

Riassunto della Tesi di Laurea Magistrale

(Sessione Luglio 2023)

**"Development of green flame retardant bio composites based on nanocellulose and hexagonal boron nitride nanoparticles"**Candidato: Alessandro Cipriano

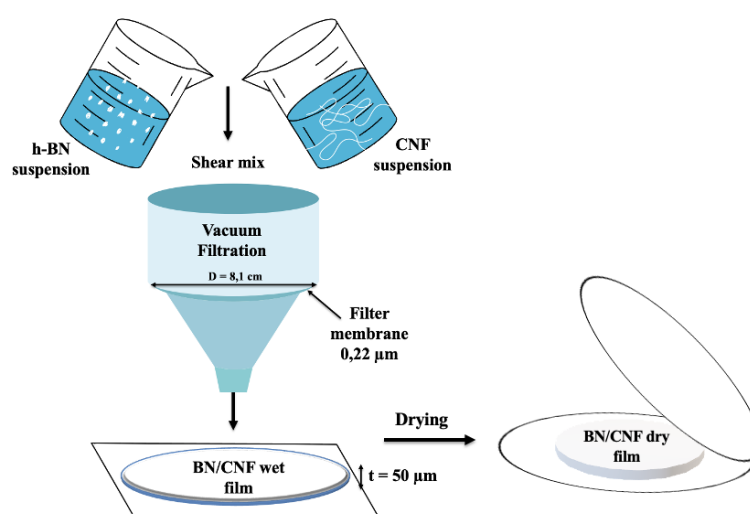
Relatore: Prof. Federico Carosio

Co-Relatore: Lengwan Li, PhD

Il presente progetto di tesi si pone l'obiettivo di produrre nanocompositi a base di nanofibrille di cellulosa e nitrato di boro esagonale, al fine di ottenere un materiale con proprietà competitive rispetto ai materiali convenzionali e analizzarne il comportamento ignifugo, dato che questo aspetto è stato raramente analizzato in letteratura. La nanocellulosa è una nanoparticella organica, ampiamente disponibile in natura e considerata una fonte quasi "illimitata" di materia prima per la crescente domanda di prodotti eco e biocompatibili. Essa offre un'alternativa rinnovabile e naturale ai combustibili fossili, ma presenta una scarsa resistenza al fuoco, e da qui è nata l'esigenza di sperimentare l'uso della nanocellulosa nello sviluppo di nanocompositi ignifughi.

Questo progetto di tesi ha avuto inizio presso il KTH-Royal Institute of Technology di Stoccolma, con il gruppo di ricerca del Wallenberg Wood Science Center, dove è stata effettuata la preparazione di TEMPO-CNF. L'ossidazione TEMPO (radicale 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-ossile) è un processo in grado di convertire la cellulosa nativa del legno nativa in singole nanofibre, che sono tipicamente larghe 3-4 nm e lunghe diversi micron. Il processo prevede diversi passaggi, partendo dalle fibre sbiancate di polpa di solfato di legno: demineralizzazione della polpa, lavaggio, ossidazione mediata da TEMPO, trattamento con buffer acetato e micro-fluidificazione ad alta pressione. Una volta completati tutti i passaggi preliminari di preparazione e dopo aver effettuato un'attenta analisi sulle condizioni e sui giusti parametri di processo da utilizzare, è stata effettuata la preparazione di film nanocompositi h-BN/CNF con uno spessore di 50 micron, a diverse percentuali in peso di h-BN, rispettivamente: 20, 40, 60, 80% wt.

I campioni di h-BN/CNF sono stati preparati utilizzando la "vacuum-assisted filtration" sulla co-dispersione acquosa di TOCN (nanocellulosa ossidata TEMPO) e h-BN esfoliati (tecnica schematizzata in **Figura 1**), la quale richiede i seguenti passaggi: sonicazione delle dispersioni di TOCN e h-BN, centrifugazione per separare la fase surnatante dalla fase solida precipitata sul fondo, filtrazione sottovuoto della co-dispersione per circa 12 ore, essiccazione dei campioni umidi. Le dispersioni ottenute hanno mostrato una buona stabilità dopo 10 giorni, presentando comunque dei precipitati sul fondo.

