degli esperimenti contribuisce ad una migliore comprensione del processo e soluzione del problema [33]. Vi sono diverse ragioni per eseguire progettazione di esperimenti, alcune di queste includono:
 - i. Screening o caratterizzazione dei fattori. Questo strumento risulta molto utile quando si prende in considerazione un sistema o un processo nuovo, poiché

consente di individuare quali variabili hanno maggior influenza sulla risposta in esame. Dunque esso, valutando la significatività delle singole variabili, limita il campo di analisi.

- ii. **Ottimizzazione.** Essa consente di esaminare non solo l'influenza delle singole variabili, ma anche quella delle loro interazioni, con il fine di modellare opportunamente la risposta. L'ottimizzazione è solitamente il seguito dell'operazione di screening.
 - iii. **Conferma.** Il suo compito è verificare che il sistema funzioni o si comporti in modo coerente con alcune teorie o esperienze passate.
 - iv. **Scoperta.** Essa permette di determinare cosa succede quando si esplorano nuovi materiali, nuovi fattori o nuove gamme di fattori.
 - v. **Robustezza.** Il suo scopo è analizzare in quali condizioni la variabile risposta si degrada, o quali condizioni porterebbero ad una variabilità inaccettabile della risposta [34].
2. **Scelta dei fattori e dei livelli.** In primo luogo è necessario fornire una chiara definizione di fattori e livelli: i fattori sono le variabili di interesse che influenzano la risposta del processo, mentre i livelli sono i valori che può assumere ogni variabile. Le variabili di un processo possono essere distinte in: variabili quantitative e variabili qualitative. La tipologia di variabile viene determinata dalla relazione tra i livelli. Una variabile quantitativa è di natura numerica e richiede la determinazione della modalità di misura e il controllo durante l'esecuzione dell'esperimento. In una variabile di questo tipo i livelli differiscono per dimensione. Una variabile qualitativa invece, è di natura discreta e presenta dei livelli che differiscono per tipologia. Un esperimento in cui sono presenti più variabili può contenere sia variabili quantitative che qualitative, ma gli esperimenti costruiti con le sole variabili quantitative offrono generalmente maggiori possibilità di progettazione. A tal proposito quando possibile, è raccomandabile ridefinire una variabile qualitativa, e convertirla in una di tipo quantitativo [35]. Dunque in questa fase devono essere scelti i fattori che variano nell'esperimento, il range di valori tra cui questi parametri variano, e i livelli specifici in cui vengono effettuati i test. È perciò necessaria una buona conoscenza del processo, il quale richiede una combinazione di esperienza pratica e comprensione teorica. Quando l'obiettivo è lo screening dei fattori o la caratterizzazione del processo, in genere è meglio mantenere basso il numero di livelli per ogni fattore (nella maggior parte dei casi vengono utilizzati due livelli) [33].
3. **Selezione della variabile risposta.** La variabile risposta di un esperimento deve fornire informazioni utili sul processo in esame e quando possibile deve essere di tipo quantitativo [33]. Per valutare questa variabile si può utilizzare qualsiasi sistema di misurazione, purché ripetibile e riproducibile [35]. Solitamente per uno stesso processo è possibile analizzare più variabili risposta.

In genere questi primi 3 passaggi sono chiamati pianificazione pre-sperimentale. Una buona pianificazione pre-sperimentale il più delle volte porta ad un esperimento di successo; al contrario la mancata esecuzione di tale pianificazione in genere causa spreco di tempo e denaro, inoltre genera risultati scarsi e deludenti [34].

4. **Scelta della progettazione sperimentale.** Se la pianificazione pre-sperimentale viene eseguita correttamente, questo passaggio risulta particolarmente semplice. La scelta della progettazione sperimentale comporta la valutazione della dimensione del campione (numero di repliche), la selezione dell'ordine di esecuzione adeguato per le

prove sperimentali, la determinazione o meno dei blocchi e della randomizzazione [33]. A tal proposito è necessario definire in modo chiaro cosa si intende per randomizzazione, replicazione e blocco. Questi tre principi di progettazione sono di fondamentale importanza poiché consentono di ridurre la distorsione sperimentale causata dalle variabili incontrollabili, migliorando così l'efficienza della sperimentazione. La randomizzazione consiste nel condurre gli esperimenti con un ordine casuale per evitare che le variabili incontrollabili influenzino il processo. Il suo scopo è garantire che tutti i livelli di una variabile abbiano pari possibilità di essere influenzati da un fattore rumore [32]. La replicazione, invece consiste nel ripetere un intero esperimento o una parte di esso. Questa tecnica di progettazione permette di ottenere una stima più accurata dell'errore sperimentale, una stima più precisa dell'effetto fattore/interazione, inoltre consente di ridurre l'errore sperimentale. Ma si deve anche tener presente che la replica di un esperimento può aumentare il tempo necessario per condurre l'esperimento e se il materiale è costoso può comportare un aumento dei costi complessivi [32]. Infine, il blocco permette di organizzare le esecuzioni sperimentali in blocchi o gruppi, in cui le condizioni sperimentali saranno relativamente omogenee. Pertanto in uno stesso blocco si troveranno tutti i dati raccolti nelle stesse condizioni sperimentali. Tale tecnica consente di migliorare l'efficienza della progettazione sperimentale, eliminando le variazioni dovute ai fattori non controllabili [32]. Esistono diversi software statistici interattivi in grado di supportare questa fase di progettazione sperimentale. In essi si inseriscono informazioni sul numero di fattori, il numero di livelli e intervalli e questi programmi presentano i design da prendere in considerazione o raccomandano un design particolare. Questi programmi forniscono anche un foglio di lavoro (con l'ordine degli esperimenti randomizzati) da utilizzare durante la fase di sperimentazione. Solitamente, la selezione del design implica anche la selezione di un modello empirico provvisorio per descrivere i risultati. Il modello è una relazione qualitativa tra la risposta e i fattori di interesse. Nella maggior parte dei casi, si utilizza un modello polinomiale di basso ordine [34].

5. Esecuzione dell'esperimento. Durante l'esecuzione dell'esperimento è di fondamentale importanza monitorare attentamente il processo per garantire che tutto avvenga correttamente; in questa fase gli errori nella procedura possono distruggere l'intera validità sperimentale. Uno degli errori più comuni è di non riuscire ad impostare le variabili ai livelli corretti. Dunque una pianificazione anticipata può prevenire errori come questo [33].
6. Analisi dei dati. I metodi statistici utilizzati per analizzare i dati devono consentire risultati e conclusioni oggettive. Nell'analisi e interpretazione dei dati svolgono un ruolo chiave metodi grafici, analisi dei residui e il controllo della validità del modello. Lo scopo di tali metodi è fornire le linee guida per l'affidabilità e la validità dei risultati. Sono disponibili eccellenti software in grado di assistere l'analisi dei dati [34].
7. Conclusioni e raccomandazioni. Una volta analizzati i dati, si devono trarre delle conclusioni pratiche dai risultati ottenuti. Durante l'intero processo, si deve tenere presente che la sperimentazione è una parte importante del processo di apprendimento, in cui si formulano provvisoriamente ipotesi su un sistema, si eseguono esperimenti per esaminare queste ipotesi e sulla base dei risultati formuliamo nuove ipotesi. Ciò suggerisce che la sperimentazione è iterativa [34].

Sono disponibili molteplici tecniche per la progettazione di esperimenti; tra le più usate vi sono il design fattoriale (Full Factorial Design e Fractional Factorial Design) e il metodo di Taguchi.

La selezione del tipo di design appropriato per il problema in esame è uno step fondamentale per la buona riuscita dell'analisi. La scelta del design prevede la valutazione del numero del numero di fattori e dei loro livelli, del numero di repliche, della disponibilità di unità sperimentali, delle tempistiche, eccetera. Nel capitolo successivo vengono descritte le nozioni chiave del design fattoriale, che sarà poi utilizzato nella parte sperimentale del lavoro. I concetti statistici fondamentali per la trattazione del DoE sono riportati in appendice A.

In letteratura sono presenti molteplici esempi che mostrano l'utilità della tecnica statistica del Design of Experiments (DoE) per lo sviluppo di materiali. In particolare per quanto riguarda lo sviluppo di materiali compositi fotopolimerizzati con filler cellulosici, questa tecnica può essere utilizzata in diverse fasi dello sviluppo, ad esempio per ottimizzare il processo di estrazione delle fibre, investigare le proprietà dei filler cellulosici o confrontarne le potenzialità con quelle di differenti tipologie di fibre, oppure ottimizzare il processo di fotopolimerizzazione della matrice o il processo di produzione del composito.

Un primo esempio è lo studio di Manzato et al. [36], in cui è stata applicata la tecnica del DoE per investigare le condizioni ottimali di estrazione della cellulosa dalle fibre di iuta; in genere il metodo di estrazione di cellulosa varia in base alla pianta utilizzata. In questo studio si analizzano gli effetti del rapporto tra idrossido di sodio (NaOH) e ipoclorito di sodio (NaClO), temperatura e tempo di estrazione nel processo utilizzato.

Invece, nello studio di Ferro et al. [37] mediante la progettazione di esperimenti si ottimizza la reazione di mercerizzazione, per l'attivazione della cellulosa, nell'intervallo di tempo e temperatura.

L'aggiunta di filler cellulosici come rinforzo può migliorare le proprietà meccaniche delle plastiche biodegradabili; tuttavia, la fibra deve essere ben dispersa per ottenere un beneficio. Nello studio di Ludvik et al. [38] è stata utilizzato il DoE per determinare l'effetto della concentrazione e del tipo di fibre, della concentrazione di argilla e di riempitivo calcareo sulle proprietà meccaniche del composito. In questo studio per la dispersione delle fibre sono stati utilizzati gel acquosi di argilla bentonitica sodica. Queste fibre disperse in gel di argilla vengono poi combinate con materiali termoplastici compostabili in polvere e riempitivo di carbonato di calcio.

Nello studio di Beigmohammadi et al. [39], mediante la tecnica statistica del DoE si studiano la permeabilità al vapore acqueo e le proprietà meccaniche in un biocomposito a base di amido, rinforzato con farina di segale e cellulosa. In particolare si valuta l'effetto di farina di segale, cellulosa e acido citrico sulle proprietà del composito. L'acido citrico viene utilizzato per facilitare l'interazione tra il gruppo carbossilico dell'acido e il gruppo ossidrilico dell'amido e per ridurre l'assorbimento di acqua da parte dell'amido.

Poi ancora, nello studio di Viljanen et al. [40] si utilizza la tecnica statistica del DoE per investigare il grado di conversione e le proprietà flessionali di un copolimero dentale fotopolimerizzato in funzione della concentrazione di iniziatore e attivatore.

Infine, nello studio di Fairuz I. Romli et al. [41] mediante la tecnica statistica del DoE si desidera investigare la resistenza a trazione di un composito a base di fibra di cocco. Il composito in questione è realizzato dalla combinazione di fibra di cocco e resina epossidica.

Gli studi di Ferro et al. [37], Viljanen et al. [40] e Fairuz I. Romli et al. [41] saranno descritti nel dettaglio nel terzo capitolo, dove verrà replicata l'analisi dei DoE per verificare l'impostazione della tecnica statistica e per studiarne la replicabilità.

2. Design of Experiments

2.1 Factorial Design

Il Factorial Design è una tipologia di DoE che consente di studiare gli effetti che diversi fattori di interesse possono avere sulla variabile risposta. Esso consente di analizzare non solo tutte le possibili combinazioni dei livelli dei fattori in esame, ma anche tutte le loro possibili interazioni [42]. Pertanto, per esempio, se si considerano due fattori A e B dotati rispettivamente di a e b livelli, ogni replica considerata nel design comprende tutte le combinazioni dei fattori, date dal prodotto del numero di livelli a·b.

L'effetto di un fattore è definito come la variazione della variabile risposta prodotta dalla variazione del livello del fattore. Quando ci si riferisce a fattori di primaria importanza nel processo, l'effetto viene definito come effetto principale [33].

Per esempio, si consideri un semplice esperimento fattoriale costituito da due fattori A e B dotati di due livelli e si indichi questi livelli rispettivamente come “basso” e “alto”. In questo caso particolare, l'effetto principale del fattore A può essere visto come la differenza tra la risposta media al livello alto di A e la risposta media al livello basso di B. Se i fattori presentano più di due livelli, la procedura per calcolare l'effetto principale è differente; esistono infatti altre modalità per stimare l'effetto di un fattore [33].

In alcuni esperimenti, la differenza nella risposta tra i livelli di un fattore può variare a seconda dei livelli di altri fattori; quando ciò si verifica, si ha un'interazione tra i fattori.

Vi sono principalmente due metodi grafici che permettono di rappresentare il concetto di interazione: il grafico di interazione e la superficie di risposta [34]. Questi verranno esaminati nel dettaglio successivamente.

In generale, una interazione significativa può mascherare la significatività degli effetti principali; l'effetto del fattore A dipende dal livello del fattore B, dunque la conoscenza dell'interazione AB in questo caso è più utile della conoscenza dell'effetto principale [34].

Un design fattoriale può essere sostanzialmente di due tipi: completo (Full Factorial Design) o frazionario (Fractional Factorial Design). Il primo considera tutte le possibili combinazioni dei livelli dei fattori, mentre il secondo permette di ridurre il numero di prove sperimentali analizzando solo un numero ridotto di sequenze; il Design Frazionario risulta molto utile quando si prendono in esame più di quattro fattori [35]. Quest'ultima tipologia di design verrà descritta in modo approfondito successivamente.

2.1.1 2^k Factorial Design

Una tipologia di design fattoriale molto utile nello sviluppo e nell'ottimizzazione di un processo è il 2^k Factorial Design, costituito da k fattori ognuno dotato di 2 livelli. Questi livelli possono essere qualitativi, quantitativi, livello “alto” e “basso”, o si può avere presenza o assenza di un fattore. Una replica completa di tale design richiede $2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \dots \cdot 2 = 2^k$ prove sperimentali [34].

Il 2^k Factorial Design risulta particolarmente utile nelle prime fasi del lavoro sperimentale, quando è probabile che vengano studiati molti fattori. Infatti, questa tecnica fornisce il numero minimo di prove sperimentali con cui è possibile analizzare k fattori in un Factorial Design completo. Di conseguenza, questo design viene ampiamente utilizzato come strumento di screening di fattori [34].

Il modello statistico per un 2^k Factorial Design comprende k effetti principali, $\binom{k}{2}$ interazioni a due fattori, $\binom{k}{3}$ interazioni a tre fattori, e così via, fino ad arrivare ad una sola interazione di k fattori. Dunque il modello completo presenta $2^k - 1$ effetti per un 2^k design; ovviamente, man mano che il numero di fattori di interesse aumenta, cresce anche il numero di effetti che possono essere stimati [34].

Nella maggior parte delle casistiche si applica il principio della scarsità degli effetti. In altre parole, il sistema solitamente è dominato dagli effetti principali e da interazioni di ordine basso; di conseguenza le interazioni di tre o più fattori sono generalmente trascurabili. Pertanto, quando il numero di variabili di interesse è moderatamente grande (ad esempio $k \geq 4$ o 5 fattori), è bene eseguire una singola replica del 2^k Factorial Design, e dopodiché raggruppare e combinare le interazioni di ordine più grande come stima dell'errore [33].

2.1.2 Fractional Factorial Design

In molte situazioni non si ha sufficiente budget, risorse o tempo per eseguire un Factorial Design completo. Pertanto, se è possibile assumere che le interazioni di ordine abbastanza alto non sono significative, allora le informazioni sugli effetti principali e le interazioni di secondo ordine possono essere ottenute eseguendo solo una frazione del Factorial Design completo [42]. Questa tecnica che consente di esaminare gli effetti principali e gli effetti di interazione desiderati con un numero minimo di esecuzioni sperimentali, viene chiamato Fractional Factorial Design. Questa tipologia di design è quella più comunemente e ampiamente utilizzata nel settore industriale.

Il Fractional Factorial Design tipicamente ha la forma 2^{k-p} , in cui k come già visto è il numero di fattori e $\frac{1}{2^p}$ rappresenta la frazione del 2^k Fractional Factorial Design completo [35]. Una frazione $\frac{1}{2}$ del 2^k Fractional Design contiene 2^{k-1} prove sperimentali ed è detto 2^{k-1} Fractional Factorial Design.

Per chiarire meglio il concetto di Fractional Factorial Design e per descrivere i concetti chiave in modo più approfondito, si considera un semplice esempio. A tal proposito si considera un 2^{3-1} Fractional Design, che è la frazione $\frac{1}{2}$ di 2^3 Factorial Design. La tabella con i segni più e meno del 2^3 Factorial Design viene mostrato in Tabella 2.1 [33].

Tabella 2.1: Tabella con segni + e - per un 2^3 Factorial Design

Combinazioni	Fattori							
	<i>I</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>AB</i>	<i>AC</i>	<i>BC</i>	<i>ABC</i>
<i>a</i>	+	+	-	-	-	-	+	+
<i>b</i>	+	-	+	-	-	+	-	+
<i>c</i>	+	-	-	+	+	-	-	+
<i>abc</i>	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>ab</i>	+	+	+	-	+	-	-	-
<i>ac</i>	+	+	-	+	-	+	-	-
<i>bc</i>	+	-	+	+	-	-	+	-
(1)	+	-	-	-	+	+	+	-

In Tabella 2.1 la notazione utilizzata per le diverse combinazioni descrive una sequenza costituita da una serie di lettere minuscole; dunque se è presente una lettera minuscola significa che il fattore è stato impostato al suo livello alto, invece se non vi è alcuna lettera è stato impostato al suo livello basso. Quindi per esempio, la sequenza a indica che il fattore A è impostato al suo livello alto, mentre i fattori B e C si trovano al proprio livello basso; (1) indica che tutti i fattori sono impostati al proprio livello basso. Dunque $a, b, c, ab, bc, ac, (1)$ rappresentano tutte le 2^3 combinazioni possibili. In Tabella 2.1 le colonne A, B e C rappresentano i fattori considerati, mentre i segni indicano il livello scelto in ogni possibile combinazione; il segno $+$ indica la scelta di un livello alto, mentre con il segno $-$ indica l'impostazione di un livello basso. Stabiliti i segni di ogni fattore, si possono ottenere i segni per le restanti colonne, moltiplicando per ogni riga i segni delle colonne precedenti. Per esempio nella colonna AB i segni sono il prodotto dei segni delle colonne A e B [33]. Infine, la colonna I rappresenta l'elemento di identità, il cui concetto verrà di seguito esposto.

Nel design in questione si suppone di selezionare le combinazioni a, b, c e abc (si trovano nella parte alta della tabella) e le si considera come la frazione $\frac{1}{2}$ di 2^3 Factorial Design.

Quindi in Tabella 2.1 il 2^{3-1} Fractional Design è formato dalle sole sequenze che presentano il segno $+$ sull'interazione ABC. Dunque, l'interazione ABC viene definita generatore della frazione in esame. Inoltre, l'elemento di identità I presenta segno positivo per le quattro sequenze, così si definisce $I = ABC$ come relazione di definizione per il design. In generale, la relazione di definizione di un Fractional Factorial Design è sempre data dall'insieme delle colonne (in questo caso ABC) che costituiscono l'elemento identità I [34].

Le sequenze del modello 2^{3-1} Fractional Design producono tre gradi di libertà associati agli effetti principali. Dalla Tabella 1 si ottengono le stime degli effetti principali di A, B, C come:

$$A = \frac{1}{2}[a - b - c + abc] \quad (1.1)$$

$$B = \frac{1}{2}[-a + b - c + abc] \quad (1.2)$$

$$C = \frac{1}{2}[-a - b + c + abc] \quad (1.3)$$

Dove con la notazione [A], [B] e [C] si indica la combinazione lineare associata agli effetti principali. È possibile verificare facilmente che le interazioni a due fattori sono:

$$BC = \frac{1}{2}[a - b - c + abc] \quad (1.4)$$

$$AC = \frac{1}{2}[-a + b - c + abc] \quad (1.5)$$

$$AB = \frac{1}{2}[-a - b + c + abc] \quad (1.6)$$

Pertanto risulta [A]=[BC], [B]=[AC], [C]=[AB]; di conseguenza non è possibile distinguere A e BC, B e AC, C e AB. Pertanto, quando si stimano A, B e C si sta realmente stimando A+BC, B+AC e C+AB. Due o più effetti che presentano queste proprietà vengono definiti alias. Dunque nell'esempio in esame, A e BC sono alias, B e AC sono alias e C e AB sono alias. La struttura alias per questo tipo di Design può essere determinata semplicemente utilizzando la relazione di definizione I=ABC. Moltiplicando qualsiasi colonna o effetto per la relazione di definizione I=ABC si ottengono gli alias per quella specifica colonna o effetto [34]. Dunque l'alias è il risultato diretto della replica del design frazionato. In molte applicazioni è possibile selezionare la frazione più idonea così che gli effetti principali e le interazioni di basso ordine siano confusi con interazioni di ordine elevato, le quali potrebbero essere trascurabili [33].

Nell'esempio in esame l'alias di A è:

$$A = A \cdot ABC = A^2BC = BC$$

poiché $A \cdot I = A$ e $A^2 = I$. Gli alias di B e C sono:

$$B = B \cdot ABC = AB^2C = AC$$

$$C = C \cdot ABC = ABC^2 = AB$$

Questa frazione $\frac{1}{2}$, che utilizza $I = +ABC$, viene generalmente definita come frazione principale. In alternativa si può scegliere anche l'altra frazione, cioè le combinazioni associate al segno - della Tabella 2.1. Questa frazione complementare alla precedente è definita come frazione alternativa e sarà costituita dalle combinazioni (I) , ab , ac , bc . In questo caso la relazione di definizione sarà $I = -ABC$. Gli alias invece sono $A = -BC$, $B = -AC$ e $C = -AB$. Pertanto, quando si stimano A, B e C in realtà sta stimando A-BC, B-AC e C-AB[33]. Di conseguenza non ha importanza quale frazione $\frac{1}{2}$ scegliamo.

Il Design con frazione $\frac{1}{2}$ appena analizzato è solo una delle possibili frazioni. Si possono progettare anche Fractional Design con frazione $\frac{1}{4}$, oppure frazione $\frac{1}{8}$ oppure di ordine superiore. La designazione di un Fractional Design con frazione $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ sono rispettivamente 2^{k-1} , 2^{k-2} , 2^{k-3} , dove k indica il numero di variabili mentre i termini -1, -2, -3 negli esponenti rappresentano il grado di frazionamento. Inoltre questo ultimo termine indica il numero di generatori necessari al design: il design con frazione $\frac{1}{2}$, avrà a disposizione un solo generatore, il design con frazione $\frac{1}{4}$ avrà a disposizione due generatori e il design con frazione $\frac{1}{8}$ avrà a disposizione tre generatori [33].

Il concetto di risoluzione è un modo molto utile per catalogare i Fractional Factorial Design in base ai modelli alias che producono. Il 2^{3-1} design considerato in questo paragrafo viene definito come Design di risoluzione III. In un design di questo tipo, gli effetti principali sono confusi con le interazioni a due fattori.

Generalmente per indicare il tipo di risoluzione del design si utilizza un pedice con numero romano; dunque la frazione $\frac{1}{2}$ del 2^3 Factorial Design, con la relazione di definizione $I = ABC$ (o $I = -ABC$) è un 2^{3-1}_{III} Fractional Design [34].

Design di risoluzione III, IV e V sono particolarmente importanti. Dunque questi design vengono definiti:

1. Design di risoluzione III. In questo Design, nessun effetto principale è confuso con un altro effetto principale, ma gli effetti principali sono confusi con interazioni di due fattori e le interazioni a due fattori possono essere confuse tra di loro.
2. Design di risoluzione IV. In questo Design, nessun effetto principale è confuso con un altro effetto principale o con interazione di due fattori, ma le interazioni a due fattori sono confuse l'una con l'altra.
3. Design di risoluzione V. In questo Design, nessun effetto principale o interazione di due fattori è confuso con un qualsiasi altro effetto principale o con altre interazioni a due fattori, ma le interazioni a due fattori sono confuse con interazioni a tre fattori [34].

I Design di risoluzione III e IV sono particolarmente utili per effettuare lo screening dei fattori, poiché un basso numero di prove permette comunque di valutare gli effetti principali. Inoltre il Design di risoluzione IV oltre a fornire ottime informazioni sugli effetti principali, fornisce alcune informazioni sulle interazioni a due fattori [33]. In genere è bene utilizzare progetti con la massima risoluzione possibile, coerentemente con il grado di frazionamento scelto. Maggiore è la risoluzione del progetto, meno restrittive saranno le ipotesi richieste riguardanti le interazioni che possono essere trascurate; questo consente di ottenere un'interpretazione univoca dei risultati [34].

2.2 Metodi di analisi dei dati

Una volta eseguita la fase di sperimentazione si prosegue con l'analisi dei risultati. Come già visto, questa fase consiste nell'interpretazione e analisi dei risultati per poter trarre delle conclusioni oggettive. Gli obiettivi principali di questa fase sono i seguenti:

- Determinare i parametri o le variabili di processo che influenzano le prestazioni medie del processo.
- Determinare i parametri o le variabili di processo che influenzano la variabilità delle prestazioni.
- Determinare i livelli delle variabili di interesse che generano le prestazioni migliori.
- Valutare se è possibile un ulteriore miglioramento [32].

Gli strumenti maggiormente utilizzati per l'analisi dei dati sperimentali sono: l'analisi dei residui, il diagramma degli effetti principali, il grafico delle interazioni, la superficie di risposta, il diagramma di Pareto, il diagramma a cubo. Questi verranno descritti nel dettaglio di seguito.

2.2.1 Analisi della varianza

L'Analisi della Varianza (ANOVA) è un insieme di tecniche statistiche che consente di interpretare i dati sperimentali e valutare i parametri oggetto di studio. Questa analisi è ampiamente utilizzata per testare la significatività statistica degli effetti dei fattori tramite l'F-test [43].

L'approccio chiave dell'Analisi della Varianza si basa sull'utilizzo delle varianze per stabilire se le medie sono diverse. Confrontando la varianza tra le medie di gruppo con la varianza all'interno di gruppi è possibile determinare se i gruppi sono tutti parte di una stessa popolazione più ampia o di popolazioni separate con caratteristiche differenti.

Dunque l'ANOVA valuta l'importanza di uno o più parametri confrontando le medie della variabile risposta ai diversi livelli del fattore.

Un test di ipotesi è una regola che specifica se accettare o rifiutare un'affermazione su una specifica popolazione, sulla base delle evidenze fornite da un campione di dati. A tal proposito il test di analisi esamina due ipotesi: l'ipotesi nulla e l'ipotesi alternativa. L'ipotesi nulla afferma che un parametro della popolazione (come la media, la deviazione standard e così via) è uguale ad un valore ipotizzato. L'ipotesi alternativa, invece, afferma che un parametro della popolazione è minore, maggiore, o diverso dal valore ipotizzato nell'ipotesi nulla. L'ipotesi alternativa, dunque, rappresenta ciò che si spera di dimostrare vero o si crede sia vero. Basandosi sui dati del campione, il test determina se rifiutare o meno l'ipotesi nulla. Nel caso dell'ANOVA, l'ipotesi nulla dichiara che tutte le medie della popolazione sono uguali mentre l'ipotesi alternativa afferma che almeno una è diversa. Per realizzare l'ANOVA è necessario disporre di una variabile risposta continua e di almeno un fattore con due o più livelli [44].

Sono ampiamente disponibili software in grado di supportare la progettazione sperimentale e di eseguire l'analisi della varianza. In Figura 2.1 si può osservare un esempio di output ottenuto tramite il software statistico Minitab.

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	3	1346,50	448,833	61,91	0,001
Linear	2	1234,00	617,000	85,10	0,001
A	1	722,00	722,000	99,59	0,001
B	1	512,00	512,000	70,62	0,001
2-Way Interactions	1	112,50	112,500	15,52	0,017
A*B	1	112,50	112,500	15,52	0,017
Error	4	29,00	7,250		
Total	7	1375,50			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
2,69258	97,89%	96,31%	91,57%

Figura 2.1: Analisi della varianza ottenuta tramite un software statistico

In un output come quello raffigurato in Figura 2 è importante andare a osservare i valori del p-value, l'S, l'R-sq e l'R-sq(pred). Il p-value viene utilizzato per determinare la significatività statistica di un test di ipotesi [45]. Il p-value rappresenta il più piccolo livello di significatività che porterebbe al rifiuto dell'ipotesi nulla [34]. Quindi confrontando il p-value con il livello di significatività è possibile determinare se una qualsiasi delle differenze tra le medie è statisticamente significativa. In genere si considera un livello di significatività α pari a 0,05; un livello di significatività di 0,05 denota un rischio del 5% di affermare che esiste una differenza tra le medie, anche quando non esiste una differenza effettiva [46]. Dunque:

- $p\text{-value} \leq \alpha$: Se il p-value è minore o uguale al livello di significatività significa che le differenze tra le medie sono statisticamente significative, viene dunque rifiutata l'ipotesi nulla.
- $p\text{-value} > \alpha$: Se il p-value è maggiore del livello di significatività significa che le differenze tra le medie non sono statisticamente significative; non si hanno prove sufficienti per rifiutare l'ipotesi nulla [46].

I parametri S, R-sq e R-sq(pred) stabiliscono come il modello si conforma ai dati utilizzati. Il parametro S stima come il modello descrive la variabile risposta. Più precisamente S esprime la distanza tra i valori dei dati e i valori adattati; inferiore è il valore di questo parametro, migliore è la descrizione della risposta da parte del modello. Invece il parametro R-sq rappresenta la percentuale di risposta descritta dal modello. Tale parametro assume un valore sempre compreso tra 0% e 100%; maggiore è il valore di R-sq, migliore è la conformazione del modello ai dati osservati. Infine il parametro R-sq(pred) è utilizzato per determinare come il modello descrive la risposta per nuove osservazioni. I modelli che presentano valori di R-sq previsto inferiore a R-sq potrebbero essere sovradimensionati [47].

L'analisi della varianza presuppone che gli errori del modello siano distribuiti normalmente e indipendentemente, con la stessa varianza in ciascun fattore. Queste ipotesi possono essere verificate esaminando i residui. Definiamo residuo un parametro che determina la differenza tra l'osservazione effettiva nel mondo reale e il modello teorizzato.

Pertanto l'utilizzo dei grafici dei residui è fondamentale per determinare se il modello è appropriato e se soddisfa i presupposti dell'analisi; se le ipotesi non sono soddisfatte significa che il modello non si adatta bene ai dati. Più precisamente, mediante i grafici dei residui è possibile verificare la distribuzioni dei residui, la costanza della varianza e l'indipendenza degli errori sperimentali [47].

Il presupposto in tutti i modelli statistici utilizzati per la progettazione di esperimenti è che i residui (o gli errori sperimentali) siano distribuiti normalmente. Questa ipotesi di normalità viene assicurata tracciando i residui su un Normal Probability Plot, di cui un esempio è

rappresentato in Figura 2.2 [43]. In questo tipo di grafico i residui dovrebbero seguire approssimativamente una linea retta tracciata attraverso i punti; se ciò avviene si conclude che i residui hanno una distribuzione normale. Se si hanno dei residui che tendono ad allontanarsi dalla retta dati che corrispondono a questi residui vengono definiti *outliers* e non devono essere considerati [43]. Nell'esempio in Figura 2.2 i residui sono distribuiti normalmente.

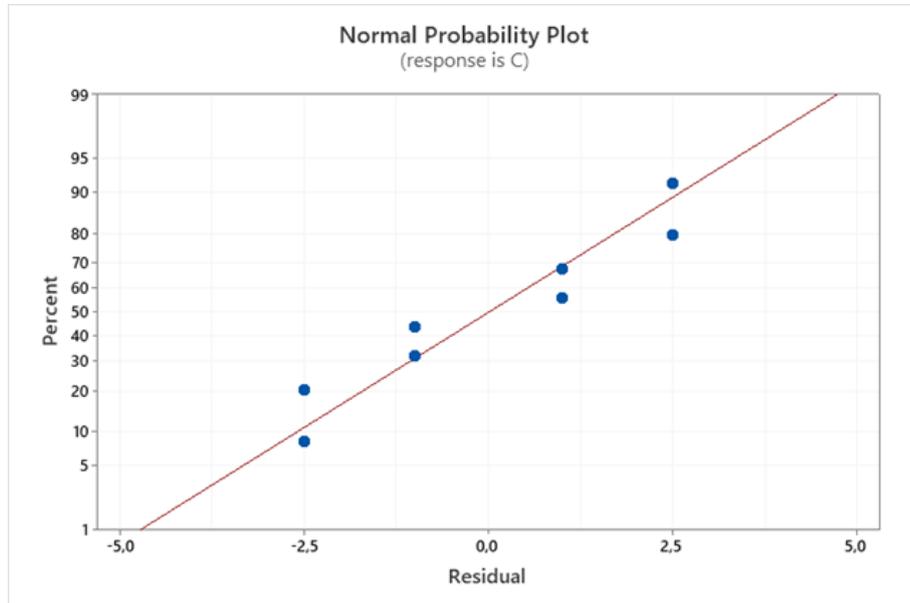


Figura 2.2: Normal probability plot

Il Versus Fit Plot, di cui si ha un esempio in Figura 2.3, è un di grafico dei residui che consente di verificare l'ipotesi che i residui siano distribuiti casualmente e che abbiano varianza costante [47]. È un grafico a dispersione che mostra sull'asse x i *fitted values* (risposte stimate) e sull'asse y i residui. È costituito da una serie di punti distribuiti casualmente attorno al valore di residuo 0.

Se il modello è adeguato, il grafico dei residui non dovrebbe essere strutturato e non dovrebbe essere correlato con nessuna variabile, inclusa la risposta [43]. Dunque, idealmente, i punti dovrebbero essere casualmente distribuiti su entrambi i lati rispetto allo 0, senza schemi riconoscibili dei punti [47].

Il modello non soddisfa le ipotesi se si ha:

- Distribuzione a ventaglio o non uniforme dei residui in funzione dei Fitted Value. In questo caso si ha varianza non costante.
- Un punto lontano dallo zero, definito *outlier* [47].

Dunque osservando l'esempio di Figura 2.3 si deduce che i residui sono caratterizzati da varianza costante poiché risultano distribuiti casualmente attorno al valore 0.

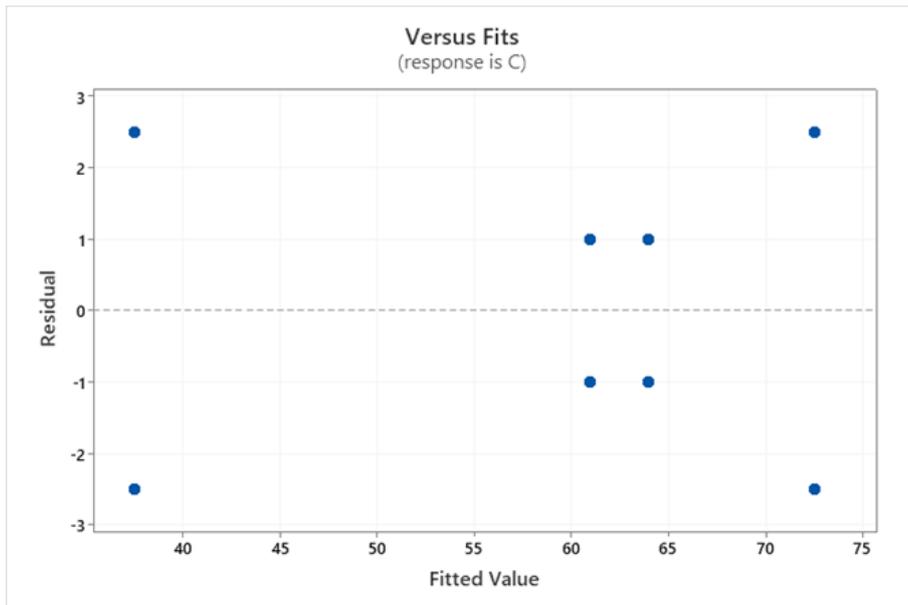


Figura 2.3: Versus Fits plot

Il Versus Order Plot, di cui si ha un esempio in Figura 2.4, permette di verificare l'ipotesi di indipendenza dei residui [43]. Anche questo è un grafico a dispersione, sull'asse y sono riportati i residui, mentre sull'asse x si ha l'ordine in cui i dati sono stati raccolti i dati. È costituito da una serie di punti distribuiti in modo casuale attorno al valore di residuo 0, questi punti sono collegati tra loro tramite rette. I residui visualizzati in ordine temporale sono indipendenti tra loro se non presentano particolari schemi e tendenze. Dunque, idealmente i residui dovrebbero essere dispersi casualmente attorno ad una linea centrale [47]. Osservando la Figura 2.4 si può dedurre che l'ipotesi di indipendenza dei residui è verificata, poiché non si notano particolari tendenze dei residui.

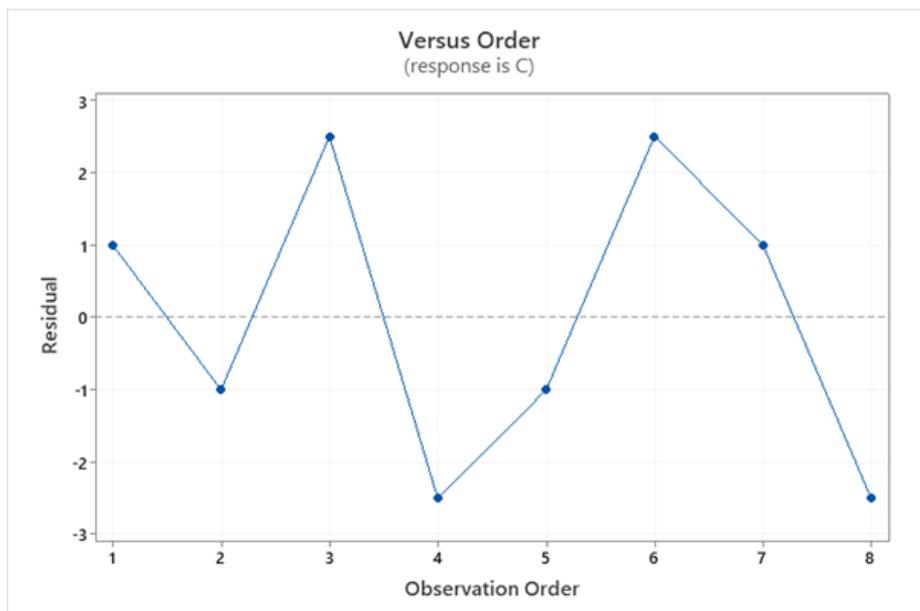


Figura 2.4: Versus order plot

2.2.2 Diagramma degli effetti principali

Il grafico degli effetti principali è uno strumento che consente di confrontare la forza relativa degli effetti dei diversi fattori. Esso riporta i valori della variabile risposta in funzione di ciascun livello di una variabile di processo. Il segno e l'entità dell'effetto principale esprimono quanto segue:

- Il segno dell'effetto principale indica la direzione dell'effetto, cioè se il valore della risposta aumenta o diminuisce con il livello.
- L'entità denota la forza dell'effetto principale.

Dunque l'effetto positivo di un parametro, indica che la risposta del processo in esame è maggiore al livello "alto" piuttosto che al livello "basso". Al contrario, l'effetto negativo, suggerisce che la risposta del processo al livello "basso" è maggiore di quella al livello "alto" [32].

In Figura 2.5 è illustrato un esempio di diagramma degli effetti principali per un 2^2 Factorial Design; da qui è possibile dedurre che il fattore A presenta una migliore risposta in corrispondenza del livello "alto", mentre il fattore B presenta una migliore risposta in corrispondenza del livello "basso".

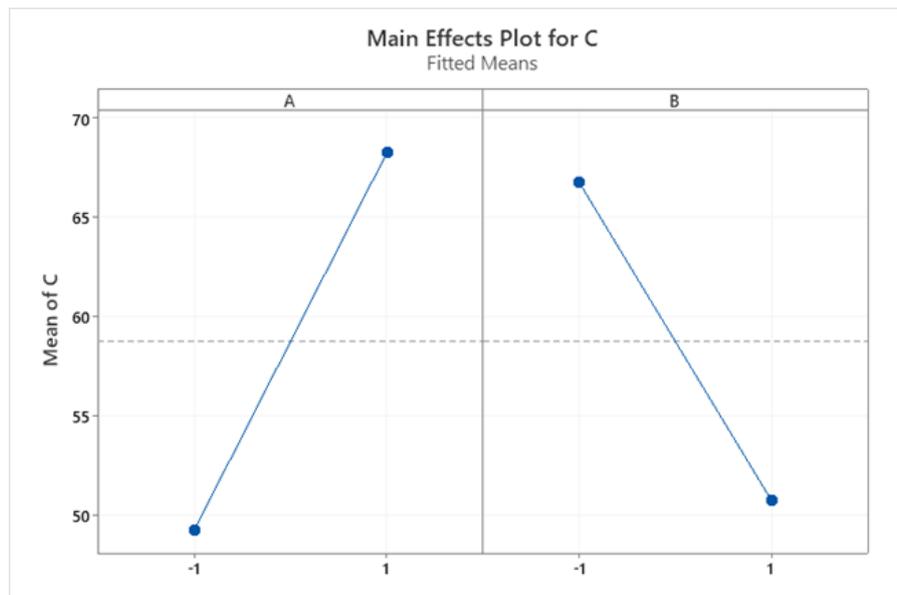


Figura 2.5: Main effect plot

2.2.3 Grafico delle interazioni

Il grafico delle interazioni è uno strumento semplice e potente per determinare se due parametri di processo interagiscono tra loro o meno. Esso riporta la variabile risposta in funzione di un fattore (per esempio A), per entrambi i livelli dell'altro fattore (per esempio B). Nel caso in cui le rette siano tra loro parallele non vi sarà interazione tra i due fattori; in caso contrario, se le rette non sono parallele tra loro, vi sarà interazione tra i due fattori [32]. Maggiore è l'allontanamento delle rette dalla situazione di parallelismo, più forte sarà l'effetto di interazione tra i parametri in esame [48].

In Figura 2.6 è rappresentato un esempio di grafico delle interazioni per un 2^2 Factorial Design; si può facilmente osservare che le due rette non sono tra loro parallele, dunque vi sarà interazione tra i due fattori in esame.

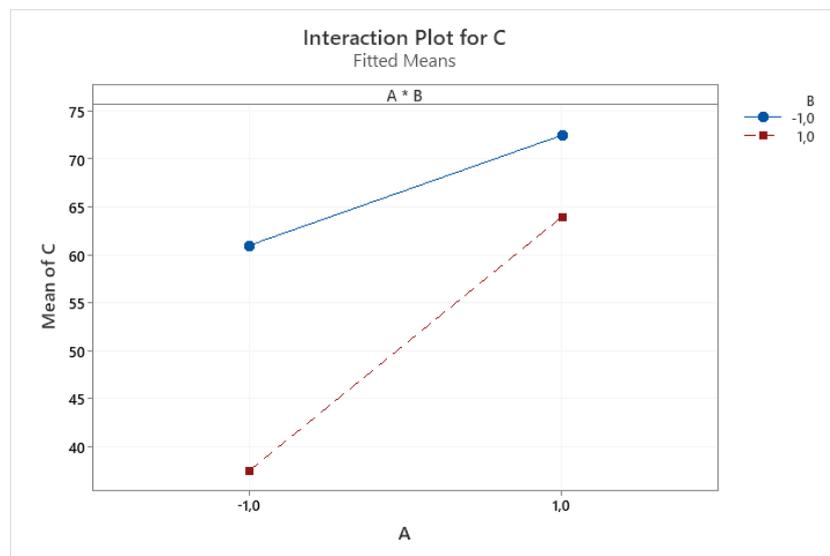


Figura 2.6: Interaction Plot

2.2.4 Modello di regressione e grafico della superficie di risposta

Un altro modo per illustrare il concetto di interazione è il modello di regressione. Per fare ciò è necessario che le variabili di interesse siano di tipo quantitativo. Una rappresentazione di un modello di regressione di un design fattoriale a due fattori può essere la seguente:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \epsilon \quad (1.7)$$

dove y è la variabile risposta, β_i sono i parametri che devono essere determinati dal modello, x_1 è la variabile che rappresenta il fattore A, x_2 è la variabile che rappresenta il fattore B, ϵ è un termine di errore casuale. Le variabili x_1 e x_2 sono definite su una scala codificata da -1 a +1 (basso e alto livello dei fattori A e B), mentre $x_1 x_2$ rappresenta l'interazione tra x_1 e x_2 (dunque tra i fattori A e B) [34].

La stima dei parametri in questo modello di regressione risulta connessa alla stima degli effetti dei fattori. Il valore di β_1 e β_2 è la metà dell'effetto principale corrispondente, mentre il coefficiente di interazione è la metà dell'effetto di interazione. Infine, il parametro β_0 è stimato come la media di tutte le risposte. Ne consegue che se il coefficiente di interazione β_{12} risulta molto più piccolo di β_1 e β_2 , allora si può considerare che l'interazione è modesta e dunque può essere trascurata [33].

Dalla rappresentazione grafica del modello di regressione si ottiene un diagramma tridimensionale detto grafico della superficie di risposta, in cui viene riportata la superficie dei valori della risposta y generata dalle varie combinazioni di x_1 e x_2 . Individuare l'effetto dell'interazione su una superficie di risposta è particolarmente semplice e immediato, poiché essa introduce nel modello una sorta di curvatura [34].

In Figura 2.7 si può osservare un esempio di superficie di risposta in cui è presente una leggera curvatura, questo indica la presenza di interazione tra i due fattori in esame.

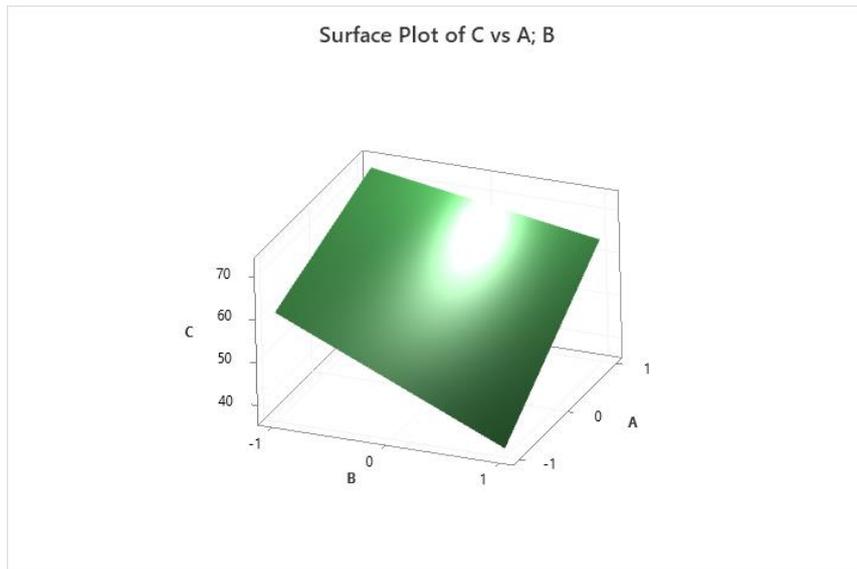


Figura 2.7: Response Surface

2.2.5 Pareto chart of standardized effects

Il Pareto chart of standardized effects è uno strumento molto utile per analizzare i risultati di un DoE e capire in modo estremamente immediato la significatività dei fattori. Esso consente infatti di individuare le variabili e gli effetti di interazione di maggior importanza nel processo in esame. È costituito da un diagramma a barre rappresentante i valori assoluti degli effetti e da una linea di riferimento. Questa linea è una linea di riferimento per la significatività statistica, che dipende dal livello di significatività (indicato con α o alfa). Qualsiasi effetto che si estenda oltre questa linea di demarcazione è potenzialmente significativo per il processo, mentre tutti quelli al di sotto risultano non significativi [32].

In Figura 2.8 è possibile osservare un esempio di Pareto chart of Standardized Effects per un 2^2 Factorial Design; è possibile osservare che i due fattori A e B sono significativi, ma lo è anche la loro interazione. La variabile A risulta maggiormente importante rispetto a B e alla loro interazione.

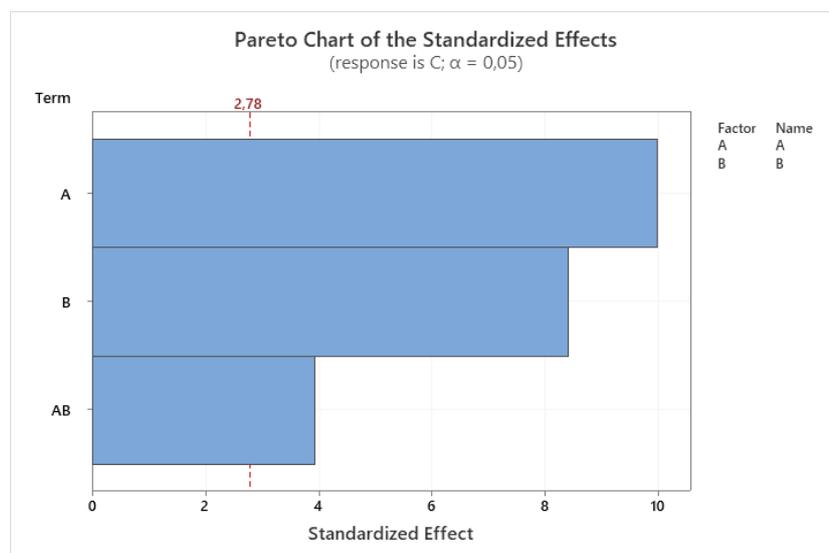


Figura 2.8: Pareto Chart of Standardized Effect

2.2.6 Diagramma a cubo

Il diagramma a cubo consente di visualizzare i valori della risposta per tutte le possibili combinazioni dei parametri di processo. Mediante tale grafico è infatti possibile individuare in modo immediato la miglior combinazione dei livelli dei fattori, ovvero è possibile identificare i livelli a cui corrisponde la variabile risposta ottimale. Si utilizza un grafico di questo tipo quando si dispone di un progetto fattoriale a due livelli. Ogni cubo può mostrare al massimo 3 fattori. Nel caso in cui vi siano solo 2 fattori, non si ha un cubo ma un quadrato [49].

In Figura 2.9 è illustrato un esempio di diagramma a cubo per un 2^2 Factorial Design; si può osservare che quando si considerano solo 2 fattori il diagramma è un quadrato.

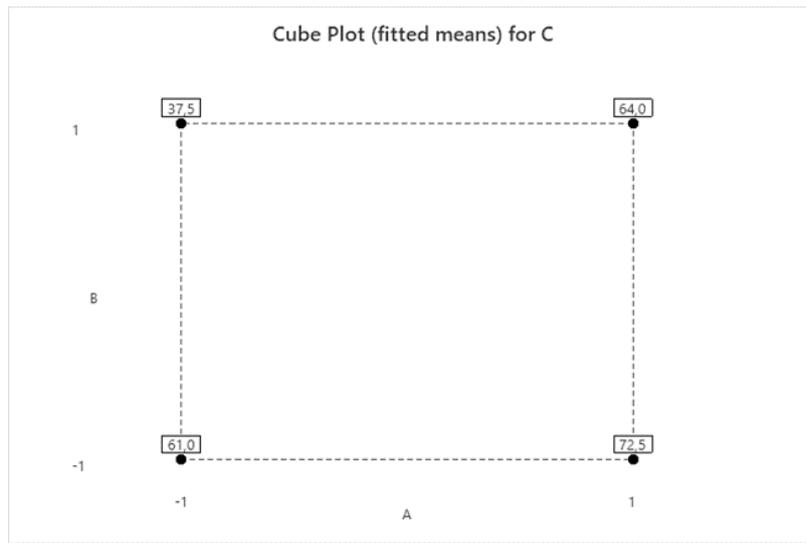


Figura 2.9: Cube Plot

3. Applicazione di DoE su dati tratti dalla letteratura

Lo scopo di questo capitolo è riprodurre alcuni DoE riportati in letteratura, per verificare l'impostazione della tecnica statistica ed investigare le possibili problematiche che si potrebbero presentare. Sono stati individuati tre esempi di letteratura in cui è stata applicata la tecnica di progettazione di esperimenti per valutare l'ottimizzazione di un processo e per lo sviluppo di nuovi compositi con filler cellulosici.

Nel primo articolo considerato si utilizza il DoE per studiare il grado di conversione e le proprietà flessionali di un copolimero, in funzione della concentrazione di iniziatore e attivatore. Nel secondo articolo invece mediante la progettazione di esperimenti si vuole ottimizzare la reazione di mercerizzazione, per l'attivazione della cellulosa. Infine, nel terzo articolo considerato si desidera investigare la resistenza a trazione di un composito a base di fibra di cocco.

Esistono diversi software statistici in grado di creare ed analizzare DoE; per questo lavoro di tesi si è deciso di utilizzare Minitab, un software statistico mediante il quale è possibile costruire il Design of Experiment ed effettuare l'analisi dei risultati. Negli esempi di letteratura sono stati utilizzati differenti software statistici per effettuare l'analisi, vedremo dunque le differenze riscontrate rispetto all'analisi con Minitab, e i problemi individuati.