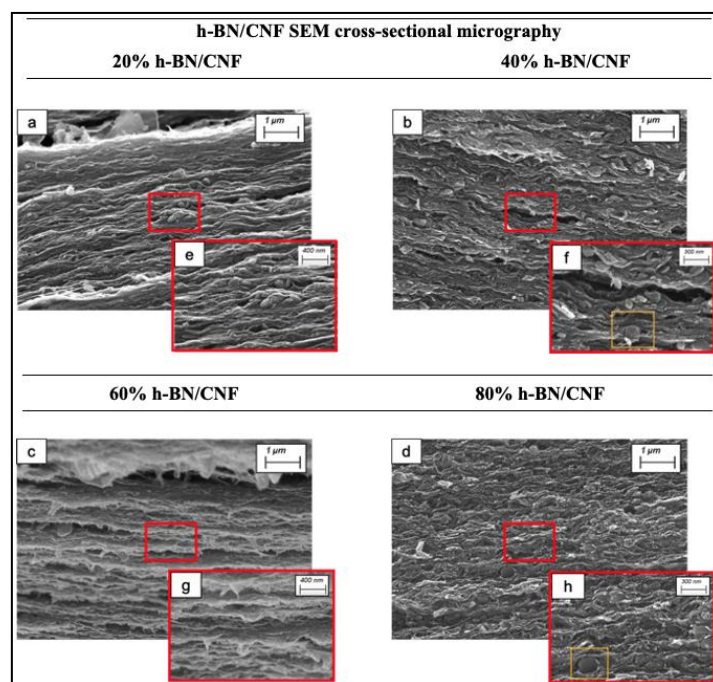


**Figura 1** – Preparazione del processo per l'ottenimento di film h-BN/CNF

Il progetto di tesi prosegue con una seconda fase presso i laboratori del Politecnico di Torino nel campus di Alessandria, al fine di caratterizzare le proprietà meccaniche, composizionali, di stabilità e conduttività termica, morfologiche e di ritardo alla fiamma, correlando struttura e proprietà e confrontando il comportamento del materiale con e senza la presenza del nitrato di boro esagonale.

Mediante spettroscopia IR in modalità ATR sono state effettuate analisi spettroscopiche sul film di TOCN tal quali, sulla polvere di h-BN e sui film h-BN/TOCN, al fine di poter valutare il cambiamento a seguito della deposizione di nitrato di boro alle diverse percentuali nella matrice di nanocellulosa TEMPO. Nei film h-BN/TOCN sono stati rilevati i picchi caratteristici della nanocellulosa e del nitrato di boro alle diverse lunghezze d'onda caratteristiche. All'aumentare della concentrazione di h-BN all'interno dei film si nota un incremento di intensità dei picchi di h-BN e un'attenuazione di quelli della CNF, dal 20% wt all'80% wt in linea con l'aggiunta delle nanoparticelle, seppur al 60% e all'80% non è stata riscontrata una notevole differenza.