3.1 Esempio 1: Analisi della pubblicazione "Degree of conversion and flexural properties of a dendrimer/methyl methacrylate copolymer: design of experiments and statistical screening" (DOI: 10.1016/j.dental.2003.12.005)

In questo studio si vuole investigare l'effetto della concentrazione di iniziatore e attivatore sul grado di conversione e sulle proprietà flessionali di un copolimero dentale fotopolimerizzato, contenente un dendrimero. La resina sperimentale considerata consiste in un dendrimero D12 con 12 gruppi metacrilati e metil metacrilato (MMA) in rapporto di massa 80:20. L'iniziatore e l'attivatore utilizzati sono rispettivamente il canforchinone (CQ) e il 2-(N,N-dimetilammino)etil metacrilato (DMAEMA). Le frazioni massiche di CQ e DMAEMA utilizzate per la sperimentazione sono pari a 1,0, 2,5 e 4,0 % in peso. Il grado di conversione viene determinato mediante spettroscopia FTIR, mentre la resistenza a flessione e il modulo a flessione vengono valutati con prova a flessione a tre punti [40].

Per la progettazione di esperimenti e per l'analisi è stato scelto il software statistico Modde 5.0; il design scelto è un Full Factorial Design costituito da 2 fattori (CQ e DMAEMA) che variano su 3 livelli (1,0, 2,5 e 4,0 % in peso). Perciò saranno considerate tutte le possibili combinazioni dei fattori di interesse a cui vengono aggiunte tre ripetizioni al centro. Dunque il numero totale di campioni preparati è pari a 12, le misure vengono eseguite in ordine casuale.

In Tabella 3.1 è possibile osservare il DoE considerato. Nelle due colonne in giallo si hanno i fattori del design, cioè l'iniziatore CQ e l'attivatore DMAEMA, ognuno variato su 3 livelli; in azzurro invece si hanno le risposte di interesse che forniscono informazioni utili sul copolimero, ovvero il grado di conversione DC, la resistenza a flessione FS e il modulo flessionale FM.

Tabella 3.1: Full Factorial Design costituito da due fattori su tre livelli, vengono considerate tre variabili risposta

Campione N°	CQ [wt%]	DMAEMA [wt%]	DC [%]	FS [MPa]	FM [MPa]
1	1,0	1,0	56,2	46,7	720
2	2,5	1,0	60,1	50,6	642
3	4,0	1,0	61,2	35,1	329
4	1,0	2,5	59,6	35,6	712
5	2,5	2,5	64,7	31,7	505
6	4,0	2,5	64,0	28,7	382
7	1,0	4,0	62,4	35,9	605
8	2,5	4,0	64,3	21,6	427
9	4,0	4,0	65,5	18,1	189
10	2,5	2,5	62,5	34,9	546
11	2,5	2,5	64,3	39,2	550
12	2,5	2,5	65,3	39,3	574

A tal proposito in Figura 3.1 è rappresentato il design sperimentale utile per valutare l'influenza delle concentrazioni di CQ e DMEMA. Ogni punto rappresenta una miscela di resine preparata con la composizione indicata dai valori variabili. Oltre alle nove misure singole, sono state effettuate tre ripetizioni al centro (rappresentate dal punto verde).

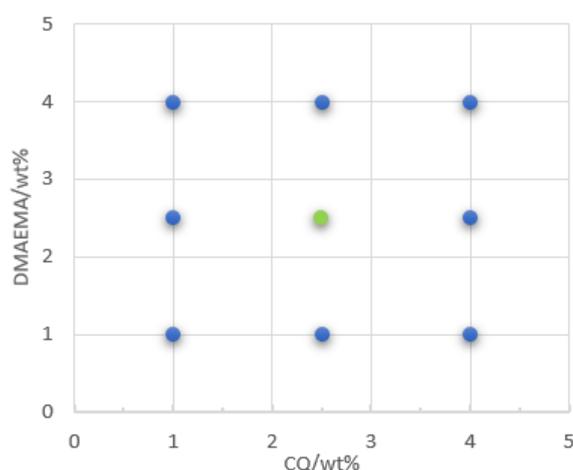


Figura 3.1: Grafico rappresentativo dei punti del design.

3.1.1 Analisi del grado di conversione per la reazione di copolimerizzazione

La prima analisi che si considera è quella ottenuta per il grado di conversione DC del copolimero, al variare della concentrazione di iniziatore e attivatore. In Figura 3.2 viene

riportata l'analisi della varianza ottenuta tramite Minitab. Come già osservato in precedenza, i parametri di maggior interesse nell'analisi sono l'R-sq e il p-value (del modello), che in questo caso risultano rispettivamente 91,60% e 0,001; in letteratura erano riportati invece un R² pari a 86% e un p-value di 0,001. Dalla Figura 1 si può notare che entrambi i fattori considerati risultano significativi, poiché il p-value risulta inferiore al livello di confidenza 0,05. Inoltre nello studio non è specificato se l'interazione è stata considerata o meno. Alla luce di quanto osservato si può concludere che per il modello il valore del p-value ottenuto con Minitab e quello ottenuto con Modde 5.0 sono confrontabili, mentre il valore dell'R-sq differisce leggermente, di circa il 5%. Questo potrebbe essere dovuto all'utilizzo di due software differenti per l'analisi. Poiché il modello non è riportato in letteratura non è possibile valutare se sia differente da quello ottenuto con Minitab.

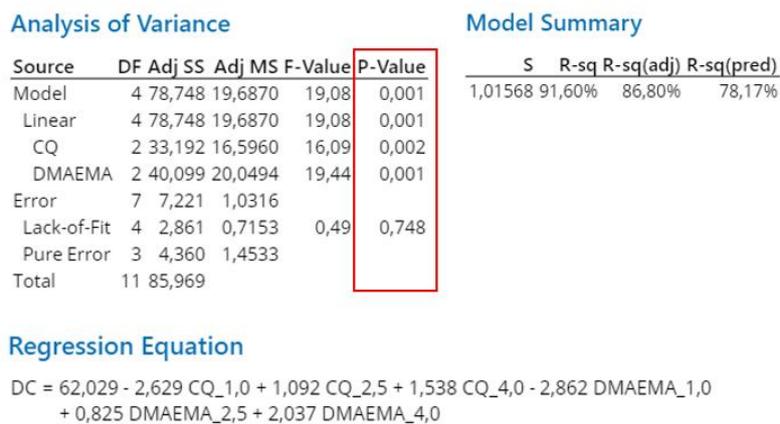


Figura 3.2: Analisi della varianza per il grado di conversione ottenuta tramite Minitab

Il contour plot è una metodologia molto utile per valutare i valori dei fattori che ottimizzano la risposta. In Figura 3.3 vengono rappresentati i grafici dei contour plot per il grado di conversione DC ottenute tramite Modde 5.0 (sinistra) e tramite Minitab (destra). Dai seguenti grafici è possibile notare che all'aumentare della concentrazione di iniziatore CQ e attivatore DMAEMA i valori del grado di conversione aumentano, variando tra il 56,2 e 65,5%. I due grafici conducono alle stesse conclusioni ma non risultano perfettamente sovrapponibili, questo potrebbe essere dovuto al differente software utilizzato per costruire i due contour plot.

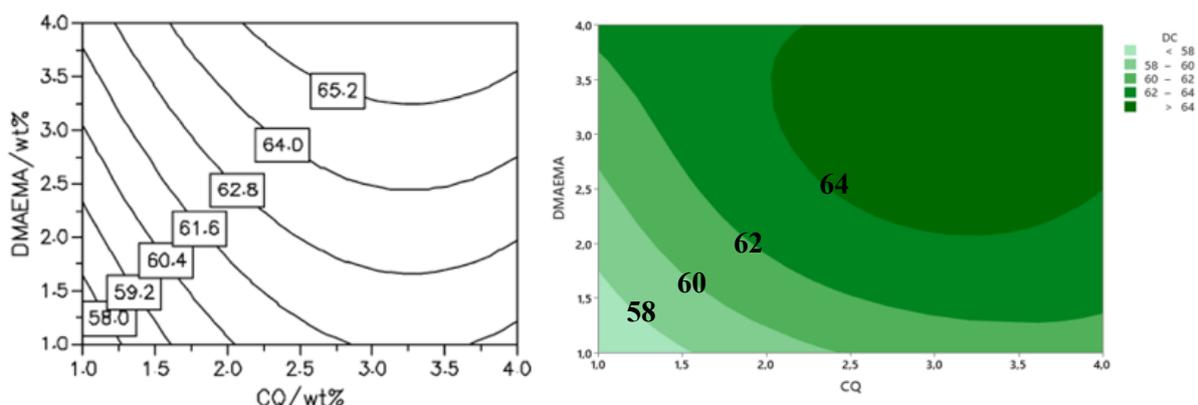


Figura 3.3: Contour plot per il grado di conversione costruite con Modde 5.0 (sinistra, riprodotto con il permesso da [40]) e Minitab (destra)

3.1.2 Analisi della resistenza a flessione del copolimero

La seconda analisi considerata riguarda la resistenza a flessione FS del copolimero, misurata mediante prova di flessione a tre punti. L'analisi della varianza ottenuta tramite Minitab è riportata in Figura 3.4. In tale analisi si ottiene un R-sq pari a 84,02% e un p-value per il modello pari a 0,006; in letteratura si ottiene invece un R² di 84% e un p-value di 0,002. Inoltre in Figura 3 si può osservare che entrambi i parametri (CQ e DMAEMA) risultano significativi, in quanto presentano p-value inferiore a 0,05. Sulla base di tali osservazioni si può affermare che i valori dell'R-sq ottenuti con Modde 5.0 e con Minitab sono perfettamente confrontabili, mentre il p-value è leggermente diverso, ma presenta la stessa grandezza di misura.

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	4	783,74	195,93	9,20	0,006
Linear	4	783,74	195,93	9,20	0,006
CQ	2	245,87	122,93	5,77	0,033
DMAEMA	2	539,47	269,73	12,67	0,005
Error	7	149,02	21,29		
Lack-of-Fit	4	108,49	27,12	2,01	0,297
Pure Error	3	40,53	13,51		
Total	11	932,76			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
4,61397	84,02%	74,89%	43,22%

Regression Equation

$$FS = 34,40 + 5,00 \text{ CQ}_{1,0} + 2,09 \text{ CQ}_{2,5} - 7,10 \text{ CQ}_{4,0} + 9,74 \text{ DMAEMA}_{1,0} - 0,54 \text{ DMAEMA}_{2,5} - 9,20 \text{ DMAEMA}_{4,0}$$

Figura 3.4: Analisi della varianza per la resistenza a flessione ottenuta tramite Minitab

I grafici dei contour plot per la resistenza a flessione ottenute tramite Modde 5.0 (grafico a sinistra) e Minitab (figura a destra) sono rappresentate in Figura 3.5. In tali grafici la resistenza a flessione diminuisce all'aumentare della concentrazione di iniziatore CQ e attivatore DMAEMA, i cui valori variano tra 18,1 e 50,6 MPa. Anche in questo caso i due grafici non sono perfettamente identici, ma conducono alle stesse conclusioni.

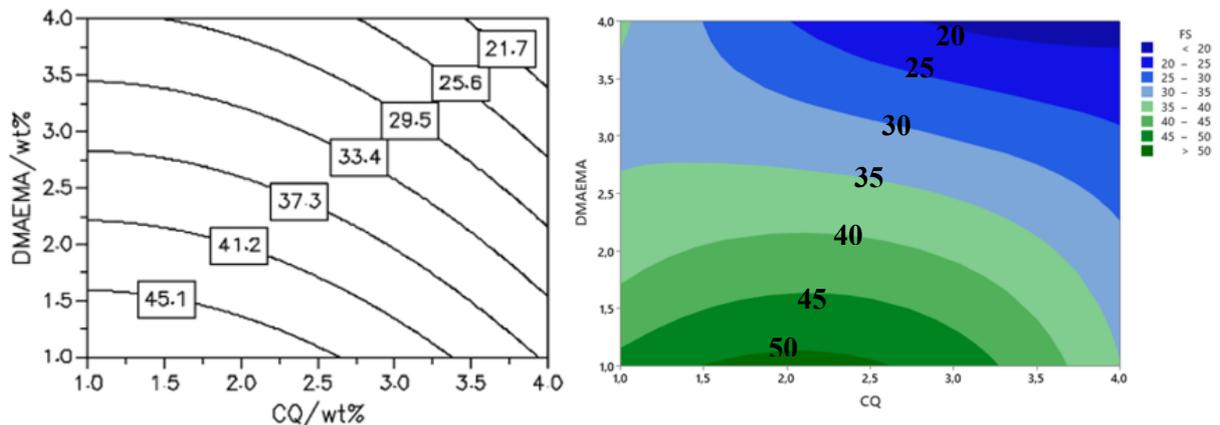


Figura 3.5: Contour plot per la resistenza a flessione costruite con Modde 5.0 (sinistra, riprodotto con il permesso da [40]) e con Minitab (destra)

3.1.3 Analisi del modulo flessionale del copolimero

L'ultima analisi considerata riguarda il modulo flessionale FM del copolimero al variare di concentrazione di iniziatore e attivatore, determinata anche in questo caso mediante prova di flessione a tre punti. In Figura 3.6 viene riportata l'analisi della varianza ottenuta tramite Minitab. In tale analisi si osserva un R-sq pari a 96,06% e un p-value per il modello < 0,001; tramite Modde 5.0 si ottiene invece un R² di 94% e un p-value < 0,001. Inoltre, anche in questo caso i parametri di interesse risultano significativi in quanto presentano valori molto piccoli di p-value. Pertanto è possibile concludere che i valori del p-value per il modello ottenuti con Minitab e con Modde 5.0 sono confrontabile, mentre i valori di R-sq differiscono di circa il 2%.

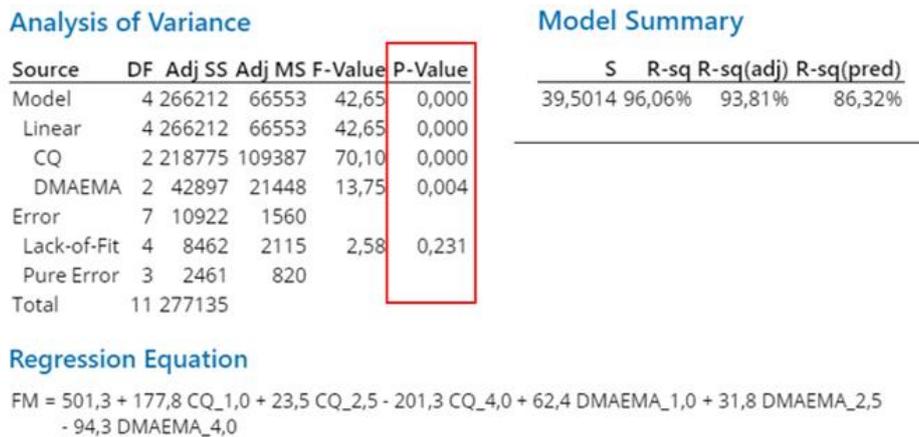


Figura 3.6: Analisi della varianza per il modulo flessionale ottenuta tramite Minitab

I grafici dei contour plot per il modulo flessionale ottenute tramite Modde 5.0 (figura a sinistra) e tramite Minitab (figura a destra) sono rappresentati in Figura 3.7. Dai seguenti grafici è possibile notare che il modulo flessionale FM diminuisce all'aumentare della concentrazione di iniziatore CQ e attivatore DMAEMA, i cui valori variano tra 189 e 720 MPa. Anche in questo ultimo caso è utile sottolineare che i due grafici non risultano perfettamente sovrapponibili ma conducono alle stesse conclusioni.

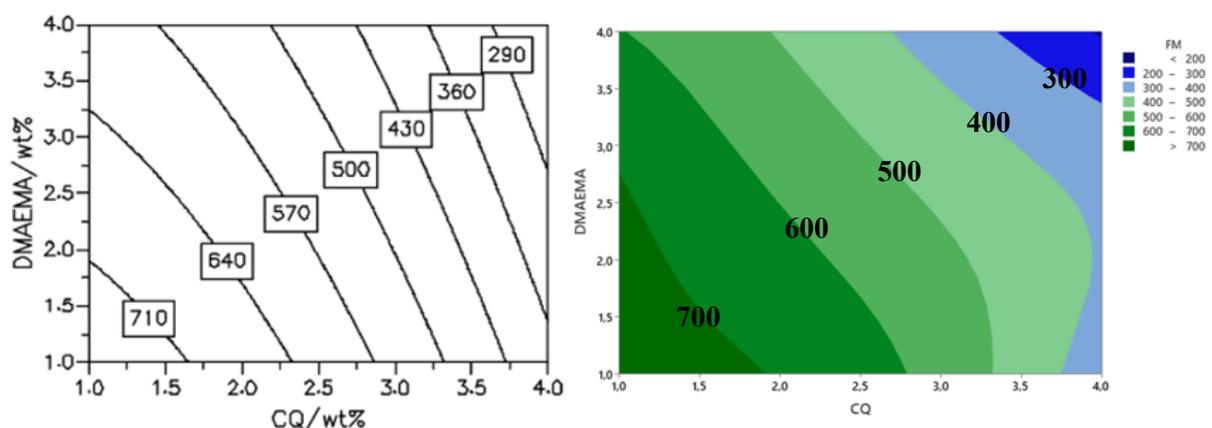


Figura 3.7: Contour plot per il modulo flessionale costruite con Modde 5.0 (sinistra, riprodotto con il permesso da [40]) e con Minitab (destra).

3.2 Esempio 2: Analisi della pubblicazione “An Integrated Approach to Optimizing Cellulose Mercerization” (DOI: 10.3390/polym12071559)

La mercerizzazione è un processo utilizzato per l'attivazione della cellulosa; tale processo richiede il trattamento della cellulosa tramite soluzione alcalina. La mercerizzazione partendo da una cellulosa CI, consente di formare una cellulosa CII termodinamicamente più stabile e reattiva. Inoltre permette di aumentare il numero di gruppi idrossilici disponibili nella cellulosa CII di circa il 25% rispetto alla cellulosa CI [37]. La trasformazione cristallina della cellulosa detta cellulosa II (CII) è industrialmente importante poiché è il materiale di partenza per la preparazione di molti derivati della cellulosa, come la viscosa, gli eteri e gli esteri della cellulosa [37].

Lo scopo del lavoro esaminato è quello di fornire analisi e strumenti che consentano di ottimizzare la reazione di mercerizzazione nell'intervallo di tempo e temperatura, imitando quella della produzione industriale effettuata in impianti reali. Dunque, sono stati effettuati dei test di mercerizzazione su diversi tipi di cellulosa ed esplorati in intervalli di tempo e temperatura compatibili con quelli utilizzati nella tipica produzione di derivati della cellulosa.

Sono stati presi in considerazione tre tipi di cellulosa rilevanti dal punto di vista commerciale e industriale: cotton linters cellulose (CLC), cellulosa di legno ottenuta dal processo kraft (WCK) e cellulosa di legno ottenuta dal processo con solfito (WCS). I campioni di cellulosa sono stati trattati utilizzando una soluzione di NaOH al 18% in peso, a diversi tempi e temperature di mercerizzazione. I cambiamenti morfologici e strutturali sono stati studiati rispettivamente mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e diffrazione a raggi X in polvere in modalità di trasmissione (PXR) [37].

Il design scelto è un Full Factorial Design con 3 fattori (k) che variano in 2 livelli (n). Le tre variabili di interesse k sono il processo (tipo di cellulosa utilizzata), la temperatura e il tempo. Mentre la variabile risposta è la "conversione", espressa come percentuale di cellulosa di tipo II formata (CII%). Nell'analisi vengono considerate le cellulose di legno, vale a dire WCK e WCS, un intervallo di temperatura compreso tra $25\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, ed un tempo di reazione variato tra $15\text{ minuti} < t < 48\text{ h}$.

In questo esempio per la costruzione del DoE e per l'analisi è stato utilizzato il programma statistico Statgraphics Centurion v15.1.02.

In Tabella 3.2 è possibile osservare il DoE riportato nell'esempio di letteratura. Tuttavia, il Full Factorial Design come riportato nell'articolo pubblicato presenta alcuni errori. Infatti, in questo DoE non appaiono tutte le possibili combinazioni dei livelli dei fattori; è possibile rilevare l'errore nella distribuzione dei livelli del fattore processo, poiché sono presenti 5 combinazioni con WCK e 3 con WCS; questa ripartizione non è possibile in un Full Factorial Design. Inoltre, come è possibile notare tramite i riquadri colorati, vi sono alcune ripetizioni di combinazioni che presentano valori di variabile risposta molto differenti tra loro. Infine, l'analisi con Minitab del DoE utilizzando i valori riportati in tabella ha condotto a risultati completamente differenti rispetto all'analisi riportata nel testo di letteratura.

Tabella 3.2: DoE riportato in Tabella S.6 di [37]

Experiment	Process	Temperature	Time	CII%
1	WCK	80	0.25	86
2	WCS	80	48	79
3	WCK	25	0.25	66
4	WCS	80	48	95
5	WCK	80	0.25	68
6	WCS	25	48	74
7	WCK	25	0.25	60
8	WCK	25	48	69

Pertanto, si è provato a esaminare queste problematiche sulla base delle indicazioni riportate nel testo. In primo luogo, si è costruito un Full Factorial Design con Minitab, dopodiché facendo riferimento ad altri dati presenti nel testo, è stato possibile associare ad ogni combinazione di fattori il valore della variabile risposta corretto. Dunque, i valori della variabile risposta utilizzati sono gli stessi della Tabella 3.2, ma sono stati associati alla combinazione corretta di fattori. In Tabella 3.3 è riportato il DoE ottenuto in questo modo. La analisi con Minitab ha questa volta condotto a risultati totalmente compatibili con quelli dell'analisi del DoE nell'esempio di letteratura. È stato dunque concluso che i valori sperimentali non fossero stati riportati correttamente nella tabella S.6 di [37].

In Tabella 3.3 le tre colonne in giallo sono i fattori di interesse, dunque processo, temperatura e tempo; in azzurro si hanno invece la variabile risposta CII% e la funzione di desiderabilità. La desiderabilità considera i valori della variabile risposta CII% e li riporta in funzione di una scala da 0 a 1; dunque al valore superiore della variabile risposta (CII% pari a 95%) è associato un valore di desiderabilità pari ad 1, mentre al valore inferiore (CII% pari a 60%) è associato un valore di desiderabilità pari a 0. I valori intermedi di desiderabilità vengono determinati eseguendo una semplice proporzione. La funzione di desiderabilità risulta utile per determinare la superficie di risposta.

Tabella 3.3: Full Factorial Design costituito da tre fattori, viene considerata una variabile risposta

Experiment no	Process	Temperature [°C]	Time [h]	CII%	Desiderability
1	WCK	80	48	95	1,0
2	WCS	80	48	79	0,542857
3	WCK	80	0,25	86	0,742857
4	WCS	80	0.25	68	0,228571
5	WCK	25	48	74	0,4
6	WCS	25	48	69	0,257143
7	WCK	25	0,25	66	0,171429
8	WCS	25	0,25	60	0

3.2.1 Analisi della varianza

In questo paragrafo si analizzeranno e confronteranno le analisi della varianza ottenute con i due differenti software. L'analisi della varianza ottenuta tramite Minitab (sinistra) e quella ottenuta tramite il software Statgraphics Centurion (destra) sono rappresentate in Figura 3.8.

Comparando i risultati ottenuti nei due differenti casi, si può facilmente osservare che i valori del p-value nel riquadro rosso sono perfettamente coincidenti; inoltre è possibile notare che i valori R-sq, R-sq (adj) e S nel riquadro verde, rispettivamente pari a 99,99%, 99,91% e 0,353553, sono identici nei due casi considerati. Questo sottolinea che la replica è corretta ed è stata eseguita con successo.

Inoltre è possibile notare che i parametri processo, tempo, temperatura e l'interazione tra processo e tempo risultano significativi poiché presentano p-value inferiore al livello di confidenza 0,05, mentre i parametri di interazione tra processo e tempo e tra temperatura e tempo non sono significativi, in quanto il p-value è $> 0,05$.

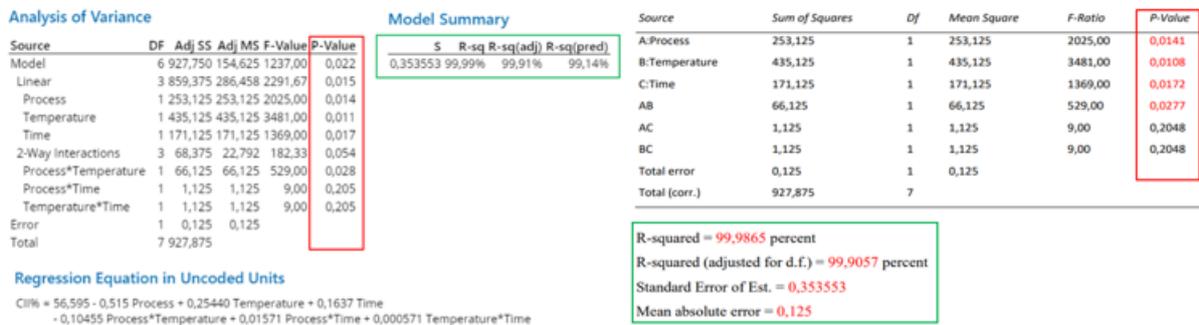


Figura 3.8: Analisi della varianza ottenuta tramite Minitab (sinistra) e ottenuta tramite Statgraphics Centurion (destra, tratta da [37])

3.2.2 Pareto Chart of Standardized Effect

Per confrontare la significatività dei differenti fattori in questo caso viene utilizzato il Pareto Chart of Standardized Effect. In Figura 3.9 si ha il diagramma di Pareto ottenuto tramite Minitab (sinistra) e tramite Statgraphics Centurion (destra). I diagrammi ottenuti con i due differenti software statistici sono facilmente confrontabili. Da tali grafici è possibile trarre le medesime conclusioni ottenute con l'analisi della varianza mediante il p-value. È infatti possibile osservare che i parametri processo, tempo, temperatura e combinazione di processo e tempo sono rilevanti, poiché superano la linea verticale indicata; mentre i parametri di interazione tra tempo e temperatura e tra processo e temperatura non sono significativi, pertanto possono essere trascurati. Inoltre si può osservare che il parametro B, cioè la temperatura è il dominante, cioè quello che maggiormente influenza la variabile risposta CII%.

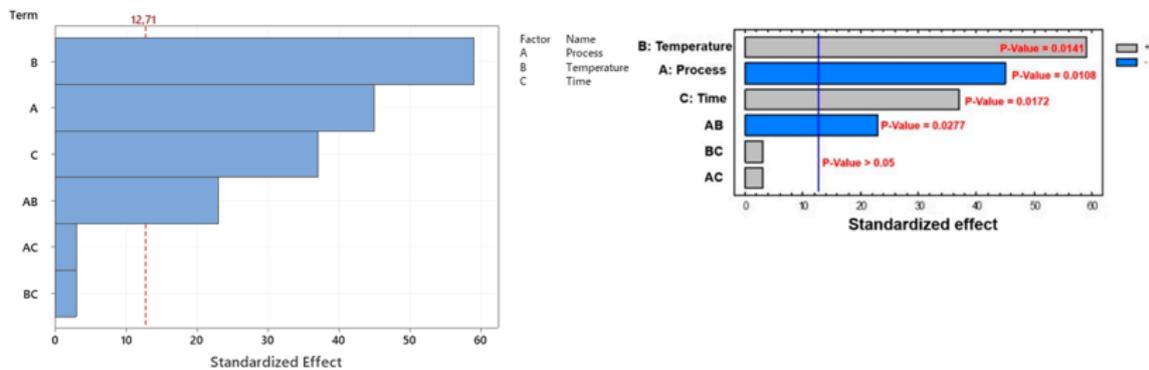


Figura 3.9: Pareto chart of Standardized Effect ottenuto tramite Minitab (sinistra) e ottenuto tramite Statgraphics Centurion (destra, tratta da [37])

3.2.3 Grafico degli effetti principali

Il grafico degli effetti principali ottenuto con Minitab (sinistra) e con Statgraphics Centurion (destra) viene rappresentato in Figura 3.10. In primo luogo è possibile notare che i due grafici in esame sono molto simili e presentano lo stesso andamento. Osservando più attentamente le rette si può dedurre che è possibile ottenere una conversione più elevata per la cellulosa ottenuta mediante il processo WCK rispetto al trattamento con solfito WCS, con una temperatura di 80°C e un tempo di reazione 48h [37]. Inoltre analizzando la pendenza di ogni retta, può essere confrontata l'entità degli effetti di ciascun fattore sulla conversione; dunque la temperatura è il fattore che presenta l'impatto maggiore sulla conversione, seguita dal processo e dal tempo di reazione, i quali mostrano pendenze simili.

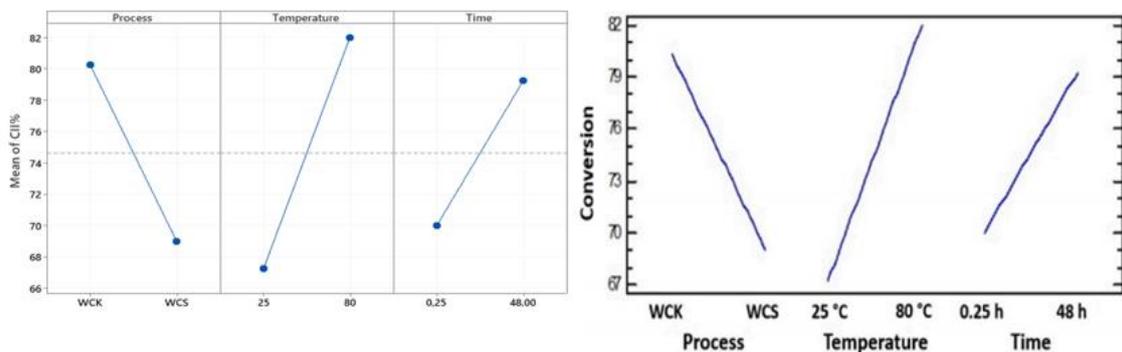


Figura 3.10: Diagramma degli effetti principali ottenuti tramite Minitab (sinistra) e tramite Statgraphics Centurion (destra, tratta da [37])

3.2.4 Superfici di risposta

La superfici di risposta vengono implementate per massimizzare il valore di CII%. L'obiettivo viene espresso in funzione della desiderabilità, che varia tra 0 (corrispondente alla desiderabilità minima e ad una conversione del 60%) e 1 (corrispondente ad una conversione del 95%). In Figura 3.11 sono rappresentate le superfici di risposta ottenute tramite Minitab per temperature di 70°C e 80°C e un tempo di reazione di 24 h. In tali grafici si è indicato con -1 il processo WCK e con +1 il processo WCS. In Figura 3.12 si hanno le superfici di risposta ottenute in letteratura tramite il software Statgraphics Centurion.

Dall'osservazione di tali grafici si può dedurre che impostando la temperatura di processo ad 80 °C ed eseguendo la mercerizzazione per almeno 10 h si ottengono conversioni elevate (95%) solo per il processo WCK. Mentre, per WCS, la massima desiderabilità raggiunta è circa pari a 0,6, corrispondente alla conversione del 79%, anche dopo la mercerizzazione per 48 h a 80°C [37]. Il modello delle superfici di risposta implementato mostra che la massima desiderabilità che può essere raggiunta dal processo WCK a 70 °C è pari a circa 0,8. Inoltre, il modello ha permesso di ottimizzare i tempi del processo di mercerizzazione. Infatti, la simulazione riportata mostra che 24 h sono il tempo minimo di processo necessario per raggiungere la conversione massima [37].

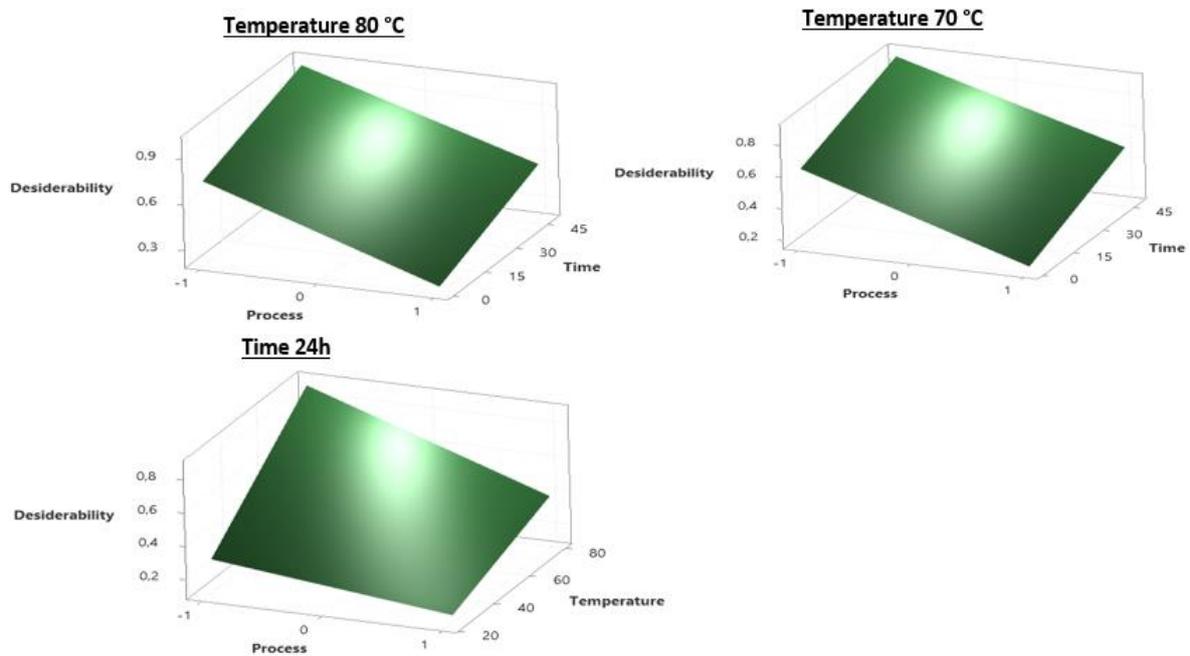


Figura 3.11: Superfici di risposta ottenute tramite Minitab per temperature di 70°C e 80°C e un tempo di reazione di 24 h (notare che le scale dei due grafici in alto sono differenti)

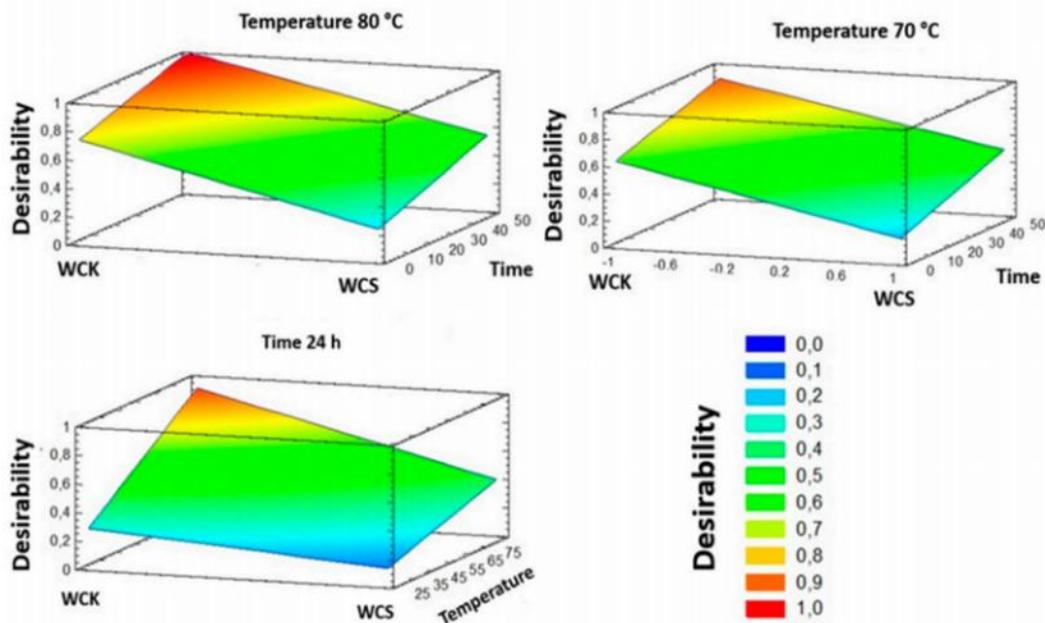


Figura 3.12: Superfici di risposta ottenute con Statgraphics Centurion per temperature di 70°C e 80°C e un tempo di reazione di 24 h, tratta da [37]

3.3 Esempio 3: Analisi della pubblicazione “Factorial Study on the Tensile Strength of a Coir Fiber-Reinforced Epoxy Composite” (DOI: 10.1016/j.aasri.2012.11.040)

Lo scopo di tale studio è investigare mediante un’analisi fattoriale la resistenza alla trazione di un composito di fibra di cocco. Tale composito è realizzato dalla combinazione di fibre di cocco e resina epossidica, ed è fabbricato utilizzando il metodo di stampaggio a compressione.

Il design scelto è un Full Factorial Design con 3 fattori: la frazione di volume della fibra di cocco nel materiale (Coir Fiber Vol. Fraction), il tempo di polimerizzazione (curing time) e l’entità della forza di compressione durante il processo di fabbricazione (Compression Load). Il tempo di polimerizzazione varia tra due differenti livelli, 24h e 48h. Mentre, la forza di compressione e la frazione di volume della fibra di cocco variano tra 3 livelli. La forza di compressione varia tra 0,5 kg, 1 kg e 4 kg, la frazione di volume invece varia tra 3%, 9% e 15% [41]. In totale, il numero di esecuzioni sperimentali da eseguire sulla base di questo design è 18.

In Tabella 3.4 viene rappresentato il design considerato. In giallo si hanno i fattori di interesse studiati, ossia tempo di polimerizzazione, frazione di volume della fibra di cocco, forza di compressione; in azzurro si ha la variabile risposta, ovvero la resistenza a trazione. Poiché non erano presenti risultati numerici nella pubblicazione, i valori di resistenza a trazione sono stati assunti in modo ragionevole dall’istogramma che presenta i risultati degli esperimenti, dunque i valori scelti per la replica potrebbero variare leggermente da quelli reali utilizzati in letteratura.

In questo esempio il software considerato per pianificare gli esperimenti ed effettuare l’analisi è Minitab, lo stesso utilizzato per la replica.

Tabella 3.4: Full Factorial Design costituito da tre fattori, si considera una sola variabile risposta

Spicemen no	Curing Time [h]	Coir Fiber Vol. Fraction [%]	Compression Load [kg]	Tensile Strength [kg]
1	48	9	0,5	2,6
2	24	9	1	4,9
3	48	3	4	2,85
4	48	15	4	6
5	48	3	1	3,1
6	48	9	1	4,3
7	48	3	0,5	3,35
8	24	3	1	3,45
9	48	9	4	5,85
10	24	15	0,5	4,8
11	24	9	4	4,25
12	24	15	1	4
13	24	15	4	4,65
14	24	3	4	1,9
15	48	15	1	7,3
16	24	9	0,5	5,85
17	24	3	0,5	3,35
18	48	15	0,5	8,35

3.3.1 Analisi della varianza

L'analisi della varianza ottenuta in letteratura e ottenuta dalla replica con Minitab vengono poste a confronto in Figura 3.13. Osservando i dati ottenuti dall'analisi della varianza nei due casi, si può facilmente notare che i valori del p-value sono molto simili; la lieve differenza alla terza cifra decimale potrebbe essere causata dai differenti risultati considerati, poiché quelli utilizzati nella replica sono stati assunti dall'istogramma.

I risultati evidenziano che la frazione di volume della fibra di cocco è il parametro più significativo, che influenza maggiormente la resistenza a trazione (p-value basso). Invece, gli effetti della forza di compressione sono trascurabili, dato l'alto valore del p-value. Dunque, variando il valore della forza di compressione applicata durante il processo di fabbricazione in un intervallo compreso tra 0,5 e 4 kg, si avranno pochi effetti sulla proprietà di trazione del composito. Infine, si può osservare che l'effetto di interazione tra la frazione di volume della fibra di cocco e il tempo di polimerizzazione risulta particolarmente significativo per la resistenza a trazione del materiale. Ciò implica che, nell'impostazione del volume della fibra di

cocco nella composizione del materiale, si deve anche tener conto del tempo di polimerizzazione consentito a causa dei loro significativi effetti combinati.

Analysis of Variance						Model Summary			
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
Model	13	41,2674	3,1744	1,89	0,283	1,29556	86,01%	40,53%	0,00%
Linear	5	27,5668	5,5134	3,28	0,136				
Curing Time	1	2,3835	2,3835	1,42	0,299				
Coir Fiber Vol. Fraction	2	24,5275	12,2638	7,31	0,046				
Compression Load	2	0,6558	0,3279	0,20	0,830				
2-Way Interactions	8	13,7006	1,7126	1,02	0,530				
Curing Time*Coir Fiber Vol. Fraction	2	9,7269	4,8635	2,90	0,167				
Curing Time*Compression Load	2	1,0869	0,5435	0,32	0,741				
Coir Fiber Vol. Fraction*Compression Load	4	2,8867	0,7217	0,43	0,783				
Error	4	6,7139	1,6785						
Total	17	47,9812							

Source	DF	SS	MS	F	p
Curing Time	1	2.464	2.464	1.46	0.293
Volume Fraction	2	24.637	12.318	7.32	0.046
Compression Load	2	0.677	0.339	0.20	0.826
Curing Time*Volume Fraction	2	9.949	4.974	2.95	0.163
Curing Time*Compression Load	2	1.178	0.589	0.35	0.725
Volume Fraction*Compression	4	2.862	0.716	0.42	0.786
Load	4	6.735	1.684		
Error					

Figura 3.13: Analisi della varianza ottenuta dalla replica con Minitab (alto) e ottenuta in letteratura (basso, tratta da [41])

3.3.2 Grafico di interazione

Dal grafico delle interazioni si può determinare se due parametri di processo interagiscono tra loro. In Figura 3.14 è raffigurato il grafico di interazione per i parametri della frazione di volume delle fibre di cocco e tempo di polimerizzazione, ottenuto mediante la replica con Minitab (sinistra) e riportato in letteratura (destra). In primo luogo è possibile osservare che i due grafici sono confrontabili e perfettamente sovrapponibili, ciò indica che la replica è stata realizzata in modo corretto; questo è favorito anche dall'utilizzo dello stesso software, in letteratura e per la replica.

Il grafico delle interazioni suggerisce l'esistenza di una combinazione ottimale tra i due fattori tempo e frazione del volume della fibra di cocco, che corrisponde alla massima resistenza alla trazione possibile. In questo caso, per un tempo di polimerizzazione di 24 h il punto ottimale per la resistenza a trazione si trova per un valore della frazione del volume della fibra di cocco all'interno dell'intervallo di prova (tra il 3% e il 15%); mentre si può stabilire che il punto ottimale per un tempo di polimerizzazione di 48 h si trovi per un valore della frazione del volume della fibra di cocco uguale o superiore al valore massimo considerato [41].

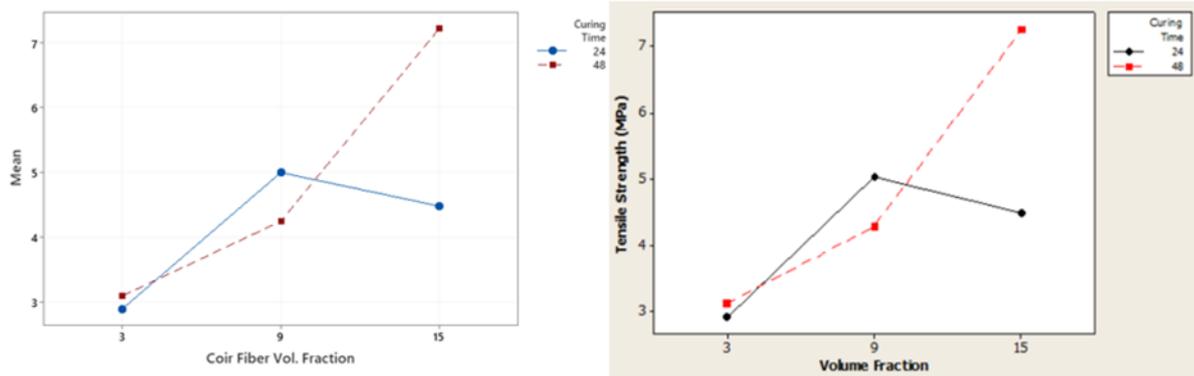


Figura 3.14: Grafico delle interazioni per i parametri della frazione di volume delle fibre di cocco e tempo di polimerizzazione, ottenuto mediante la replica con Minitab (sinistra) e ottenuto in letteratura (destra, tratta da [41])

3.3.3 Analisi nel caso di rimozione dei punti centrali

In questo paragrafo si vuole verificare quali risultati si otterrebbero per l'analisi della varianza e per il grafico di interazione nel caso in cui non venisse considerato il livello centrale dei fattori frazione di volume delle fibre di cocco e forza di compressione. Dunque viene effettuata tale prova per osservare se l'analisi avrebbe condotto alle stesse conclusioni, nel caso in cui fossero stati considerati solo i livelli minimi e massimi dei fattori.

In Figura 3.15 viene riportata l'analisi della varianza ottenuta in questo caso. Osservando tale analisi è possibile notare che nessuno dei parametri considerati risulta significativo in quanto tutti i p-value, presentano valori grandi, maggiori del livello di confidenza 0,05. Dunque si ottengono dei risultati molto diversi rispetto al caso precedente in cui venivano considerati i livelli centrali per i fattori frazione di volume delle fibre di cocco e forza di compressione.

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	6	28,0019	4,6670	3,76	0,375
Linear	3	27,4209	9,1403	7,37	0,263
Curing Time	1	6,1231	6,1231	4,94	0,269
Coir Vol. Frac.	1	19,0653	19,0653	15,37	0,159
Compression Load	1	2,2326	2,2326	1,80	0,408
2-Way Interactions	3	2,1834	0,7278	0,59	0,717
Curing Time*Coir Vol. Frac.	1	1,9503	1,9503	1,57	0,429
Curing Time*Compression Load	1	0,1953	0,1953	0,16	0,760
Coir Vol. Frac.*Compression Load	1	0,0378	0,0378	0,03	0,890
Error	1	1,2403	1,2403		
Total	7	29,2422			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1,11369	95,76%	70,31%	0,00%

Figura 3.15: Analisi della varianza nel caso in cui non venga considerato il livello centrale dei fattori

Il grafico di interazione tra i parametri frazione di volume di fibra di cocco e tempo di polimerizzazione ottenuto in questo caso è rappresentato in Figura 3.16. Tale grafico suggerisce che in questo caso il punto ottimale per un tempo di polimerizzazione di 24 h si troverebbe in corrispondenza di una frazione di volume delle fibre di cocco pari a al valore massimo (15%) o superiore. Nel caso in cui è stato considerato il livello centrale, invece, il punto ottimale si trova all'interno di tale intervallo, proprio in corrispondenza della frazione di volume delle fibre di cocco pari a 9%. Questo significa che, omettendo il livello centrale, non si ha una analisi precisa delle interazioni tra i due parametri, poiché considerando solo i due punti estremi non è

possibile descrivere una funzione che presenti un massimo all'interno dell'intervallo considerato.

Per quanto riguarda un tempo di polimerizzazione di 48 h, il punto ottimale nel grafico è pari ad un valore di frazione di volume di fibra di cocco di 15%, ma probabilmente il massimo deve ancora essere raggiunto. Dunque, per un tempo di polimerizzazione di 48 h si hanno le stesse conclusioni ottenute nel caso precedente, anche se la curva presentava un andamento leggermente differente.

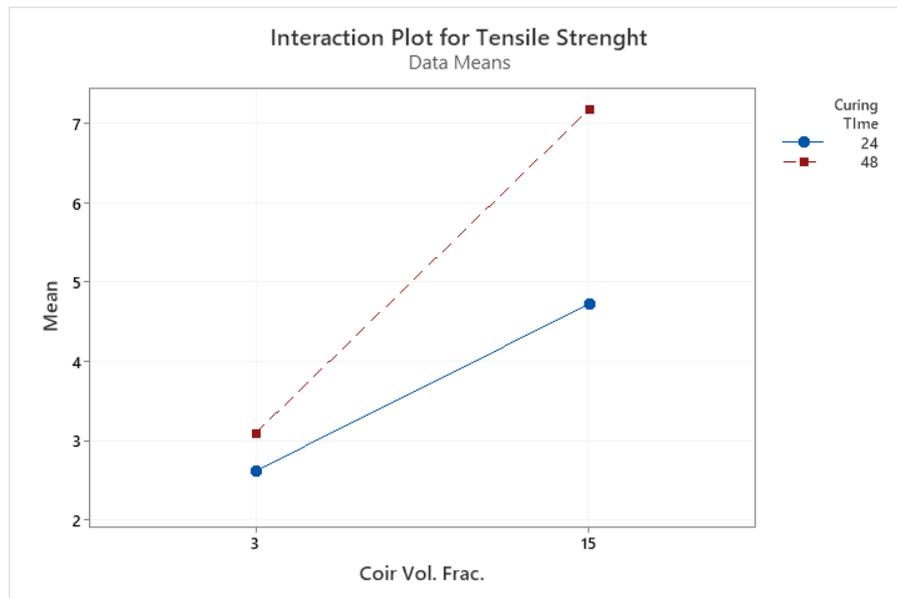


Figura 3.16: Grafico di interazione nel caso in cui non venga considerato il livello centrale

3.4 Risultati del confronto fra le analisi di DoE riportate in letteratura e le analisi eseguite con Minitab

Per i diversi esempi analizzati, la replica di DoE di letteratura è stata eseguita con successo ed è stata verificata l'impostazione della tecnica statistica; tuttavia è stato anche osservato che, nella maggior parte dei casi, la replica presenta piccole differenze, benché i risultati dell'analisi conducano alle medesime conclusioni. Tali differenze possono essere causate dall'utilizzo di diversi software statistici, che processano i dati in modo differente e dunque conducono a risultati leggermente diversi.

Inoltre altre problematiche riscontrate sono relative al fatto che in un caso risultati delle prove sperimentali del DoE sono stati riportati tramite un istogramma; dunque i dati per la replica ricavati da tale grafico sono sicuramente poco precisi e possono causare leggere differenze nell'analisi dei risultati.

In aggiunta in uno degli esempi considerati sono stati rilevati alcuni errori nella struttura del DoE riportata, e dunque anche nei risultati attribuiti alle diverse prove sperimentali. Provando a risolvere tali problemi in modo logico e facendo riferimento ad altri dati presenti nel testo è stato possibile costruire il DoE corretto ed ottenere risultati dell'analisi compatibili con quelli riportati nell'esempio di letteratura.

4. Analisi di DoE su campioni sperimentali

La parte sperimentale di questo lavoro riguarda l'applicazione della tecnica statistica del Design of Experiment al processing di compositi formati da una matrice polimerica rinforzata con filler cellulósici.

Inizialmente in questo capitolo verranno descritti i materiali utilizzati per la realizzazione del nanocomposito e il procedimento utilizzato in laboratorio per produrlo. Inoltre verranno descritte le misure effettuate per la caratterizzazione del composito: la frazione insolubile e la permeabilità all'ossigeno.

Verranno poi descritti il design scelto per la progettazione di esperimenti, i fattori e i livelli considerati per la costruzione del DoE e le variabili risposta prese in esame.

Infine verranno esaminati e discussi i risultati ottenuti dalla caratterizzazione dei nanocompositi. In primo luogo vengono analizzati e discussi i risultati di misure preliminari di permeabilità in compositi con lattice commerciale. Dopodiché viene descritta la morfologia dei diversi film preparati con lattici derivati dall'eugenolo e ne verranno esaminate le differenze e le criticità. Infine verranno analizzati e discussi i valori ottenuti per le variabili risposta del DoE, ovvero la frazione insolubile di composito e la permeabilità all'ossigeno.

4.1 Materiali

Inizialmente, per testare la procedura di realizzazione del composito e per prendere dimestichezza con il metodo, sono stati realizzati film ottenuti da un lattice commerciale Elastolan s-40 (di seguito abbreviato come El-s40) in cui sono state inserite delle microfibrille di cellulosa. Le MFC utilizzate sono Exilva-F-01-V (di seguito denominate Ex-F) ed Exilva-P-01-V (di seguito Ex-P), fornite da Borregaard (Norway). Tali MFC appaiono come una pasta bianca, densa e viscosa; esse presentano una concentrazione del 10% in peso in acqua.

Dopodiché, una volta testata la procedura, sono stati realizzati i film necessari per il DoE, preparati a partire da:

- Microfibrille di cellulosa (MFC) Exilva-F-01-V
- Lattici biobased a base di eugenolo metacrilato

I lattici biobased a base di eugenolo metacrilato utilizzati sono in particolare copolimeri costituiti da etossi-diidrogenil-metacrilato (EDMA) e cumarina, la cui struttura chimica viene riportata in Figura 4.1, dispersi in acqua. Sono stati utilizzati un copolimero con l'1% di cumarina, di seguito denominato EDMA-C1 e un copolimero con il 5% di cumarina, di seguito denominato EDMA-C5. Il primo è fornito con il 16,5% di Total Solid Content (TSC), il secondo invece con il 21% di TSC.