Per avere informazioni sulla morfologia e sulla composizione chimica dei nanocompositi realizzati sono state effettuate delle analisi al microscopio SEM con spettroscopia EDS. Le superfici dei campioni appaiono microscopicamente lisce ad un ingrandimento di 500X. Il campione con il 60% di h-BN sembra presentare una struttura stratificata, tipica della morfologia della TOCN tal quale. D'altro canto, sono osservabili disomogeneità nei campioni ad un ingrandimento maggiore, in particolare a 20.00 KX e a 50.00 KX. Nella **Figura 2** sono riportate le micrografie in cross section dei campioni di h-BN/CNF studiati alle diverse percentuali, in particolare in rosso sono raccolte immagini ad un ingrandimento maggiore e in scala 300-400 nm. Come osservato dalle immagini SEM, risulta molto difficile distinguere il nitrato di boro esagonale dalle nanofibrille di cellulosa TEMPO. Si nota una direzionalità delle fibre di cellulosa lungo il piano di deposizione tipico dei film TOCN tal quali realizzati con questa procedura. A 50.00 KX è possibile osservare delle possibili particelle di h-BN circolari all'interno della matrice di CNF nei campioni al 40% e all'80%. Tutti i campioni di h-BN/CNF mostrano una distribuzione omogenea di BNNS nella matrice di CNF e non sono riscontrabili stratificazioni di h-BN. D'altra parte, come si può riscontrare più chiaramente nella figura 2 relativa ai campioni al 20%, la dispersione delle nanoparticelle di nitrato di boro non è ottimale in nessuna delle composizioni studiate, poiché sono stati osservati degli agglomerati di particelle di dimensioni microscopiche. Ciò può essere attribuito alla scarsa affinità delle particelle di nitrato di boro con il solvente acquoso. È possibile osservare una superficie porosa con buchi di varie dimensioni, tipiche dell'estrazione dei gruppi di cluster di nanocellulosa [74]. In particolare, i buchi osservabili, specialmente nei campioni di h-BN/CNF, sono il risultato di fratture lungo piani diversi che lasciano sporgenze sul lato opposto. La scarsa dispersione delle nanoparticelle di nitrato di boro riflette negativamente sulla conducibilità termica dei campioni h-BN/CNF perché le particelle non sono state in grado di creare un percorso percolativo continuo.

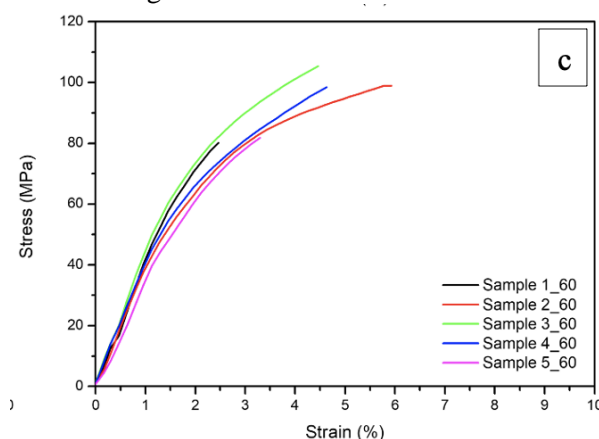


**Figure 2** – Immagini SEM in cross-section mode di h-BN/CNF a differenti percentuali: 20% (a, e), 40% (b, f), 60% (c, g), 80% (d, h) ad alti ingrandimenti (20.00 – 50.00 KX)

Effettuando sui film delle analisi termogravimetriche tra 100-700°C in ambiente ossidativo (aria) e non (azoto) sono stati analizzati i residui e il profilo di perdita di peso al fine di capire il profilo di perdita di peso dei compositi h-BN/CNF e per avere una prima visione su quale potrebbe essere il comportamento di resistenza alla fiamma dei campioni. L'h-BN non modifica il comportamento termico della TOCN in atmosfera inerte poiché la

decomposizione avviene in un solo passaggio, come per i film di TOCN tal quali. La produzione di char può essere considerata come indicatore di un buon comportamento di reazione al fuoco. In molti casi, una massa residua elevata può essere associata a una migliore prestazione ignifuga. All'aumentare della concentrazione di nitrato di boro, il residuo ottenuto aumenta in entrambe le condizioni ambientali, seppur i compositi al 60% e all'80% di h-BN non riescono a raggiungere il quantitativo target teoricamente aggiunto. Il residuo è attribuibile alla somma della percentuale di nitrato di boro aggiunto e del contributo del carbone organico della TOCN, ma in maniera preponderante al contributo dell'h-BN. Anche in ambiente ossidante non vi è una modifica nel comportamento degradativo, infatti la decomposizione avviene comunque in due fasi come per i film TOCN tal quali. La polvere di h-BN, infatti, non riesce a sopprimere la seconda fase di perdita di peso, fallendo nel formare una barriera continua alla diffusione dell'ossigeno. La ragione è presumibilmente da attribuire al basso rapporto di forma e alla scarsa dispersione di h-BN all'interno della matrice.