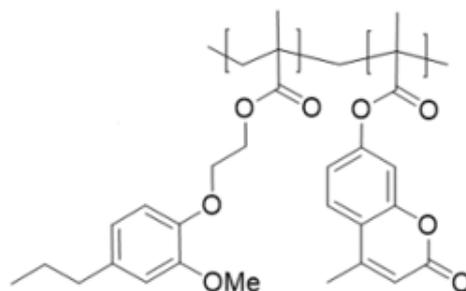


Figura 4.1: Struttura chimica del copolimero costituito da EDMA e cumarina

4.2 Preparazione dei film compositi

Innanzitutto si prepara una sospensione di MFC allo 0,75% in peso in acqua. Dal momento che la pasta di MFC presenta una concentrazione del 10%, si aggiunge il quantitativo necessario di acqua distillata per ottenere una sospensione contenente una concentrazione di 0,75% in peso di MFC. Dopodiché viene utilizzato l'omogenizzatore T 10 Basic ULTRA-TURRAX, imprimendo 5 impulsi da un minuto ciascuno a velocità pari a 21100 rpm; in tale modo è possibile rendere omogenea la dispersione di MFC.

Per calcolare il quantitativo di lattice e di sospensione di MFC a 0,75% in peso necessario per ottenere il composito desiderato si devono conoscere: diametro del Petri utilizzato, spessore desiderato del film, concentrazione della sospensione di MFC, contenuto di solidi del lattice e frazione massica di MFC desiderata.

Assumendo la densità del lattice ρ_{pol} pari a 1200 [kg/m³] e la densità delle MFC ρ_{MFC} pari a 1500 [kg/m³] è possibile determinare la densità del film mediante l'equazione:

$$\rho_{film} = \frac{1}{\frac{w_{pol}}{\rho_{pol}} + \frac{w_{MFC}}{\rho_{MFC}}} \quad (4.1)$$

dove w_{pol} e w_{MFC} , sono rispettivamente la frazione massica del lattice e delle microfibrille di cellulosa. In questo lavoro sono stati realizzati nanocompositi con il 10% e il 30% di MFC, dunque la densità del film in questi due casi sarà rispettivamente pari a $\rho_{film} = 1224,5$ [kg/m³] e $\rho_{film} = 1276,6$ [kg/m³].

Una volta determinata la densità del film, mediante l'Eq.4.2 sarà possibile valutare la massa totale del film secco necessaria per ottenere lo spessore desiderato:

$$m_{tot} = \rho_{film} \cdot \left(\frac{D^2 \cdot \pi}{4} \right) \cdot s \quad (4.2)$$

Dove D e s, sono rispettivamente il diametro del Petri e lo spessore del film desiderato; entrambi considerati in metri.

La dispersione di MFC nel lattice avviene per semplice aggiunta della sospensione di MFC nel lattice attraverso l'utilizzo di una pipetta, che permette una dispersione lenta e controllata; questo avviene mentre si miscela il tutto tramite un agitatore magnetico a velocità pari a 700 rpm per circa 10 minuti.

Dopodiché il campione viene versato nel Petri e sottoposto a vuoto per rimuovere le eventuali bolle di aria presenti nel film. Infine il film viene lasciato asciugare sotto cappa per circa 48h.

I quantitativi di sospensione di MFC e lattice necessari per la realizzazione dei film prodotti inizialmente con lattice commerciale El-s40 per testare la procedura, sono riportati in Tabella 4.1; inoltre viene riportato il diametro del Petri scelto, che in tal caso è pari a 96 mm. Tali compositi, come già visto contengono MFC di tipo Ex-F e Ex-P. In questo caso per tutti i nanocompositi è stato scelto uno spessore teorico di 60 μ m.

Tabella 4.1: Quantità dei componenti utilizzati per la realizzazione del nanocomposito con lattice commerciale

MFC	Lattice	D[mm]	Valore teorico MFC [g]	Valore reale MFC [g]	Valore lattice teorico [g]	Valore reale lattice [g]
Ex-F 10%	EI-s40	96	7,0905	7,1150	2,3930	2,4212
Ex-F 10%	EI-s40	96	7,0905	7,1027	2,3930	2,4028
Ex-P 10%	EI-s40	96	7,0905	7,1043	2,3930	2,4002
Ex-F 30%	EI-s40	96	22,1767	22,1764	1,9405	1,9410

In Tabella 4.2 sono riportati i quantitativi di lattice e sospensione di MFC necessari per la produzione dei nanocompositi con lattici biobased presenti nel DoE. Lo spessore teorico scelto per tutti i nanocompositi è pari a 60 μm , mentre è riportato in Tabella il diametro del Petri scelto nei diversi casi. I componenti, in Tabella 4.2, sono denominati con l'abbreviazione vista precedentemente. La matrice polimerica è indicata con EDMA-C1 o EDMA-C5, in base alla percentuale di cumarina presente nel lattice; mentre il filler cellulosico è indicato con EX-F 10% o EX-F 30% in base alla percentuale di MFC inserita nel nanocomposito.

Tabella 4.2: Quantità dei componenti utilizzati per la realizzazione dei compositi del DoE

MFC	Lattice	D [mm]	Valore teorico MFC [g]	Valore reale MFC [g]	Valore teorico lattice [g]	Valore reale lattice [g]
Ex-F 30%	EDMA-C1	77,66	14,5127	14,5110	1,5392	1,5326
Ex-F 10%	EDMA-C5	71,54	3,9376	3,9372	1,2657	1,2659
Ex-F 10%	EDMA-C1	77,66	4,6401	4,6406	1,8982	1,8980
Ex-F 30%	EDMA-C5	77,66	14,5127	14,5127	1,2094	1,2095
Ex-F 10%	EDMA-C5	77,66	4,6401	4,6402	1,4915	1,4910

Il nanocomposito Ex-F 10% EDMA-C5, a differenza degli altri, è stato asciugato in forno ad una temperatura di circa 40°C per 48 h, poiché essendo molto fragile a temperatura ambiente tendeva a fratturarsi durante l'essiccazione.

I nanocompositi sono sottoposti ad irraggiamento mediante l'utilizzo di una lampada UV, dotata di un filtro che permette di selezionare una lunghezza d'onda della luce pari a 365 ± 5 nm (UVA). L'irraggiamento causa la foto-dimerizzazione della cumarina, il cui schema è riportato in Figura 4.2; durante le reazioni di reticolazione le molecole o i gruppi reattivi che si trovano a distanza di van der Waals si avvicinano l'un l'altro per formare un legame covalente [50].

Dunque tramite l'irraggiamento con lampada UV viene favorita la reticolazione dei nanocompositi EDMA-C1 e EDMA-C5. I film presentati in Tabella 4.2 sono sottoposti ad un'intensità di irraggiamento UVA pari a 20 [mW/cm²] oppure 60 [mW/cm²], per 20 minuti o 60 minuti, in base alle indicazioni del DoE.

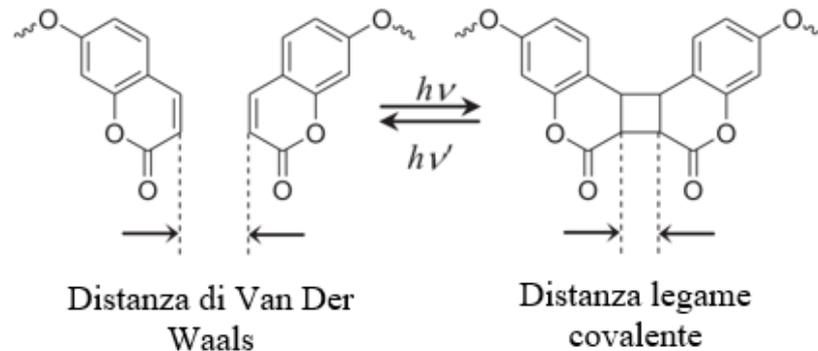


Figura 4.2: Foto-dimerizzazione di derivati della cumarina. Con il permesso di [50]

4.3 Caratterizzazione dei compositi

4.3.1 Microscopia ottica

La morfologia dei nanocompositi è stata studiata mediante l'utilizzo del un microscopio ottico in riflessione Olympus BX53M, osservando la superficie dei film prima e dopo irraggiamento.

4.3.2 Frazione insolubile

Un polimero lineare non irraggiato quando entra in contatto con un solvente per un determinato tempo, tende a disciogliersi; mentre i polimeri reticolati sono insolubili in un solvente.

La frazione insolubile della matrice polimerica (o contenuto di gel, %gel) viene determinata collocando un pezzettino di nanocomposito (circa 50 mg) in una bustina di Teflon porosa, che viene a sua volta immersa in toluene per circa 24 h. Dopodiché la bustina deve essere rimossa dal solvente e viene lasciata asciugare sotto cappa per circa 24 h. Infine, la bustina di Teflon contenente il nanocomposito viene asciugata in forno ad una temperatura di 85 °C per circa 2 h, finché il peso di questa non si stabilizza; in tal modo si vuole favorire la totale evaporazione del toluene.

Per determinare le masse di polimero iniziale (prima dell'immersione) e finale (dopo immersione nel solvente) è necessario sottrarre alle masse del nanocomposito iniziale e finale, la massa della cellulosa presente nel film; la cellulosa è insolubile nel solvente, dunque sicuramente resta presente nel composito anche dopo il contatto con esso.

La frazione insolubile è data dal rapporto tra le masse di polimero finale w_{fin} e iniziale w_{in} , come riportato nell'Eq.4.3:

$$\% \text{ gel} = \frac{w_{fin} \cdot 100}{w_{in}} \quad (4.3)$$

Inizialmente per effettuare queste misurazioni è stato utilizzato come solvente l'acetone, ma i risultati ottenuti non erano quelli attesi, poiché anche i campioni non irraggiati tendevano a

disciogliersi in percentuali molto basse quando a contatto con esso. Si è anche provato a lasciare immerso il campione in acetone per 7 giorni senza bustina di Teflon; da tali prove si sono ottenuti dei risultati più attendibili rispetto ai precedenti. Tuttavia, data l'estrema lunghezza in termini di tempo di tali prove si è optato per l'utilizzo di un solvente più aggressivo, il toluene.

4.3.3 Permeabilità

Le misure di permeabilità sono state effettuate mediante il permeometro Multi Perm: Oxygen & Vapor Permeability Analyser (MULTI 01/02/O2/H2O, ExtraSolution S.r.l). Questo strumento consente di determinare l'Oxygen Transmission Rate (OTR) di un film di nanocomposito. Le misure di permeabilità all'ossigeno sono state eseguite considerando la temperatura pari a 25°C e l'umidità relativa RH pari a 0%.

Il film di nanocomposito su cui si vuole misurare la permeabilità, prima di essere irraggiato, viene sottoposto a pressatura a caldo per rimuovere le eventuali increspature presenti nel film. Pertanto i campioni vengono inseriti tra due vetrini rivestiti di silicone e sottoposti ad una pressione di 76 [mbar] ad 85 °C per circa 5 h. Il campione utilizzato per le misura di permeabilità all'ossigeno, viene irraggiato direttamente nella mascherina, la cui funzione è quella di ridurre la superficie del film (superficie utile circa 2,01cm²). In Figura 4.3 viene riportata un esempio di una mascherina con il film Ex-F10% EDMA-C5.

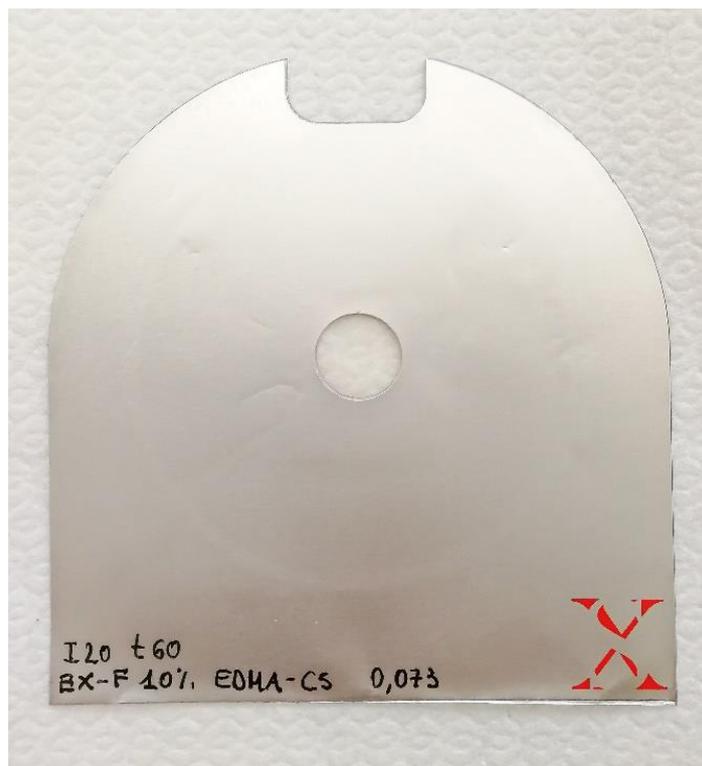


Figura 4.3: Mascherina per le misure di permeabilità, contenente il film Ex-F10% EDMA-C5

Per la misura dell'OTR è necessario conoscere lo spessore del film; esso viene misurato tramite l'utilizzo di un calibro e viene considerata la media di 3 valori.

Il permeometro Multi Perm prima di eseguire la misura effettua un ciclo di condizionamento. Il condizionamento consente di rimuovere l'ossigeno presente nella camera, inviando un flusso di azoto da entrambi i lati del campione. Il valore di Oxygen Transmission Rate (OTR) stimato al termine di questa fase viene utilizzato come riferimento nella fase successiva di misura. In

queste misure di permeabilità non è stato impostato alcun tempo di condizionamento minimo, dal momento che, in questo modo, si sono ottenute delle misure precise ed accurate; questo ha concesso di ridurre le tempistiche di misurazione.

4.4 Struttura del DoE

Le proprietà dei nanocompositi vengono studiate mediante la tecnica statistica del Design of Experiment. In Tabella 3.3 è possibile visionare il DoE costruito mediante il software statistico Minitab. Il design scelto è un Fractional Factorial Design con frazione 1/2, costituito da 4 fattori che variano su due livelli. Questo DoE ha risoluzione IV, dunque significa che nessun effetto principale è confuso con un altro effetto principale o con interazione di due fattori, ma le interazioni a due fattori sono confuse l'una con l'altra.

I fattori considerati nel DoE sono i seguenti:

1. % di cellulosa. Indica la percentuale di sospensione di MFC necessaria per la realizzazione del nanocomposito. I livelli scelti sono 10% e 30%.
2. % di cumarina. Indica la matrice polimerica utilizzata per la realizzazione del nanocomposito. I livelli in questo caso sono EDMA-C1, contenente l'1% di cumarina e EDMA-C5, contenente il 5% di cumarina.
3. Intensità di irraggiamento UVA. Rappresenta i valori scelti per l'intensità della luce UVA utilizzata per l'irraggiamento del nanocomposito. I livelli considerati sono 20 [mW/cm²] e 60 [mW/cm²].
4. Tempo di irraggiamento. Rappresenta il tempo necessario per l'irraggiamento del nanocomposito. I livelli scelti sono 20 [min] e 60 [min].

In questi nanocompositi così realizzati si vogliono studiare le seguenti variabili risposta:

1. Permeabilità
2. Frazione insolubile dopo irraggiamento con UVA

Tabella 4.3 Fractional Factorial Design costruito con Minitab

RunOrder	% Cellulosa	% Cumarina	Intensità irraggiamento UVA [mW/cm ²]	Tempo irraggiamento [minuti]
1	30	1	20	60
2	30	1	60	20
3	10	5	60	20
4	10	1	20	20
5	10	5	60	20
6	30	5	20	20
7	30	5	60	60
8	10	5	20	60
9	10	1	60	60
10	10	5	20	60
11	30	5	60	60
12	10	1	20	20
13	30	1	60	20
14	30	1	20	60
15	10	1	60	60
16	30	5	20	20

Le prove sperimentali che è necessario eseguire per un design frazionario con frazione $\frac{1}{2}$ è pari a 8. Ma in questo caso è stata inserita anche una ripetizione per verificare la correttezza dei dati raccolti e per ridurre l'errore sperimentale. Dunque il numero totale di campioni da realizzare è pari a 16, le cui misure vengono eseguite in modo casuale, come indicato dalla colonna Run Order della Tabella 4.3.

4.5 Morfologia dei film compositi

Come detto, per testare la procedura utilizzata per la realizzazione del film, inizialmente sono stati preparati dei compositi costituiti da un lattice commerciale Elastolan s-40 e microfibrille di cellulosa Exilva-F ed Exilva-P. In questo caso i compositi sono stati realizzati con il 10% ed il 30% di MFC.

In Figura 4.4 vengono confrontati i due differenti tipi di MFC commerciali mediante microscopio ottico; a sinistra si hanno le Exilva-F e a destra le Exilva-P. Osservando questa immagine, è possibile notare facilmente che le MFC di tipo Exilva-P sono costituite da microfibrille di dimensioni maggiori, inoltre queste appaiono meno disperse nella sospensione di MFC.

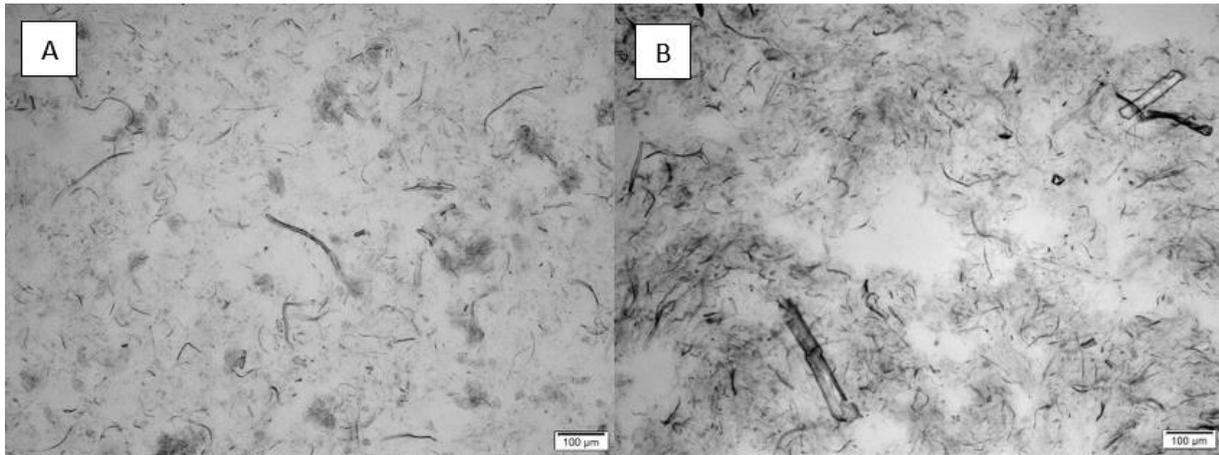


Figura 4.4: (A) Exilva-F, (B) Exilva-P

In Figura 4.5 si hanno le immagini al microscopio ottico del nanocomposito Ex-F 10% El-s40. L'immagine sulla sinistra mostra una buona dispersione di MFC nel nanocomposito; tuttavia è possibile notare che si hanno delle zone in cui sono presenti agglomerati di cellulosa e zone in cui si ha un minor quantitativo di MFC. L'immagine sulla destra evidenzia la presenza di una bolla di aria nel nanocomposito, questo significa che non è possibile rimuovere tutte le bolle presenti nel nanocomposito tramite il degasaggio, dunque si deve fare attenzione durante la fase di miscelazione, la quale non deve essere eccessivamente intensa.

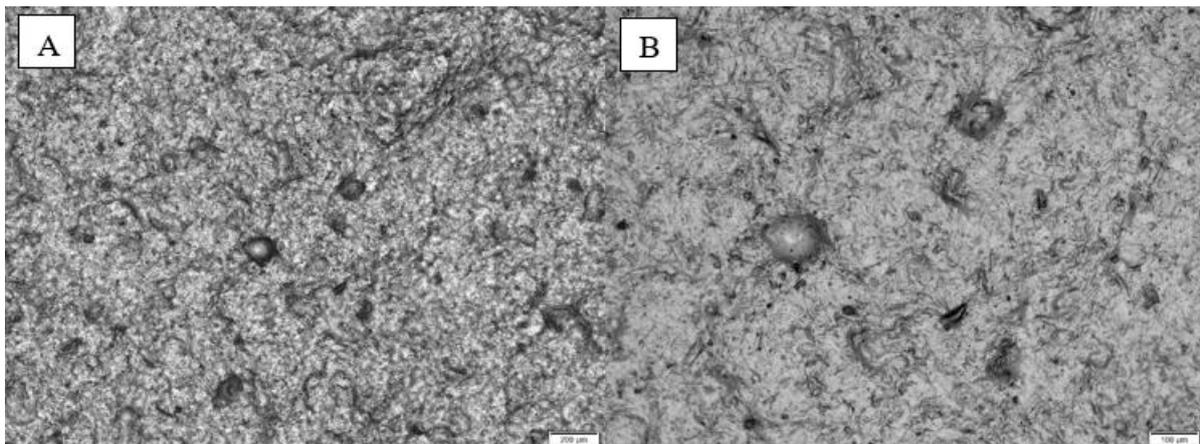


Figura 4.5: Exilva-F 10% El-s40: (A) 200 µm, (B) 100 µm

Una volta affinata la procedura sono stati preparati i film di nanocomposito necessari al DoE. Il nanocomposito, come è possibile notare in Figura 4.6, si presenta come un film opaco e abbastanza trasparente. L'opacità del film potrebbe essere causata dal fenomeno di scattering della luce; tale fenomeno potrebbe essere dovuto all'eterogeneità del film oppure alla rugosità superficiale del composito, causata dalla presenza delle microfibrille di cellulosa.

La dispersione delle MFC nel lattice nel complesso è buona, tuttavia vi sono zone in cui si ha una maggior inclusione di MFC e zone in cui l'inclusione è minore. Il nanocomposito, come visto in precedenza, talvolta può presentare alcune bolle di aria intrappolate nel film; in genere si cerca di allontanarle il più possibile durante la fase di degasaggio, poiché possono presentare un problema per le misure di permeabilità.



Figura 4.6: Film di Ex-F 30% EDMA-C1

Il film solitamente presenta una certa rugosità nel lato esposto all'aria, mentre appare completamente liscio nel lato a contatto con il Petri. In Figura 4.7 è riportata la differenza tra le due superfici nel composito Ex-F 30% EDMA-C1, osservata al microscopio ottico. Nell'immagine sulla sinistra è possibile notare la rugosità della superficie esposta all'aria durante l'asciugatura. In questo caso è possibile distinguere molto bene il reticolo formato dalle MFC. L'immagine sulla destra, invece, rappresenta l'immagine al microscopio della superficie liscia a contatto con il Petri. In tale immagine risulta impossibile riconoscere il reticolo formato dalle microfibrille.

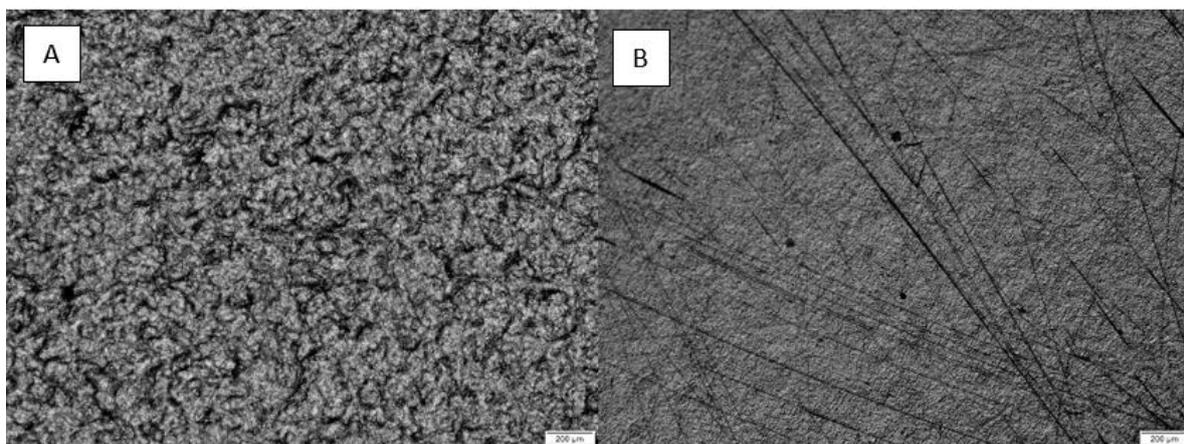


Figura 4.7: Composito Ex-F 30% EDMA-C1: (A) superficie rugosa esposta all'aria, (B) superficie liscia a contatto con il Petri

L'osservazione al microscopio ottico dei film realizzati conferma la presenza di un fitto reticolo di microfibrille di cellulosa e di agglomerati. In Figura 4.8 si hanno le immagini al microscopio ottico dei compositi realizzati per il DoE, non ancora irraggiati.

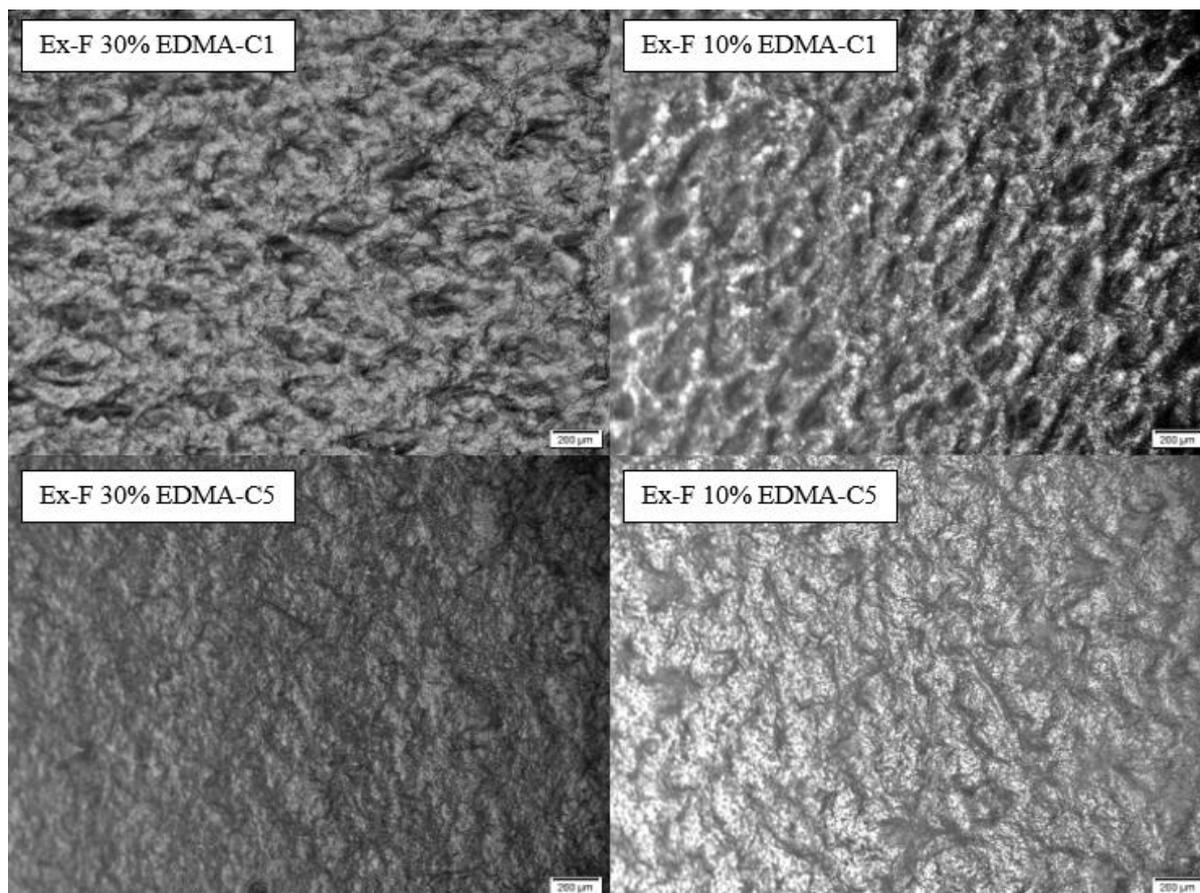


Figura 4.8: Compositi non irraggiati. Nell'etichetta è riportata la composizione del film

Si è osservata la morfologia dei film al microscopio ottico, anche a seguito dell'irraggiamento, per esaminare le possibili differenze riscontrate. In Figura 4.9 sono riportate le immagini acquisite al microscopio ottico per i film Ex-F 30% EDMA-C1 e EX-F 10% EDMA-C1 a seguito dell'irraggiamento; è dunque possibile confrontare tale immagine con la Figura 4.8, riportata precedentemente, in cui si aveva la morfologia dei compositi non irraggiati. Il primo composito è stato irraggiato a 20 [mW/cm²] per 60 minuti e a 60 [mW/cm²] per 20 minuti, il secondo invece a 20 [mW/cm²] per 20 minuti e per 60 [mW/cm²] per 60 minuti. In primo luogo si può osservare che passando da un'intensità di irraggiamento UVA di 20 [mW/cm²] ad una di 60 [mW/cm²], le superfici appaiono caratterizzate da una maggiore rugosità. Inoltre è possibile notare che, il film che contiene il 10% di cellulosa ed irraggiato ad una intensità di 20 [mW/cm²] per 20 minuti, mostra una superficie molto più rugosa rispetto al film che contiene il 30% di cellulosa ed irraggiato alla stessa intensità, ma per un tempo maggiore pari a 60 minuti. Dunque influisce sulla morfologia del film, non solo l'intensità dell'irraggiamento e il tempo di irraggiamento, ma anche la percentuale di cellulosa inserita nel nanocomposito.

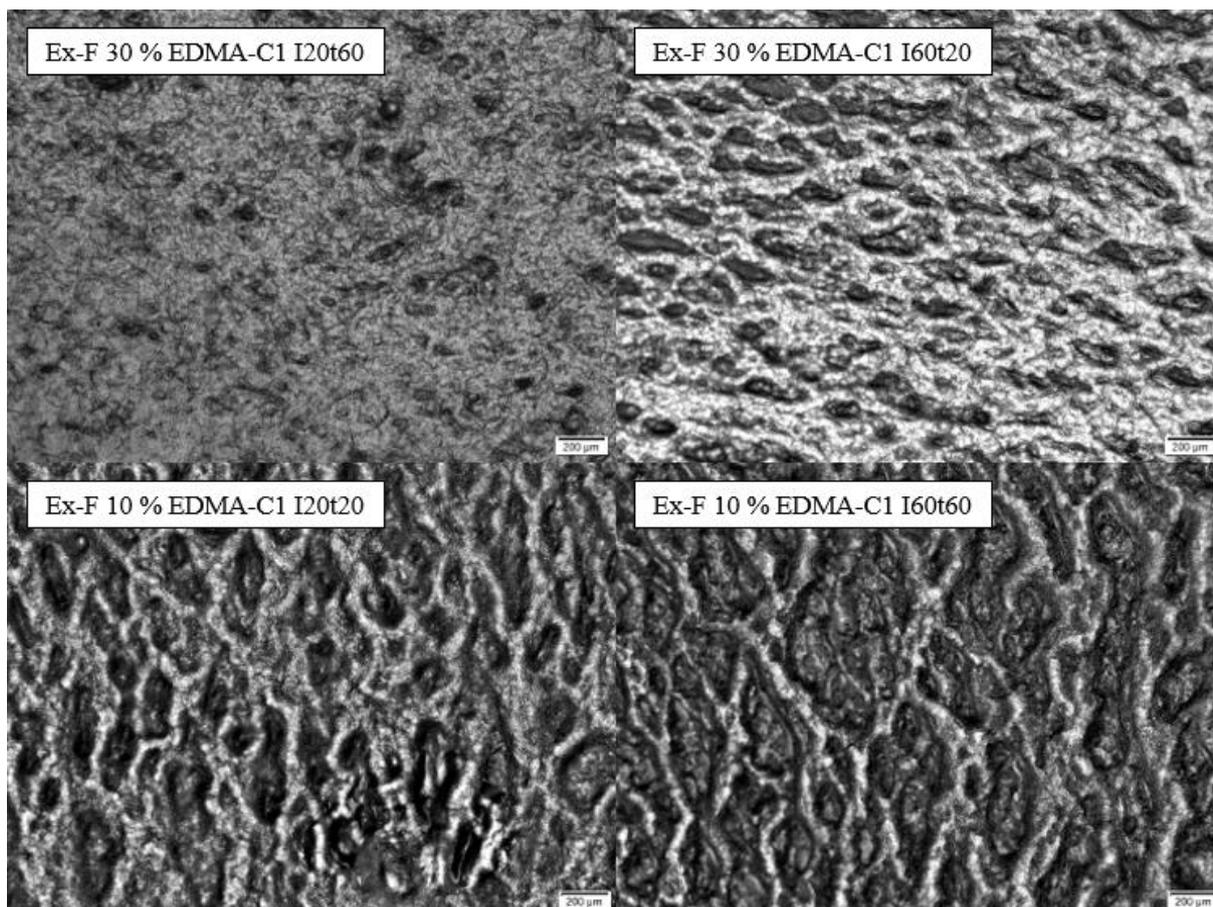


Figura 4.9: Compositi irraggiati. Nell'etichetta è riportata la composizione del film e il tempo e l'intensità di irraggiamento

Si è osservato che il film quando irraggiato tende ad assumere un aspetto ingiallito. In Figura 4.10 vengono posti a confronto un pezzettino di film non irraggiato (I0 t0), uno irraggiato a 60 [mW/cm²] per 20 minuti (I60 t20) e uno irraggiato a 20 [mW/cm²] per 60 minuti (I20 t60). In primo luogo è possibile osservare che i pezzettini di nanocomposito irraggiati appaiono particolarmente ingialliti rispetto al composito non irraggiato. Inoltre è possibile notare anche una differenza tra il composito irraggiato a 60 [mW/cm²] e quello irraggiato a 20 [mW/cm²], infatti il composito irraggiato a 60 [mW/cm²] per 20 minuti appare più ingiallito rispetto a quello irraggiato a 20 [mW/cm²] per 60 minuti. Si può dunque ipotizzare che all'aumentare dell'intensità di irraggiamento il composito assuma una colorazione sempre più gialla.

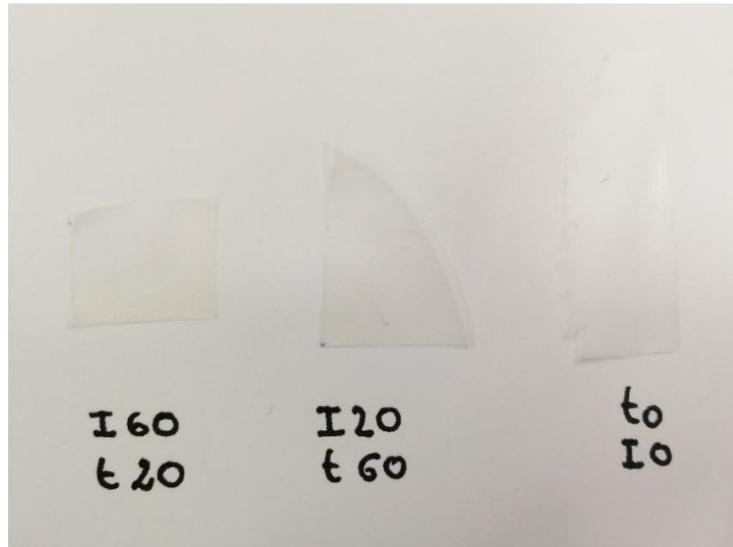


Figura 4.10: Confronto tra un pezzettino di film irraggiato a 60 [mW/cm²] per 20 minuti (I60 t20), uno irraggiato a 20 [mW/cm²] per 60 minuti (I20 t60) e uno non irraggiato (I0 t0)

4.5 Misure preliminari di permeabilità di compositi da lattici commerciali

Inizialmente sono stati effettuati dei test preliminari per verificare se il film prodotti con la procedura messa a punto fossero adatti per le misure di permeabilità (assenza di difetti o microfori) e per avere un riferimento di permeabilità di compositi costituiti da lattice commerciale rinforzati con MFC. Questi film sono costituiti da cellulosa Exilva-F ed Exilva-P e lattice commerciale Elastolan-s40. In Figura 4.11 è raffigurata la curva di permeabilità per il film Ex-P 10% El-s40. Questa curva mostra il periodo di tempo in cui l'ossigeno diffonde attraverso il film; inizialmente il valore di permeabilità misurato aumenta progressivamente, fino ad arrivare all'equilibrio, in cui si ottiene il valore effettivo della permeabilità del film. Osservando questa curva si nota che il valore di permeabilità per il film in questione è pari a circa $2,00E+06$ [cm³·um/(m²·24h)].

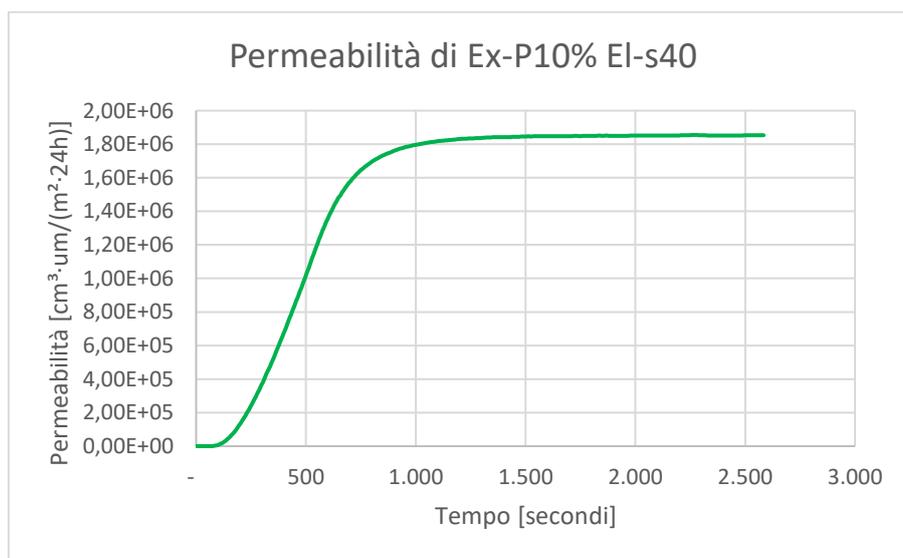


Figura 4.11: Curva sperimentale di permeabilità per il composito Ex-P 10% El-s40

In Figura 4.12 sono rappresentate le curve sperimentali di permeabilità per il film Ex-F 10% El-s40 e Ex-F 30% El-s40. Le due curve mostrano che il film con il 10% di cellulosa presenta un valore di permeabilità pari a quasi $1,6E+06$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{um}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$], mentre il composito con il 30% di cellulosa presenta un valore di permeabilità di un ordine di grandezza inferiore, di circa $6,00E+05$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{um}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$]. Questo conferma che una maggior percentuale di cellulosa migliora le proprietà di barriera di un composito.

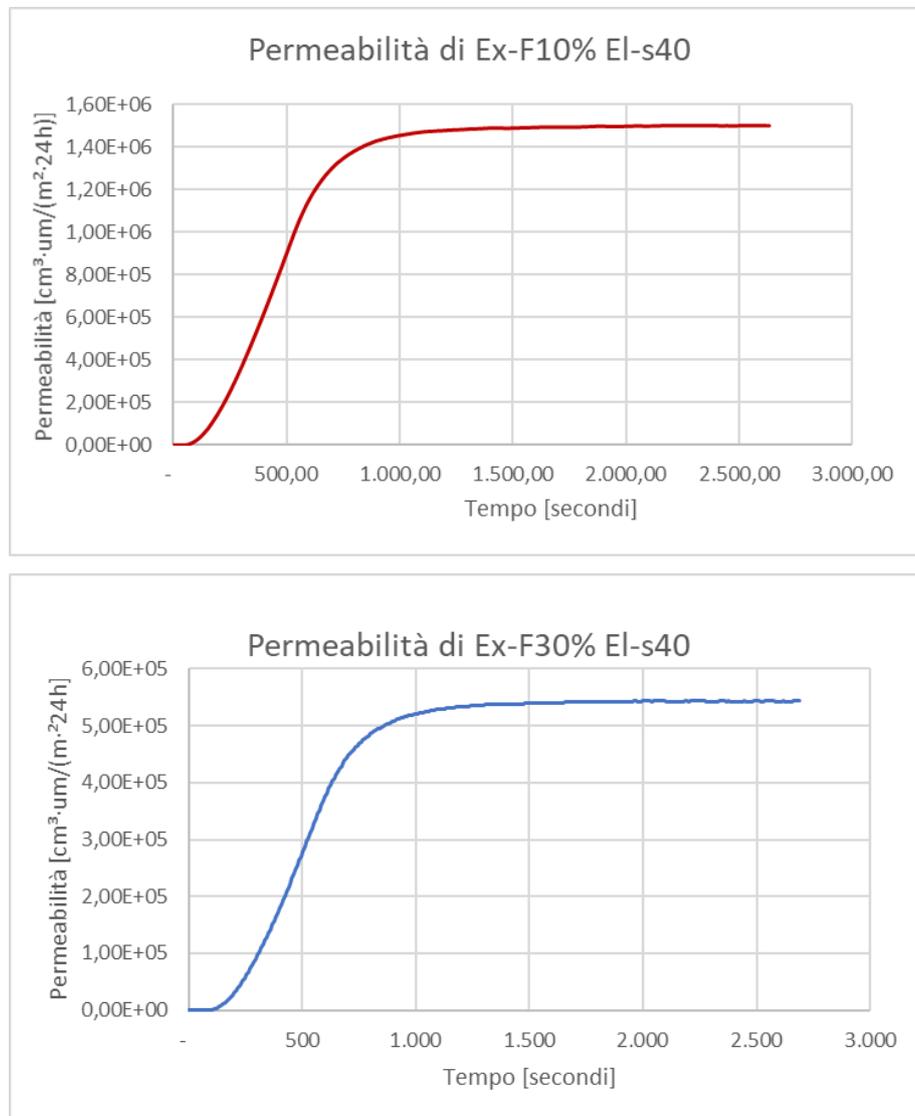


Figura 4.12: Curve sperimentali di permeabilità per Ex-F10% El-s40 (alto) e per Ex-F30% El-s40 (basso)

In Tabella 4.4 sono riassunti i valori di permeabilità e di OTR ottenuti per i film Ex-F10% El-s40, Ex-P10% El-s40, Ex-F 30% El-s40. In questa Tabella si osserva che i due film con Ex-P e Ex-F al 10% presentano valori di permeabilità non molto diversi tra loro, pertanto le due tipologie di cellulosa influiscono allo stesso modo sulla permeabilità del composito, nonostante la diversa morfologia. Osservando ulteriormente i risultati della Tabella, si osserva una differenza consistente tra la permeabilità nei film con il 10% e il 30% di cellulosa; Il composito con il 10% di cellulosa risulta molto più permeabile rispetto al composito con il 30%, dunque questo conferma che, all'aumentare della percentuale di filler cellulosici, si ha un miglioramento delle proprietà di barriera.

Tabella 4.4: Permeabilità di film con lattice commerciale

Cellulosa	Lattice	Permeabilità [cm ³ ·um/(m ² ·24h)]	OTR [cm ³ /(m ² ·24h)]
Ex-F 10%	El-s40	1,49E+06	1,76E+04
Ex-P 10%	El-s40	1,85E+06	1,79E+04
Ex-F 30%	El-s40	5,43E+05	4,35E+03

4.7 Analisi della frazione insolubile

Prima di effettuare le misure sperimentali del contenuto di gel della matrice polimerica per il DoE, è stata calcolata, come riferimento, la frazione insolubile di polimero negli stessi compositi non sottoposti ad irraggiamento. In Tabella 4.5 sono riportati i valori acquisiti per il contenuto di gel in questo caso particolare.

In primo luogo, osservando tali risultati, si nota una grande differenza nel contenuto di gel tra i compositi che presentano il 10% e il 30% di cellulosa; probabilmente nei compositi non irraggiati, una maggiore percentuale di cellulosa è in grado di schermare parzialmente la penetrazione del solvente all'interno del materiale. Inoltre è possibile notare che i compositi che utilizzano il copolimero del tipo EDMA-C1 presentano dei valori maggiori di contenuto di gel.

Tabella 4.5: Contenuto di gel nei compositi non irraggiati

% cellulosa	% cumarina	% gel
30	1	68,6
10	1	25,4
30	5	56,75
10	5	19,19

In Tabella 4.6 è riportata la variabile risposta % di gel ottenuta per il Fractional Factorial Design con frazione ½. Nelle colonne in giallo sono riportati i fattori del design, ovvero la % di cellulosa, la % di cumarina, l'intensità di irraggiamento UVA e il tempo di irraggiamento; ognuno di essi è variato su due livelli. Nella colonna in azzurro invece si ha la variabile risposta del sistema, cioè il contenuto di gel.

Tabella 4.6: Fractional Factorial Design con frazione $\frac{1}{2}$ per la variabile risposta % di gel

RunOrder	% Cellulosa	% Cumarina	Intensità irraggiamentoUVA [mW/cm ²]	Tempo irraggiamento [minuti]	% di gel
1	30	1	20	60	88,89
2	30	1	60	20	94,69
3	10	5	60	20	93,02
4	10	1	20	20	89,23
5	10	5	60	20	91,24
6	30	5	20	20	84,56
7	30	5	60	60	90,01
8	10	5	20	60	89,83
9	10	1	60	60	98,22
10	10	5	20	60	91,08
11	30	5	60	60	89,35
12	10	1	20	20	85,77
13	30	1	60	20	90,76
14	30	1	20	60	89,55
15	10	1	60	60	90,44
16	30	5	20	20	86,73

Per la valutazione di tale proprietà verrà considerata innanzitutto l'analisi della varianza, che fornisce informazioni utili sulla significatività dei parametri e il Pareto Chart of Standardized Effect. Dopodiché verranno considerati il grafico delle interazioni e degli effetti principali per esaminare le interazioni tra due parametri e per valutare la forza relativa degli effetti dei fattori.

L'analisi della varianza ottenuta tramite Minitab per la variabile risposta contenuto di gel, è riportata in Figura 4.13. I risultati di tale analisi evidenziano che solamente il parametro intensità di irraggiamento risulta significativo per la determinazione del contenuto di gel; il p-value di questo fattore risulta infatti pari a 0,012, perciò inferiore al livello di confidenza 0,05. Mentre i fattori % di cellulosa, % di cumarina e tempo di irraggiamento sono tutti non significativi per la variabile risposta considerata. Inoltre è possibile notare che il valore di R-sq è pari 69,72%; tale valore evidenzia che la conformazione del modello ai dati osservati è relativamente buona.

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	7	112,985	16,1407	2,63	0,099
Linear	4	93,817	23,4542	3,82	0,050
% cellulosa	1	12,763	12,7629	2,08	0,187
% cumarina	1	8,595	8,5950	1,40	0,270
irraggiamento	1	64,364	64,3644	10,50	0,012
tempo	1	8,094	8,0943	1,32	0,284
2-Way Interactions	3	19,168	6,3895	1,04	0,425
% cellulosa*% cumarina	1	13,589	13,5890	2,22	0,175
% cellulosa*irraggiamento	1	0,233	0,2328	0,04	0,850
% cellulosa*tempo	1	5,347	5,3466	0,87	0,378
Error	8	49,063	6,1328		
Total	15	162,048			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
2,47646	69,72%	43,23%	0,00%

Figura 4.13: Analisi della varianza per la variabile risposta contenuto di gel

La Pareto Chart of Standardized Effect in Figura 4.14 conduce alle medesime conclusioni ottenute con l'analisi della varianza. Infatti mostra che il solo parametro significativo è l'intensità di irraggiamento UVA, in quanto supera la linea rossa di demarcazione.

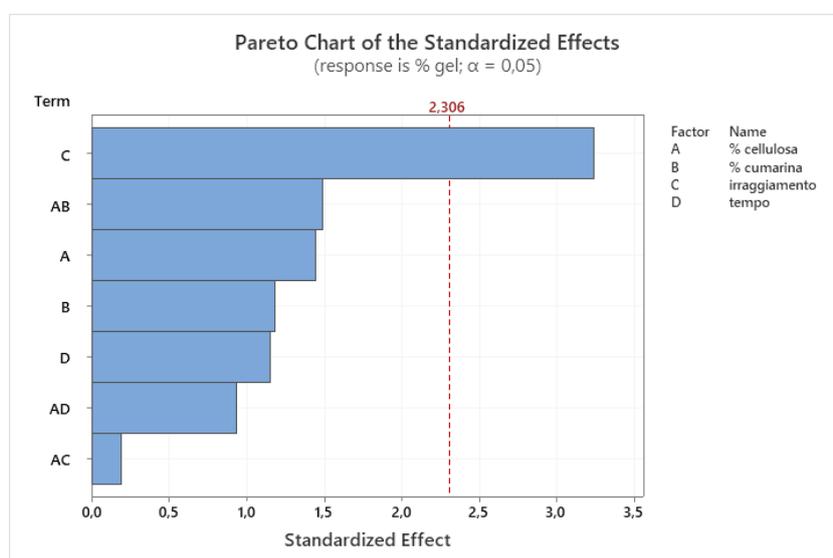


Figura 4.14: Pareto Chart of Standardized Effect per la variabile risposta contenuto di gel

Per valutare la forza relativa degli effetti dei diversi fattori viene utilizzato il grafico degli effetti principali. In tale grafico sono confrontati i valori della variabile risposta in funzione di ciascun livello del fattore. In Figura 4.15 viene riportato il grafico degli effetti principali ottenuto con Minitab per la variabile risposta contenuto di gel. Il grafico evidenzia che l'intensità di irraggiamento UVA è il parametro che influenza maggiormente la variabile risposta contenuto di gel, seguita poi dalla % di cellulosa. Osservando più attentamente le rette si può dedurre che i compositi che presentano una % di cellulosa del 10% e che utilizzano il copolimero EDMA-C1 presentano una più alta frazione insolubile. Infatti una maggior percentuale di cellulosa e di cumarina nel lattice sembrano condurre ad un minor contenuto di gel. Mentre per la % di cellulosa questo è atteso, poiché la cellulosa può schermare la luce UV impedendo la reticolazione, ci si sarebbe aspettati che un quantitativo maggiore di cumarina causasse una frazione di polimero insolubile maggiore, poiché una maggior percentuale di cumarina nel composito porterebbe ad un grado di reticolazione maggiore. Tuttavia, alcune incertezze nel calcolo della frazione di cellulosa inserita nel composito e nella frazione di solidi presente nel lattice, potrebbe causare incertezza nella stima delle composizioni, per cui la composizione del

composito potrebbe non essere stata calcolata precisamente. Inoltre, osservando ulteriormente il grafico, si nota che anche un'intensità di irraggiamento di 60 [mW/cm²] e un tempo di irraggiamento di 60 minuti causano un incremento del contenuto di gel del composito, come atteso.

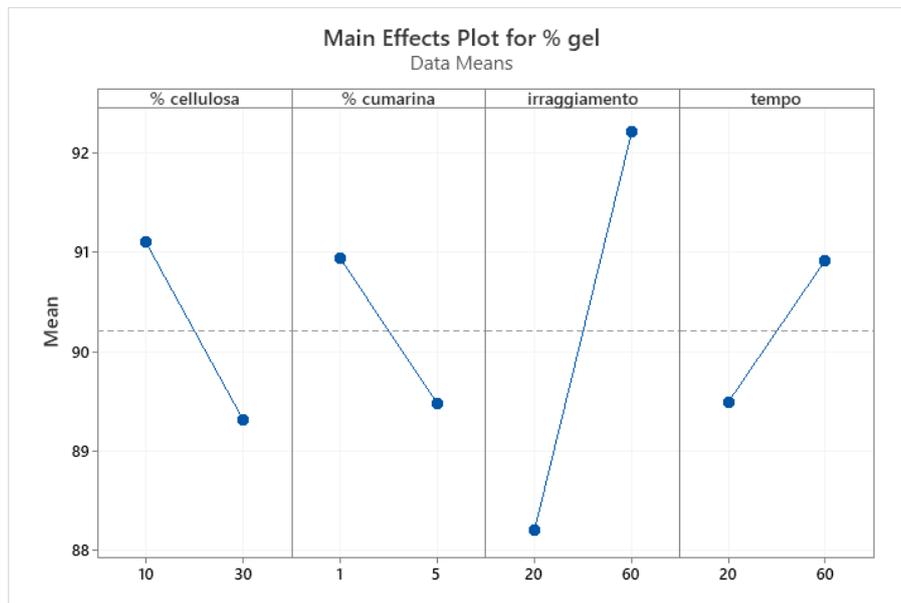


Figura 4.15: Grafico degli effetti principali per la variabile risposta contenuto di gel

Dal momento che ci si aspettava una dipendenza significativa del processo anche dalla variabile tempo di irraggiamento, si è provato a valutare l'interazione tra i parametri intensità di irraggiamento UVA e tempo di irraggiamento. A tal proposito è stato costruito un grafico delle interazioni, illustrato in Figura 4.16.