Conducendo dei test a trazione è stato possibile ottenere le curve sforzo-deformazione dei campioni, fornendo informazioni sulla modifica delle proprietà meccaniche, in particolare su come l'h-BN influisca sulle performance del campione. A differenza dei campioni TOCN tal quali che presentano una buona resistenza a rottura di circa 310 MPa e un modulo di Young di 14 GPa, i film h-BN/TOCN hanno mostrato una drastica riduzione delle performance meccaniche con un modulo di Young che non eccede i 4 GPa e una resistenza a rottura che non supera i 93 MPa per i campioni più performanti al 60% wt di h-BN (**Figura 3**). È possibile attribuire questo fenomeno alla presenza di aggregati di h-BN di diversa dimensione che riducono gli effetti di rinforzo e il trasferimento dello stress. Inoltre, si osserva un aumento della deformazione a rottura ( $\epsilon_{mb}$ ), probabilmente a causa delle proprietà lubrificanti dell'h-BN che migliorano lo scorrimento tra le catene di cellulosa.



**Figure 3**– Curve di trazione di film h-BN/CNF al 60% h-BN

Sono stati condotti test di infiammabilità orizzontale con UL-94 per determinare la tendenza all'innesco dei nanocompositi h-BN/CNF quando esposti a una fiamma di metano blu (**Figura 4**). La TOCN tal quale mostra un'accensione rapida, seguita da un comportamento di autoestinzione e da un fenomeno di afterglow molto pronunciato (ossidazione in assenza di fiamma) fino al completo consumo del campione, dato lo scarso comportamento alla fiamma che la distingue. D'altra parte, i nanocompositi h-BN/CNF hanno mostrato eccellenti proprietà ignifughe. Durante l'esposizione alla fiamma, i composti rilasciati dalla decomposizione del TOCN vengono intrappolati all'interno delle particelle di nitrato di boro. La polvere di nitrato di boro dispersa nella matrice di TOCN ostacola la diffusione di ossigeno, riduce i tassi di ossidazione e ritarda il rilascio dei composti volatili. La propagazione della fiamma consuma la matrice di nanocellulosa e favorisce la migrazione di BNNS dal bulk alla superficie. Queste particelle formano uno strato ibrido composto da carbonio derivante dalla degradazione della TOCN e h-BN. Il char agisce come barriera al calore e all'ossigeno, proteggendo il materiale sottostante da ulteriori degradazioni e favorendo così l'autoestinguenza. Le proprietà ignifughe aumentano con il contenuto di h-BN ad eccezione del nanocomposito all'80% wt, che presenta una sezione carbonizzata più pronunciata (e quindi una lunghezza residua del provino più breve). Questo potrebbe essere dovuto alla scarsa dispersione delle nanoparticelle di nitrato di boro. Infatti, con un'alta percentuale, si formano molti più aggregati sub-micrometrici che aumentano significativamente la propagazione della fiamma. Inoltre, è stato osservato il fenomeno di afterglow (incandescenza) come per la TOCN tal quale. I campioni analizzati presentano tempi di incandescenza diversi. In particolare, i campioni al 40% di h-BN/CNF mostrano il tempo di incandescenza più elevato (9,3 secondi). D'altra parte, i campioni al 60% di h-BN/CNF dimostrano anche in questo caso la migliore

performance, presentando il tempo di incandescenza più breve (4 secondi) e di conseguenza la maggiore lunghezza residua del tratto utile.