Tale grafico evidenzia una interazione tra i due fattori, dal momento che le due rette si intersecano. Inoltre il grafico suggerisce che il contenuto di gel raggiunge valori massimi per una intensità di irraggiamento di 60 mW/cm², sia nel caso di un tempo di irraggiamento di 20 minuti, sia per uno di 60 minuti.

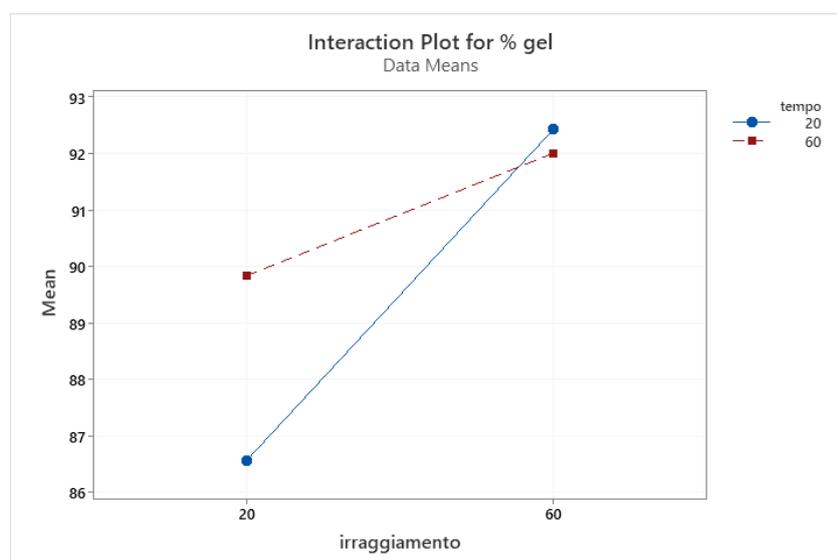


Figura 4.16: Grafico delle interazioni per i parametri intensità di irraggiamento e tempo di irraggiamento

Inoltre si è provato a esaminare i risultati creando due DoE separati: uno per i valori di intensità di irraggiamento pari a 20 [mW/cm²] ed uno per i valori pari a 60 [mW/cm²]; in questo modo viene rimosso il fattore intensità di irraggiamento. L'analisi della varianza di questi due DoE è riportata in Figura 4.17. Nella Figura sulla sinistra si ha l'analisi della varianza per il DoE che considera il tempo di irraggiamento pari a 20 [mW/cm²], mentre sulla destra è riportata l'analisi della varianza per il DoE che considera il tempo di irraggiamento pari a 60 [mW/cm²]. Osservando i risultati ottenuti nei due differenti casi, si può facilmente notare che si è ottenuta la significatività della variabile tempo di irraggiamento solamente per il primo DoE con intensità UVA pari a 20 [mW/cm²]. Precisamente, nel primo caso, il p-value della variabile tempo di irraggiamento presenta un valore pari a 0,039, dunque inferiore al livello di confidenza 0,05; nel secondo caso invece, il p-value di tale fattore è pari a 0,859, dunque maggiore rispetto al livello di confidenza 0,05. Tali risultati potrebbero essere causati dal fatto che, con un'intensità di irraggiamento pari a 60 [mW/cm²], è stata raggiunta la completa reticolazione del composito già dopo il tempo minimo di irraggiamento.

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	3	26,2955	8,7652	3,76	0,117
Linear	3	26,2955	8,7652	3,76	0,117
% cellulosa	1	4,7742	4,7742	2,05	0,226
% cumarina	1	0,1919	0,1919	0,08	0,789
tempo irraggiam.	1	21,3294	21,3294	9,14	0,039
Error	4	9,3340	2,3335		
Total	7	35,6295			

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	3	22,3252	7,4417	0,75	0,577
Linear	3	22,3252	7,4417	0,75	0,577
% cellulosa	1	8,2215	8,2215	0,83	0,414
% cumarina	1	13,7498	13,7498	1,38	0,305
tempo irraggiam.	1	0,3539	0,3539	0,04	0,859
Error	4	39,7287	9,9322		
Total	7	62,0539			

Figura 4.17: Analisi della varianza per il DoE che considera i valori ottenuti per un'intensità di irraggiamento pari a 20 [mW/cm²] (sinistra) e quello che i valori ottenuti per un'intensità di irraggiamento pari a 60 [mW/cm²] (destra)

4.8 Analisi della permeabilità

In questo caso non è stato possibile completare l'intero DoE riportato nel quarto capitolo, poiché le misure di permeabilità del composito Ex-F10% EDMA-C1 hanno evidenziato alcune problematiche. Probabilmente a causa della disomogeneità del film e della presenza di alcuni difetti, il permeometro ha rilevato un flusso di ossigeno troppo elevato; questo nella maggior parte dei casi è indice della presenza di un foro nel film. Inoltre, data la limitata disponibilità del lattice EDMA-C1, non è stato possibile costruire un nuovo film di Ex-F10% EDMA-C1.

Si è dunque pensato, con i dati a disposizione, di creare due DoE separati, andando così ad eliminare la combinazione Ex-F 10% EDMA-C1. Il primo DoE considerato valuta tutte le combinazioni di compositi che contengono il 30% di cellulosa, in questo modo sarà possibile rimuovere il fattore % di cellulosa. Il secondo DoE considerato esamina tutte le combinazioni di compositi che contengono il lattice EDMA-C5, in questo modo sarà possibile rimuovere il fattore % di cumarina. Però purtroppo in questo modo non è possibile valutare l'interazione tra i fattori % di cellulosa e % di cumarina. Inoltre i design frazionari che presentano soltanto 3 fattori, potrebbero presentare problematiche relative al basso numero di prove sperimentali eseguite, anche se possono essere parzialmente superati dalla presenza di una ripetizione. Questi DoE sono dei Fractional Factorial Design con frazione 1/2 e risoluzione III, vale a dire che gli effetti principali sono confusi con le interazioni a due fattori, e le interazioni a due fattori possono essere confuse tra di loro. I design di risoluzione III sono tipicamente utilizzati come design di screening; in questo caso quando i due effetti principali da soli non sono significativi

si considera che anche che la loro interazione non sia significativa. Questo costituisce comunque un limite rispetto al design iniziale di risoluzione IV.

In Tabella 4.7 è riportato il DoE che considera tutte le combinazioni di compositi contenenti il 30% di cellulosa. Il design scelto è un Fractional Factorial Design con frazione $\frac{1}{2}$ costituito da tre fattori che variano su due livelli. I fattori considerati in questo caso specifico sono: % di cellulosa, intensità di irraggiamento UVA, tempo di irraggiamento. Anche in questo caso è stata introdotta una ripetizione, dunque il numero totali di campioni testati è pari ad 8. Nelle colonne in giallo sono riportati i fattori del design, mentre in azzurro si ha la variabile risposta, sia espressa come permeabilità che come OTR.

Tabella 4.7: Fractional Factorial Design per le combinazioni contenenti il 30% di cellulosa, costituito da 3 fattori che variano su due livelli

RunOrder	% cumarina	Intensità irraggiamento UVA [mW/cm ²]	Tempo irraggiamento [minuti]	Permeabilità [cm ³ ·um/(m ² · 24h)]	OTR [cm ³ /(m ² · 24h)]
1	5	60	60	19483	253
2	1	20	60	29562	348
3	5	20	20	18892	236
4	5	20	20	13190	206
5	1	60	20	30687	393
6	5	60	60	14218	203
7	1	20	60	32145	349
8	1	60	20	30165	347

In primo luogo per valutare le proprietà delle misure di permeabilità verrà considerata l'analisi della varianza, in grado di fornire informazioni utili sulla significatività dei fattori; dopodiché verrà esaminato il digramma degli effetti principali. L'analisi della varianza per il DoE presente in Tabella 4.7 è riportata in Figura 4.18. I risultati di tale analisi evidenziano che solamente il parametro % di cumarina è significativo, dal momento che il p-value è molto piccolo, pari a 0,02. Invece i fattori intensità di irraggiamento UVA e tempo di irraggiamento sono entrambi non significativi, poiché il p-value è superiore al livello di confidenza 0,05. Inoltre è possibile osservare che l'R-sq è pari a 92,32%; questo evidenzia che il modello descrive ottimamente i dati.

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	3	403772596	134590865	16,03	0,011
Linear	3	403772596	134590865	16,03	0,011
% cumarina	1	402934446	402934446	47,98	0,002
Intensità di irraggiamento UVA	1	72926	72926	0,01	0,930
Tempo irraggiamento	1	765224	765224	0,09	0,778
Error	4	33589166	8397292		

Figura 4.18: Analisi della varianza del DoE contenente le combinazioni con il 30% di cellulosa

Il digramma degli effetti principali per la variabile risposta permeabilità, ottenuto tramite Minitab, è riportato in Figura 4.19. Il grafico evidenzia che la variabile % di cumarina sostanzialmente è la sola variabile che influenza la permeabilità del film. La retta del fattore % di cumarina mostra che la permeabilità del film diminuisce all'aumentare della % di cumarina nel lattice; dunque le proprietà di barriera del composito aumentano all'aumentare di questo parametro. L'introduzione della cumarina aumenta il quantitativo di gruppi polari nella matrice polimerica, questo probabilmente causa una riduzione della solubilità dei penetranti non polari, come l'ossigeno. Inoltre, la riduzione della permeabilità può essere dovuta ad una possibile diminuzione del volume libero nella matrice polimerica; infatti, la formazione di interazioni deboli tra i gruppi polari del copolimero, ne causa la riduzione. Il gas è in grado di permeare solamente attraverso il volume libero. L'irraggiamento, invece, sembra non avere alcun effetto sulla permeabilità, in quanto le rette dei fattori intensità di irraggiamento e tempo di irraggiamento sono quasi orizzontali. In genere anche la reticolazione può ridurre il volume libero nella matrice polimerica, a causa della formazione di legami chimici; probabilmente la non influenza dell'irraggiamento sulla permeabilità del film può essere dovuto alla relativamente bassa percentuale di cumarina presente nel lattice.

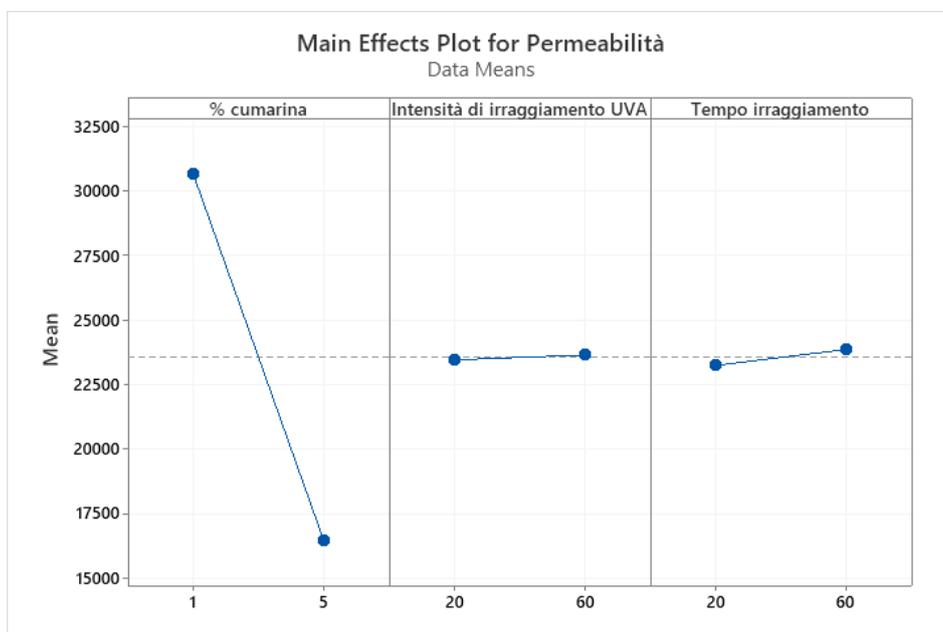


Figura 4.19: Diagramma degli effetti principali del DoE contenente le combinazioni con il 30% di cellulosa

In Tabella 4.8 è riportato il DoE che considera tutte le combinazioni di biocompositi contenenti il lattice EDMA-C5. Il design scelto è un Fractional Factorial Design con frazione $\frac{1}{2}$ costituito da tre fattori che variano su due livelli. I fattori considerati sono: % di cumarina, intensità di irraggiamento e tempo di irraggiamento. È stata introdotta una ripetizione anche in questo caso, pertanto il numero totale di campioni esaminati è pari ad 8. Nelle colonne in giallo, come nei casi precedenti, sono riportati i fattori del design, mentre in azzurro si ha la variabile risposta.

Tabella 4.8: Fractional Factorial Design per le combinazioni contenenti il 5% di cumarina, costituito da 3 fattori che variano su due livelli

RunOrder	% cellulosa	Intensità di irraggiamento UVA [mW/cm ²]	Tempo di irraggiamento [minuti]	Permeabilità [cm ³ ·um/(m ² ·24h)]	OTR [cm ³ /(m ² ·24h)]
1	10	60	20	1193123	17808
2	30	20	20	18892	236
3	30	20	20	13190	206
4	10	60	20	796042	11811
5	30	60	60	14218	203
6	10	20	60	1243785	17768
7	10	20	60	881792	12079
8	30	60	60	19483	253

L'analisi della varianza per il DoE presente in Tabella 4.8 è riportata in Figura 4.20. I risultati di questa analisi mostrano che soltanto il parametro % di cellulosa è significativo, poiché il p-value è pari 0,002, dunque inferiore al livello di confidenza 0,05. Invece, anche in questo caso, i fattori intensità di irraggiamento e tempo di irraggiamento sono non significativi. Inoltre l'R-sq, pari a 95,51%, indica che il modello descrive ottimamente i dati.

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	3	1,93775E+12	6,45915E+11	17,12	0,010
Linear	3	1,93775E+12	6,45915E+11	17,12	0,010
% cellulosa	1	1,92959E+12	1,92959E+12	51,15	0,002
Intensità di irraggiamento UVA	1	8114934106	8114934106	0,22	0,667
Tempo di irraggiamento	1	40639620	40639620	0,00	0,975
Error	4	1,50902E+11	37725500705		
Total	7	2,08865E+12			

Figura 4.20: Analisi della varianza del DoE contenente le combinazioni con il 30% di cellulosa

Il diagramma degli effetti principali per la variabile risposta permeabilità, ottenuto tramite Minitab, è riportato in Figura 4.21. Il grafico mostra che la variabile % di cellulosa è l'unica che influenza la permeabilità del film. La retta % di cellulosa mostra che la permeabilità del film diminuisce all'aumentare della % di cellulosa nel lattice; dunque le proprietà di barriera del composito aumentano all'aumentare di questo parametro. Pertanto questi risultati confermano la capacità dei filler celluloseici di migliorare la tortuosità del sistema.

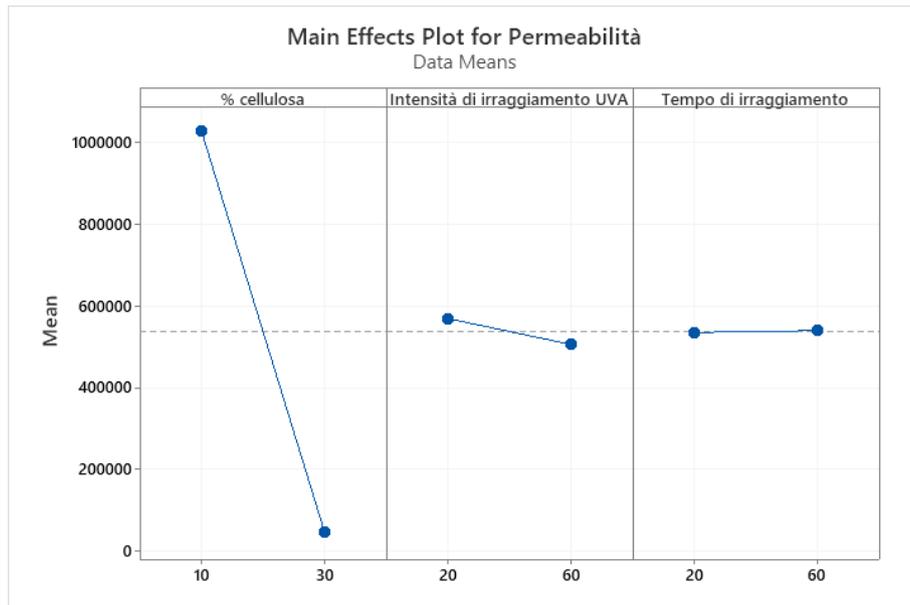


Figura 4.21: Fractional Factorial Design per le combinazioni contenenti il 30% di cellulosa, costituito da 3 fattori che variano su due livelli

Infine, confrontando i valori di permeabilità dei compositi a base di eugenolo con quelli a base di lattice commerciale, si osserva che i compositi con il 10% di cellulosa presentano valori di permeabilità dello stesso ordine di grandezza nei due casi; invece il composito con lattice commerciale contenente il 30% di cellulosa ha una permeabilità di un ordine di grandezza maggiore rispetto al valore determinato per il composito a base di eugenolo. Pertanto il composito a base di lattice naturale rinforzato con il 30% di cellulosa presenta proprietà di barriera all'ossigeno migliori.

5. Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi era studiare, tramite la tecnica statistica del Design of Experiments (DoE), le proprietà di materiali compositi formati da una matrice polimerica rinforzata con filler cellulosici. In particolare, nella sezione sperimentale si sono analizzate le proprietà di barriera all'ossigeno e la frazione insolubile (contenuto di gel) di un composito costituito da un lattice di origine naturale in cui sono state inserite microfibrille di cellulosa MFC, reticolato attraverso un processo fotoindotto reversibile.

Inizialmente sono stati individuati alcuni studi di letteratura in cui è stato utilizzato il DoE per lo sviluppo di materiali cellulosici e di fotopolimeri, evidenziando l'utilità di questa tecnica e l'utilizzo per numerosi scopi, come investigare le proprietà dei filler cellulosici o confrontare le potenzialità di differenti tipologie di fibre, oppure ottimizzare il processo di produzione di un composito o di estrazione di una fibra. Dopodiché è stata replicata l'analisi effettuata in alcuni studi, per verificare l'impostazione della tecnica statistica, per studiarne la replicabilità e per investigare le possibili problematiche. Si sono dunque scelti tre esempi di letteratura ed è stata effettuata la replica dell'analisi dei DoE presentati in essi tramite l'utilizzo del software statistico Minitab. Con questa operazione si è osservato che la replica di DoE di letteratura è avvenuta con successo, tuttavia in alcuni casi si sono notate lievi differenze nell'analisi e nei grafici, benché i risultati conducessero alle medesime conclusioni. Queste differenze potrebbero essere causate dall'utilizzo di differenti software statistici, che processano i dati in modo differente. Inoltre, in uno degli studi considerati, i dati delle prove sperimentali sono stati riportati in un istogramma; pertanto i dati per la replica ricavati da tale grafico erano sicuramente poco precisi e potrebbero aver causato leggere differenze nell'analisi dei risultati. In aggiunta, in uno degli studi considerati, si è rilevato che la struttura del DoE era stata riportata erroneamente e dunque i risultati della variabile risposta erano stato attribuiti a combinazioni erranee dei fattori. Si è dunque tentato di risolvere tali problemi in modo logico e, facendo riferimento ad altri dati presenti nel testo, è stato possibile costruire il DoE corretto ed ottenere risultati dell'analisi compatibili con quelli riportati nell'esempio di letteratura.

Si è poi proseguito con la parte sperimentale del lavoro, in cui si è voluto studiare le proprietà di barriera all'ossigeno e la frazione insolubile di un composito biobased costituito da un lattice a base di eugenolo rinforzato con microfibrille di cellulosa (MFC), tramite l'applicazione della tecnica statistica del DoE. Per la realizzazione dei film sono state utilizzate delle MFC commerciali e un copolimero costituito da etossi-diidrogenil-metacrilato (EDMA) e cumarina metacrilata. I campioni sono stati sottoposti ad irraggiamento con lampada UV per indurre il processo di foto-dimerizzazione della cumarina. Il design scelto è un Fractional Factorial Design con frazione $\frac{1}{2}$, costituito da 4 fattori che variano su due livelli. I fattori considerati sono: % di cellulosa, % di cumarina, intensità di irraggiamento UVA e tempo di irraggiamento.

L'analisi del contenuto di gel evidenzia la significatività del fattore intensità di irraggiamento, dal momento che il p-value risulta inferiore al livello di confidenza 0,05. Inoltre, tramite il grafico delle interazioni è stato possibile dimostrare l'interazione tra i parametri intensità di irraggiamento UVA e tempo di irraggiamento. Per valutare la forza relativa degli effetti dei diversi fattori viene utilizzato il grafico degli effetti principali. Questo grafico ha evidenziato che all'aumentare della percentuale di cellulosa e di cumarina nel lattice si ha una diminuzione della frazione insolubile di polimero. Ci si aspettava invece che un quantitativo maggiore di cumarina, risultando in una maggiore densità di reticolazione, avrebbe causato una frazione di polimero insolubile maggiore.

Inoltre, ci si aspettava la significatività anche dalla variabile tempo di irraggiamento; pertanto si è provato a creare due DoE separati: uno per i valori di intensità di irraggiamento pari a 20 [mW/cm²] ed uno per i valori pari a 60 [mW/cm²]; in questo modo è stato rimosso il fattore intensità di irraggiamento. Dall'analisi di tali DoE si è ottenuta la significatività della variabile tempo di irraggiamento solamente per il primo DoE con intensità UVA pari a 20 [mW/cm²]. Questi risultati potrebbero essere dovuti al fatto che con un'intensità di irraggiamento pari a 60 [mW/cm²] è stata raggiunta la reticolazione completa già dopo il tempo minimo di irraggiamento. In aggiunta è stata anche esaminata la frazione insolubile di polimero ottenuta per i medesimi compositi, ma non sottoposti ad irraggiamento. In questo modo si è potuto notare che all'aumentare della percentuale di cellulosa nel composito si ha un aumento della frazione insolubile di polimero; probabilmente nei compositi non irraggiati, una maggiore percentuale di cellulosa è in grado di schermare parzialmente la penetrazione del solvente all'interno del materiale. Inoltre si è osservato che i compositi che utilizzano il copolimero del tipo EDMA-C1, come per i compositi irraggiati, presentano una maggiore frazione insolubile di polimero.

Alla luce di quanto osservato, potrebbe essere interessante valutare la frazione insolubile di polimero in compositi irraggiati con intensità di irraggiamento UVA inferiore a 60 [mW/cm²], poiché con questa intensità probabilmente era stato raggiunto il massimo grado di reticolazione già per il tempo di irraggiamento minore. A tal proposito si potrebbe valutare con un DoE la significatività dei parametri tempo di irraggiamento e intensità di irraggiamento, considerando dei livelli inferiori per entrambi i parametri.

Per le misure di permeabilità non è stato possibile completare l'intero DoE, poiché, a causa della probabile presenza di alcuni difetti, il composito Ex-F 10% EDMA-C1 ha evidenziato alcune problematiche. Il permeometro ha infatti rilevato un flusso di ossigeno troppo elevato, nella maggior parte dei casi, indice della presenza di un foro nel film. Inoltre, data la limitata disponibilità del lattice EDMA-C1, non è stato possibile costruire un nuovo film di Ex-F10% EDMA-C1. Con i dati a disposizione, si è dunque pensato di costruire due DoE separati, andando così ad eliminare la combinazione Ex-F 10% EDMA-C1. Il primo DoE considerato valuta tutte le combinazioni di compositi che contengono il 30% di cellulosa, in questo modo sarà possibile rimuovere il fattore % di cellulosa. Il secondo DoE considerato esamina tutte le combinazioni di compositi che contengono il lattice EDMA-C5, in questo modo sarà possibile rimuovere il fattore % di cumarina. In entrambi i casi il design scelto è un Fractional Factorial Design con frazione $\frac{1}{2}$ costituito da tre fattori che variano su due livelli. Questi DoE presentano alcuni limiti legati al fatto che un design frazionario costituito solamente da tre fattori, potrebbe presentare problematiche relative al basso numero di prove sperimentali eseguite; inoltre in design di questo tipo, di risoluzione III, le interazioni degli effetti principali sono confuse con un effetto principale e questo può rappresentare un limite in un design di screening.

Nel primo DoE considerato, contenente le sole combinazioni con il 30% di cellulosa, l'analisi della varianza ha evidenziato la significatività del solo parametro % di cumarina. Inoltre, tramite il diagramma degli effetti principali, si è osservato che all'aumentare della percentuale di cumarina nel composito le proprietà di barriera del film aumentano. Infatti, l'aggiunta della cumarina al lattice aumenta il quantitativo di gruppi polari nella matrice polimerica, questo probabilmente causa una riduzione della solubilità dell'ossigeno. Inoltre, la riduzione della permeabilità può essere dovuta ad una possibile diminuzione del volume libero nella matrice polimerica, causata dalla formazione di interazioni deboli tra i gruppi polari del copolimero. In genere anche la reticolazione può ridurre il volume libero nella matrice polimerica, a causa della formazione di legami chimici. Presumibilmente, l'irraggiamento non influisce sulla permeabilità del film poiché si ha bassa percentuale di cumarina presente nel lattice.

Nel secondo DoE considerato, contenente le sole combinazioni con il lattice EDMA-C5, l'analisi della varianza ha evidenziato la significatività del solo parametro % di cellulosa. Inoltre, tramite il diagramma degli effetti principali, si è osservato che all'aumentare della percentuale di cellulosa nel composito le proprietà di barriera del film aumentano. Dunque viene confermata la capacità dei filler celluloseici di migliorare la tortuosità del sistema.

Per quanto riguarda le misure di permeabilità sarebbe interessante ampliare i DoE di risoluzione III, in modo tale ottenere designs con una risoluzione più elevata per rimuovere gli effetti degli alias ed eliminare la confusione dei fattori con le interazioni. Inoltre con un DoE più ampio sarebbe possibile valutare l'interazione tra i parametri % di cellulosa e % di cumarina, osservando così anche quale dei due parametri influisce maggiormente sulle misure di permeabilità. Non è stato possibile realizzare un DoE di dimensioni maggiori per problemi relativi alla fabbricazione del campione; infatti la realizzazione di questi compositi per le misure di permeabilità non è semplice poiché è richiesta una superficie utile relativamente grande, ed è molto difficile ottenere campioni senza difetti con percentuali basse di cellulosa. Con un DoE più ampio sarebbe interessante confrontare le misure di permeabilità di compositi irraggiati e non irraggiati. Inoltre sarebbe utile valutare la permeabilità di compositi contenenti una maggiore percentuale di cellulosa e un maggior quantitativo di cumarina nel copolimero, per verificare la correttezza delle osservazioni effettuate. In questo modo si potrebbe anche osservare se un maggior quantitativo di cumarina nella matrice polimerica, aumentando la densità di reticolazione del composito, porti ad un miglioramento significativo delle proprietà di barriera a seguito dell'irraggiamento.