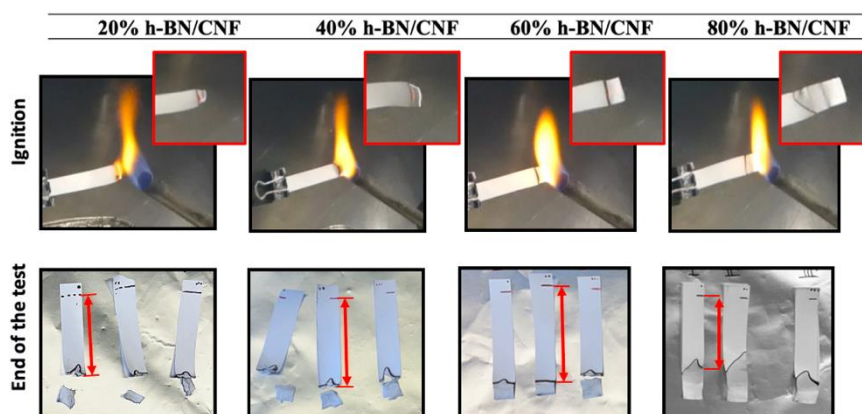


Figura 4 – UL-94 test sui film h-BN/CNF alle diverse composizioni

Sono state infine condotte delle prove di penetrazione alla fiamma (**Figura 5**) con l'ausilio di una termocamera, al fine di poter valutare il profilo di temperatura delle due facce dei campioni durante l'applicazione di una fiamma alla temperatura di 750°C. L'applicazione diretta di una fiamma sulle superficie dei campioni è stata sufficiente a penetrare e distruggere immediatamente tutti i campioni di h-BN/CNF in pochi secondi, fornendo un'ulteriore analisi sul comportamento del materiale. Le motivazioni sono ancora una volta attribuibili alla scarsa dispersione del nitrato di boro ottenuta con la tecnica utilizzata per la preparazione dei campioni.

In conclusione, l'obiettivo della tesi è stato parzialmente raggiunto considerando il miglioramento del comportamento antincendio. Sviluppi futuri potrebbero prevedere la sperimentazione di tecniche alternative di preparazione per questo tipo di film, al fine di migliorare la dispersione delle particelle, non ottenendo quindi un drastico peggioramento delle proprietà meccaniche, considerando la scarsa affinità del nitrato di boro con il solvente acquoso. Ulteriori studi sulla compatibilità dell'h-BN con l'acqua potrebbero portare all'ottenimento di nanocompositi con maggiore ritardo alla fiamma, mantenendo eccellenti proprietà meccaniche e termiche, e che possano pertanto trovare applicazione su larga scala là dove si richiede un elevato ritardo alla fiamma.

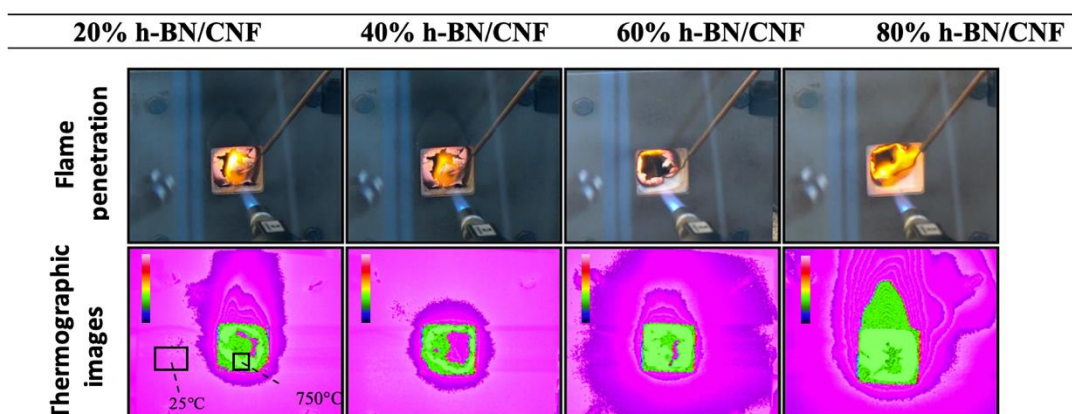


Figura 5 – Flame penetration tests: pictures of h-BN/CNF films front surface during the test and thermographic images of back side surface of the samples