Bibliografia

- [1] J. Hopewell, R. Dvorak, e E. Kosior, «Plastics recycling: challenges and opportunities», *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 364, n. 1526, pagg. 2115–2126, lug. 2009, doi: 10.1098/rstb.2008.0311.
- [2] «Plastics - the Facts 2020 • Plastics Europe», *Plastics Europe*. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020/> (consultato nov. 08, 2021).
- [3] W.-Q. Chen, L. Ciacci, N.-N. Sun, e T. Yoshioka, «Sustainable cycles and management of plastics: A brief review of RCR publications in 2019 and early 2020», *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 159, pag. 104822, ago. 2020, doi: 10.1016/j.resconrec.2020.104822.
- [4] A. Pellis, M. Malinconico, A. Guarneri, e L. Gardossi, «Renewable polymers and plastics: Performance beyond the green», *New Biotechnol.*, vol. 60, pagg. 146–158, gen. 2021, doi: 10.1016/j.nbt.2020.10.003.
- [5] M. Weiss *et al.*, «A Review of the Environmental Impacts of Biobased Materials», *J. Ind. Ecol.*, vol. 16, n. s1, pagg. S169–S181, 2012, doi: 10.1111/j.1530-9290.2012.00468.x.
- [6] A. Vinod, M. R. Sanjay, S. Suchart, e P. Jyotishkumar, «Renewable and sustainable biobased materials: An assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites», *J. Clean. Prod.*, vol. 258, pag. 120978, giu. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120978.
- [7] K. G. Satyanarayana, G. G. C. Arizaga, e F. Wypych, «Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, n. 9, pagg. 982–1021, set. 2009, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002.
- [8] L. Fertier *et al.*, «The use of renewable feedstock in UV-curable materials – A new age for polymers and green chemistry», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, n. 6, pagg. 932–962, giu. 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.12.002.
- [9] C. Noè, M. Hakkarainen, e M. Sangermano, «Cationic UV-Curing of Epoxidized Biobased Resins», *Polymers*, vol. 13, n. 1, pag. 89, dic. 2020, doi: 10.3390/polym13010089.
- [10] V. S. D. Voet, J. Guit, e K. Loos, «Sustainable Photopolymers in 3D Printing: A Review on Biobased, Biodegradable, and Recyclable Alternatives», *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 42, n. 3, pag. 2000475, feb. 2021, doi: 10.1002/marc.202000475.
- [11] S. Molina-Gutiérrez *et al.*, «Photoinduced Polymerization of Eugenol-Derived Methacrylates», *Molecules*, vol. 25, n. 15, Art. n. 15, gen. 2020, doi: 10.3390/molecules25153444.
- [12] M.-A. Berthet, H. Angellier-Coussy, V. Guillard, e N. Gontard, «Vegetal fiber-based biocomposites: Which stakes for food packaging applications?», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, n. 2, 2016, doi: 10.1002/app.42528.
- [13] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, e J. Bras, «Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review», *Carbohydr. Polym.*, vol. 90, n. 2, pagg. 735–764, ott. 2012, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.05.026.
- [14] F. V. Ferreira *et al.*, «How do cellulose nanocrystals affect the overall properties of biodegradable polymer nanocomposites: A comprehensive review», *Eur. Polym. J.*, vol. 108, pagg. 274–285, nov. 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.08.045.

- [15] S. P. Bangar e W. S. Whiteside, «Nano-cellulose reinforced starch bio composite films-A review on green composites», *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 185, pagg. 849–860, ago. 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.017.
- [16] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, e J. Youngblood, «Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, n. 7, pag. 3941, 2011, doi: 10.1039/c0cs00108b.
- [17] A. Dufresne, «Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites», *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 29, pagg. 1–8, mag. 2017, doi: 10.1016/j.cocis.2017.01.004.
- [18] W. Gindl e J. Keckes, «All-cellulose nanocomposite», *Polymer*, vol. 46, n. 23, pagg. 10221–10225, nov. 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.08.040.
- [19] S. Shankar e J.-W. Rhim, «Preparation of nanocellulose from micro-crystalline cellulose: The effect on the performance and properties of agar-based composite films», *Carbohydr. Polym.*, vol. 135, pagg. 18–26, gen. 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.08.082.
- [20] A. A. B. Omran *et al.*, «Micro- and Nanocellulose in Polymer Composite Materials: A Review», *Polymers*, vol. 13, n. 2, pag. 231, gen. 2021, doi: 10.3390/polym13020231.
- [21] M. Pääkkö *et al.*, «Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels», *Biomacromolecules*, vol. 8, n. 6, pagg. 1934–1941, giu. 2007, doi: 10.1021/bm061215p.
- [22] T. Taipale, M. Österberg, A. Nykänen, J. Ruokolainen, e J. Laine, «Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength», *Cellulose*, vol. 17, n. 5, pagg. 1005–1020, ott. 2010, doi: 10.1007/s10570-010-9431-9.
- [23] A. Isogai, T. Saito, e H. Fukuzumi, «TEMPO-oxidized cellulose nanofibers», *Nanoscale*, vol. 3, n. 1, pagg. 71–85, 2011, doi: 10.1039/C0NR00583E.
- [24] H. Kargarzadeh *et al.*, «Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites», *Prog. Polym. Sci.*, vol. 87, pagg. 197–227, dic. 2018, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.07.008.
- [25] G. Rodionova, M. Lenes, Ø. Eriksen, e Ø. Gregersen, «Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications», *Cellulose*, vol. 18, n. 1, pagg. 127–134, feb. 2011, doi: 10.1007/s10570-010-9474-y.
- [26] S. S. Nair, J. Zhu, Y. Deng, e A. J. Ragauskas, «High performance green barriers based on nanocellulose», *Sustain. Chem. Process.*, vol. 2, n. 1, pag. 23, dic. 2014, doi: 10.1186/s40508-014-0023-0.
- [27] A. Ferrer, L. Pal, e M. Hubbe, «Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies», *Ind. Crops Prod.*, vol. 95, pagg. 574–582, gen. 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.11.012.
- [28] S. Saedi, C. V. Garcia, J. T. Kim, e G. H. Shin, «Physical and chemical modifications of cellulose fibers for food packaging applications», *Cellulose*, vol. 28, n. 14, pagg. 8877–8897, set. 2021, doi: 10.1007/s10570-021-04086-0.
- [29] R. Morales-Cerrada, S. Molina-Gutierrez, P. Lacroix-Desmazes, e S. Caillol, «Eugenol, a Promising Building Block for Biobased Polymers with Cutting-Edge Properties», *Biomacromolecules*, vol. 22, n. 9, pagg. 3625–3648, set. 2021, doi: 10.1021/acs.biomac.1c00837.

- [30] S. Molina-Gutiérrez, V. Ladmiral, R. Bongiovanni, S. Caillol, e P. Lacroix-Desmazes, «Emulsion Polymerization of Dihydroeugenol-, Eugenol-, and Isoeugenol-Derived Methacrylates», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, n. 46, pagg. 21155–21164, nov. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b02338.
- [31] S. Molina-Gutiérrez, A. Manseri, V. Ladmiral, R. Bongiovanni, S. Caillol, e P. Lacroix-Desmazes, «Eugenol: A Promising Building Block for Synthesis of Radically Polymerizable Monomers», *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 220, n. 14, pag. 1900179, 2019, doi: 10.1002/macp.201900179.
- [32] J. Antony, 2014, *Design of Experiments for Engineers and Scientists*, Second Edition, Elsevier Ltd, Edinburgh, Scotland, UK, Chap. 1-2-4.
- [33] D. C. Montgomery, 2009, *Introduction to Statistical Quality Control*, Sixth Edition, John Wiley & Sons. Inc, Jefferson City, USA, Chap. 3-4-13.
- [34] D. C. Montgomery, 2013, *Design and analysis of experiments*, Eighth Edition. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc, Arizona, USA, Chap. 2-3-5-6-8.
- [35] M. A. Ramos, 2005, *Design of Experiments with MINITAB*, ASQ Quality Press, Milwaukee, Wisconsin, Chap. 4.
- [36] L. Manzato, M. L. Takeno, W. A. G. Pessoa-Junior, L. A. M. Mariuba, e J. Simonsen, «Optimization of Cellulose Extraction from Jute Fiber by Box-behnken Design», *Fibers Polym.*, vol. 19, n. 2, pagg. 289–296, feb. 2018, doi: 10.1007/s12221-018-1123-8.
- [37] M. Ferro, A. Mannu, W. Panzeri, C. H. J. Theeuwes, e A. Mele, «An Integrated Approach to Optimizing Cellulose Mercerization», *Polymers*, vol. 12, n. 7, pag. 1559, lug. 2020, doi: 10.3390/polym12071559.
- [38] C. N. Ludvik, G. M. Glenn, A. P. Klamczynski, e D. F. Wood, «Cellulose Fiber/Bentonite Clay/Biodegradable Thermoplastic Composites», *J. Polym. Environ.*, vol. 15, n. 4, pagg. 251–257, ott. 2007, doi: 10.1007/s10924-007-0072-5.
- [39] F. Beigmohammadi, Z. M. Barzoki, e M. Shabanian, «Rye Flour and Cellulose Reinforced Starch Biocomposite: A Green Approach to Improve Water Vapor Permeability and Mechanical Properties», *Starch - Stärke*, vol. 72, n. 5–6, pag. 1900169, mag. 2020, doi: 10.1002/star.201900169.
- [40] E. K. Viljanen, L. V. J. Lassila, M. Skrifvars, e P. K. Vallittu, «Degree of conversion and flexural properties of a dendrimer/methyl methacrylate copolymer: design of experiments and statistical screening», *Dent. Mater.*, vol. 21, n. 2, pagg. 172–177, feb. 2005, doi: 10.1016/j.dental.2003.12.005.
- [41] F. I. Romli, A. N. Alias, A. S. M. Rafie, e D. L. A. A. Majid, «Factorial Study on the Tensile Strength of a Coir Fiber-Reinforced Epoxy Composite», *AASRI Procedia*, vol. 3, pagg. 242–247, 2012, doi: 10.1016/j.aasri.2012.11.040.
- [42] «Factorial and fractional factorial designs». <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/factorial-and-screening-designs/factorial-and-fractional-factorial-designs/> (consultato ott. 29, 2021).
- [43] K. Krishnaian e P. Shahabudeen, 2012, *Applied design of experiments and taguchi methods*, PHI Learning Private Limited, New Delhi, Chap. 1-2-10.
- [44] «What is ANOVA?» <https://support.minitab.com/en-us/minitab/19/help-and-how-to/statistical-modeling/anova/supporting-topics/basics/what-is-anova/> (consultato ago. 13, 2021).

- [45] «What is a hypothesis test?» <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/statistics/basic-statistics/supporting-topics/basics/what-is-a-hypothesis-test/> (consultato nov. 13, 2021).
- [46] «Analysis of variance table for Analyze Variability». <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/factorial/analyze-variability/interpret-the-results/all-statistics-and-graphs/analysis-of-variance-table/#p-value-model> (consultato nov. 02, 2021).
- [47] «Interpret the key results for One-Way ANOVA». <https://support.minitab.com/en-us/minitab-express/1/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/how-to/one-way-anova/interpret-the-results/key-results/> (consultato ago. 13, 2021).
- [48] «Interpret the key results for Interaction Plot». <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/anova/how-to/interaction-plot/interpret-the-results/key-results/> (consultato nov. 04, 2021).
- [49] «Overview for Cube Plot». <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/using-fitted-models/how-to/cube-plot/before-you-start/overview/> (consultato nov. 04, 2021).
- [50] E. Sato, S. Nagai, e A. Matsumoto, «Reversible thickness control of polymer thin films containing photoreactive coumarin derivative units», *Prog. Org. Coat.*, vol. 76, n. 12, pagg. 1747–1751, dic. 2013, doi: 10.1016/j.porgcoat.2013.05.010.
- [51] «What is the difference between a population and a sample?» <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/statistics/basic-statistics/supporting-topics/data-concepts/how-are-population-and-sample-different/> (consultato nov. 14, 2021).
- [52] «What is the standard deviation?» <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/statistics/basic-statistics/supporting-topics/data-concepts/what-is-the-standard-deviation/> (consultato nov. 14, 2021).
- [53] «What is the normal distribution?» <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/statistics/basic-statistics/supporting-topics/normality/what-is-the-normal-distribution/> (consultato nov. 14, 2021).
- [54] «t-distribution». <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/probability-distributions-and-random-data/supporting-topics/distributions/t-distribution/> (consultato nov. 18, 2021).
- [55] «F-distribution». <https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/probability-distributions-and-random-data/supporting-topics/distributions/f-distribution/> (consultato nov. 15, 2021).

Indice delle figure

Figura 1.1: Struttura elementare della cellulosa. Figura tratta da [12] con modifiche	3
Figura 1.2: Struttura chimica dell'eugenolo. Figura tratta da [29] con modifiche	5
Figura 1.3: Struttura chimica di eugenolo, idro-eugenolo e etossi-didrogenil-metacrilato (EDMA). Figura tratta da [31] con modifiche	6
Figura 1.4: Modello generale di un processo o sistema.....	7
Figura 2.1: Analisi della varianza ottenuta tramite un software statistico	16
Figura 2.2: Normal probability plot.....	17
Figura 2.3: Versus Fits plot	18
Figura 2.4: Versus order plot	18
Figura 2.5: Main effect plot	19
Figura 2.6: Interaction Plot	20
Figura 2.7: Response Surface	21
Figura 2.8: Pareto Chart of Standardized Effect	21
Figura 2.9: Cube Plot.....	22
Figura 3.1: Grafico rappresentativo dei punti del design.....	24
Figura 3.2: Analisi della varianza per il grado di conversione ottenuta tramite Minitab	25
Figura 3.3: Contour plot per il grado di conversione costruite con Modde 5.0 (sinistra, riprodotto con il permesso da [40]) e Minitab (destra)	25
Figura 3.4: Analisi della varianza per la resistenza a flessione ottenuta tramite Minitab.....	26
Figura 3.5: Contour plot per la resistenza a flessione costruite con Modde 5.0 (sinistra, riprodotto con il permesso da [40]) e con Minitab (destra).....	26
Figura 3.6: Analisi della varianza per il modulo flessionale ottenuta tramite Minitab.....	27
Figura 3.7: Contour plot per il modulo flessionale costruite con Modde 5.0 (sinistra, riprodotto con il permesso da [40]) e con Minitab (destra).....	27
Figura 3.8: Analisi della varianza ottenuta tramite Minitab (sinistra) e ottenuta tramite Statgraphics Centurion (destra, tratta da [37])	30
Figura 3.9: Pareto chart of Standardized Effect ottenuto tramite Minitab (sinistra) e ottenuto tramite Statgraphics Centurion (destra, tratta da [37])	31
Figura 3.10: Diagramma degli effetti principali ottenuti tramite Minitab (sinistra) e tramite Statgraphics Centurion (destra, tratta da [37])	31
Figura 3.11: Superfici di risposta ottenute tramite Minitab per temperature di 70°C e 80°C e un tempo di reazione di 24 h (notare che le scale dei due grafici in alto sono differenti)	32
Figura 3.12: Superfici di risposta ottenute con Statgraphics Centurion per temperature di 70°C e 80°C e un tempo di reazione di 24 h, tratta da [37].....	33

Figura 3.13: Analisi della varianza ottenuta dalla replica con Minitab (alto) e ottenuta in letteratura (basso, tratta da [41])	35
Figura 3.14: Grafico delle interazioni per i parametri della frazione di volume delle fibre di cocco e tempo di polimerizzazione, ottenuto mediante la replica con Minitab (sinistra) e ottenuto in letteratura (destra, tratta da [41]).....	36
Figura 3.15: Analisi della varianza nel caso in cui non venga considerato il livello centrale dei fattori	36
Figura 3.16: Grafico di interazione nel caso in cui non venga considerato il livello centrale	37
Figura 4.1: Struttura chimica del copolimero costituito da EDMA e cumarina	39
Figura 4.2: Foto-dimerizzazione di derivati della cumarina. Con il permesso di [50]	42
Figura 4.3: Mascherina per le misure di permeabilità, contenente il film Ex-F10% EDMA-C5	43
Figura 4.4: (A) Exilva-F, (B) Exilva-P	46
Figura 4.5: Exilva-F 10% El-s40: (A) 200 μm , (B) 100 μm	46
Figura 4.6: Film di Ex-F 30% EDMA-C1	47
Figura 4.7: Composito Ex-F 30% EDMA-C1: (A) superficie rugosa esposta all'aria, (B) superficie liscia a contatto con il Petri	47
Figura 4.8: Compositi non irradiati. Nell'etichetta è riportata la composizione del film	48
Figura 4.9: Compositi irradiati. Nell'etichetta è riportata la composizione del film e il tempo e l'intensità di irraggiamento.....	49
Figura 4.10: Confronto tra un pezzettino di film irradiato a 60 [mW/cm^2] per 20 minuti (I60 t20), uno irradiato a 20 [mW/cm^2] per 60 minuti (I20 t60) e uno non irradiato (I0 t0)	50
Figura 4.11: Curva sperimentale di permeabilità per il composito Ex-P 10% El-s40	50
Figura 4.12: Curve sperimentali di permeabilità per Ex-F10% El-s40 (alto) e per Ex-F30% El-s40 (basso).....	51
Figura 4.13: Analisi della varianza per la variabile risposta contenuto di gel	54
Figura 4.14: Pareto Chart of Standardized Effect per la variabile risposta contenuto di gel..	54
Figura 4.15: Grafico degli effetti principali per la variabile risposta contenuto di gel.....	55
Figura 4.16: Grafico delle interazioni per i parametri intensità di irraggiamento e tempo di irraggiamento	55
Figura 4.17: Analisi della varianza per il DoE che considera i valori ottenuti per un'intensità di irraggiamento pari a 20 [mW/cm^2] (sinistra) e quello che i valori ottenuti per un'intensità di irraggiamento pari a 60 [mW/cm^2] (destra)	56
Figura 4.18: Analisi della varianza del DoE contenente le combinazioni con il 30% di cellulosa	57
Figura 4.19: Diagramma degli effetti principali del DoE contenente le combinazioni con il 30% di cellulosa	58

Figura 4.20: Analisi della varianza del DoE contenente le combinazioni con il 30% di cellulosa 59

Figura 4.21: Fractional Factorial Design per le combinazioni contenenti il 30% di cellulosa, costituito da 3 fattori che variano su due livelli 60

Indice delle tabelle

Tabella 2.1: Tabella con segni + e - per un 23 Factorial Design	12
Tabella 3.1: Full Factorial Design costituito da due fattori su tre livelli, vengono considerate tre variabili risposta.....	24
Tabella 3.2: DoE riportato in Tabella S.6 di [37]	29
Tabella 3.3: Full Factorial Design costituito da tre fattori, viene considerata una variabile risposta	30
Tabella 3.4: Full Factorial Design costituito da tre fattori, si considera una sola variabile risposta	34
Tabella 4.1: Quantità dei componenti utilizzati per la realizzazione del nanocomposito con lattice commerciale	41
Tabella 4.2: Quantità dei componenti utilizzati per la realizzazione dei compositi del DoE .	41
Tabella 4.3: Fractional Factorial Design costruito con Minitab	45
Tabella 4.4: Permeabilità di film con lattice commerciale	52
Tabella 4.5: Contenuto di gel nei compositi non irraggiati.....	52
Tabella 4.6: Fractional Factorial Design con frazione $\frac{1}{2}$ per la variabile risposta % di gel ...	53
Tabella 4.7 Fractional Factorial Design per le combinazioni contenenti il 30% di cellulosa, costituito da 3 fattori che variano su due livelli	57
Tabella 4.8: Fractional Factorial Design per le combinazioni contenenti il 5% di cumarina, costituito da 3 fattori che variano su due livelli	59

Appendice A: concetti statistici chiave

Verranno di seguito definiti alcuni concetti statistici chiave, utili per la comprensione della tecnica statistica del DoE.

In primo luogo è utile dare una definizione delle seguenti nozioni:

- I. Popolazione: In statistica per popolazione si intende un insieme di elementi, persone o eventi su cui si desidera fare inferenze [51].
- II. Campione: Il sottoinsieme di elementi, persone o eventi di una popolazione più ampia su cui si desidera fare inferenze, è definito campione. Tuttavia, un campione deve essere raccolto in modo casuale e adeguatamente ampio per rappresentare in modo opportuno una popolazione [51]. Un campione casuale è un campione che è stato selezionato dalla popolazione in modo tale che ogni possibile campione abbia la stessa probabilità di essere selezionato [33].
- III. Media: La media è un parametro in grado di descrivere in modo sintetico un insieme di dati. Se x_1, x_2, \dots, x_n sono le osservazioni in un campione, la media del campione può essere definita con la seguente equazione:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{A.1})$$

Si noti che la media dei campioni è semplicemente la media aritmetica delle n osservazioni [33].

- IV. Varianza: La varianza misura la variabilità nei dati nel campione. La varianza del campione viene determinata con la seguente equazione:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (\text{A.2})$$

Dove x_i sono le osservazioni del campione, \bar{x} la media del campione e n la dimensione del campione [33]. In generale maggiore è la varianza del campione s^2 , maggiore sarà la variabilità nei dati del campione. Se non vi è variabilità nel campione, allora ogni osservazione del campione è pari a $\bar{x} = x_i$, dunque la varianza sarà nulla $s^2 = 0$. Le unità di misura della varianza s^2 sono il quadrato delle unità di misura originali dei dati [33].

- V. Deviazione standard: La deviazione standard è la misura più comune della dispersione o della distribuzione dei dati della media. Maggiore è la dispersione dei dati, maggiore è la diffusione dei dati. Il simbolo σ è spesso utilizzato per rappresentare la deviazione standard di una popolazione, mentre s è usato per rappresentare la deviazione standard di un campione. Dunque la deviazione standard è pari alla radice quadrata della varianza. La variazione casuale o naturale di un processo viene spesso definita rumore [52]. Il vantaggio principale della deviazione standard del campione è che viene espressa nell'unità di misura originale [33].

Inoltre, per comprendere a pieno la trattazione del DoE è necessario fornire una definizione dettagliata di alcuni concetti come distribuzione normale, distribuzione t di Student, distribuzione F di Fisher e intervallo di confidenza.

La distribuzione normale è una distribuzione di probabilità continua di un fenomeno statistico, attorno ad un valore medio. Se x è una variabile casuale normale ($-\infty < x < \infty$), la distribuzione di probabilità è definita come segue :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (\text{A.3})$$

Dove μ è la media della distribuzione normale ($-\infty < \mu < \infty$) e $\sigma^2 > 0$ è la varianza [33]. La distribuzione normale è una distribuzione a campana in cui le deviazioni standard successive alla media stabiliscono parametri di riferimento, per stimare la percentuale di osservazioni dei dati [53]. Poiché le esecuzioni di campioni, che differiscono a causa dell'errore sperimentale, spesso sono ben descritte dalla distribuzione normale, la normalità svolge un ruolo centrale nell'analisi dei dati degli esperimenti progettati [34, 53].

La distribuzione t di Student, nota anche come distribuzione t, è simile alla distribuzione normale in alcuni aspetti. Infatti anche la distribuzione t ha una forma a campana ed è simmetrica rispetto alla media, ma la curva è leggermente più appiattita rispetto alla curva normale e presenta delle code più spesse. All'aumentare della dimensione del campione, la distribuzione t si avvicina sempre più a quella normale. La distribuzione t di Student dipende dal numero di gradi di libertà; i gradi di libertà sono definiti come $n-1$, dove n è il numero di campioni. Questo tipo di distribuzione viene utilizzata per analizzare la media della popolazione quando la deviazione standard della popolazione è sconosciuta [43, 54].

La distribuzione F di Fisher è una distribuzione campionaria continua, ottenuta dal rapporto di due variabili casuali indipendenti con distribuzioni chi-quadrato, ciascuna divisa per i suoi gradi di libertà [55]. Dunque è definita da due di gradi di libertà, il grado di libertà del numeratore (v_1) e il grado di libertà del denominatore (v_2). La distribuzione F è inclinata verso destra e decresce all'aumentare dei gradi di libertà. La statistica F viene utilizzata per testare l'ipotesi dell'ANOVA [43, 55].

L'intervallo di confidenza è l'intervallo di valori entro i quali si stima che sia contenuto, con un livello di probabilità prescelto, il valore vero di un parametro relativo all'intera popolazione. Per definire un intervallo di confidenza supponiamo che θ sia un parametro sconosciuto. Per ottenere una stima dell'intervallo, si devono individuare due valori L e U tali per cui sia verificata l'affermazione di probabilità:

$$P\{L \leq \mu \leq U\} = 1 - \alpha \tag{A.4}$$

Dunque l'intervallo $L \leq \mu \leq U$ è definito come $100(1 - \alpha)$ intervallo percentuale di confidenza del parametro θ . L'interpretazione di questo intervallo è che se, in campionamenti ripetuti casuali, viene costruito un gran numero di tali intervalli, il $100(1 - \alpha)$ per cento di questi conterrà il vero valore di θ . I valori L e U sono definiti rispettivamente, limiti di confidenza inferiore e superiore. Infine il parametro $1 - \alpha$ viene invece definito coefficiente di confidenza [34].

Ringraziamenti

Desidero ringraziare la Prof.ssa Roberta Bongiovanni per l'opportunità fornitami e per la fiducia riposta nei miei confronti e la Dott.ssa Sara Dalle Vacche, per la pazienza, gli indispensabili consigli e le conoscenze trasmesse durante la stesura di questo progetto di tesi.

Poi desidero ringraziare la mia famiglia, per la fiducia, il sostegno in ogni mia scelta e il supporto durante l'intero percorso universitario.

Ringrazio Daniele, per aver creduto in me dal primo giorno e per il supporto costante nei periodi di studio e in quelli di relax e spensieratezza. Ringrazio anche, Alberto, Maria Angela, Silvia, Carlo e Tiziana, ma soprattutto Sofia e Alberto per avermi accolta nella loro famiglia con amore dal primo giorno, e avermi sempre fatta sentire a casa.

Infine desidero ringraziare le mie amiche di sempre per il sostegno e l'ascolto nei momenti più bui e per le risate e le serate in compagnia in quelli più sereni e spensierati.