

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali



Tesi di Laurea Magistrale

Rivestimenti bio-based ad elevata durezza superficiale: fotopolimerizzazione a base isosorbide rinforzata con polvere di guscio di noce di macadamia

Relatore

Prof. Marco Sangermano

Co-relatore

Prof.ssa Raffaella Sesana

Candidato

Alice Emanuele

Ottobre 2023

Ad Alice di cinque anni fa

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Importanza dell'impiego di monomeri da fonti bio-rinnovabili	1
1.2	Precursori polimerici bio-based	3
1.2.1	Furani	6
1.2.2	Isosorbidi	7
1.3	Tecnologia di polimerizzazione UV	8
1.3.1	Fotopolimerizzazione radicalica	10
1.3.2	Fotopolimerizzazione cationica	11
1.4	Filler da fonti bio-rinnovabili: polvere di guscio di noce di macadamia	12
1.5	Scopo del lavoro di Tesi	14
2	Materiali e metodi	15
2.1	Materiali	15
2.2	Sintesi del monomero: isosorbide diglicidil etere (IDGE)	16
2.3	Preparazione delle formulazioni da fotoreticolare	17
2.4	Tecniche di caratterizzazione	18
2.4.1	Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare	18
2.4.2	Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier (FT-IR)	19
2.4.3	Calorimetria a scansione foto-differenziale (FOTO-DSC & DSC)	20
2.4.4	Test di fotoreologia e viscosità	22
2.4.5	Spettroscopia UV-Vis	23
2.4.6	Contenuto di Gel	23
2.4.7	Analisi dinamo meccanica termica (DMTA) e valutazione della densità di reticolazione ...	24
2.4.8	Test di trazione	25
2.4.9	Microscopia elettronica a scansione (SEM)	26
2.4.10	Prove di durezza e rugosità	26
2.4.11	Test dell'angolo di contatto	26

2.4.12	Analisi termogravimetrica (TGA)	27
3	Risultati e discussione	28
3.1	Sintesi del monomero	28
3.2	Analisi morfologia del riempitivo	29
3.3	Studio della reattività del processo di polimerizzazione UV	30
3.3.1	Spettroscopia FT-IR e foto-DSC della formulazione tal quale	30
3.3.2	Influenza dello spessore del film di IDGE: fotoreologia e analisi UV-vis	32
3.3.3	Caratterizzazione del sistema IDGE con macadamia	33
3.4	Analisi delle proprietà meccaniche e termomeccaniche	37
3.4.1	DMTA e DSC	37
3.4.2	Test di trazione	40
3.5	Analisi SEM	41
3.6	Proprietà superficiali	44
3.6.1	Durezza e rugosità	44
3.6.2	Angolo di contatto	45
3.7	TGA – degradazione termica	46
3.8	Confronto con le resine epossidiche commerciali di origine fossile	47
4	Conclusioni	49
5	Bibliografia	51
	Ringraziamenti	57

1 Introduzione

Negli ultimi decenni si è verificata una crescente domanda sociale ed economica di energie, materiali e risorse alternative gli attuali prodotti non rinnovabili basati su combustibili fossili. La costante fluttuazione dei prezzi del petrolio e le recenti preoccupazioni ambientali legate all'esaurimento delle risorse fossili, hanno aumentato la sensibilizzazione dei ricercatori scientifici riguardo alla necessità di sviluppare materiali polimerici più ecologici e sostenibili. I polimeri bio-based, derivati da materie prime rinnovabili rappresentano un'area strategica dello sviluppo sostenibile [1]. Tra le diverse classi di polimeri, le resine epossidiche termoindurenti hanno guadagnato crescente attenzione grazie alla loro capacità unica di reagire sia in condizioni basiche che acide; hanno dimostrato eccellenti proprietà termomeccaniche, il che le ha rese adatte a numerose applicazioni che vanno dai rivestimenti, all'elettronica, agli inchiostri, agli adesivi e ai compositi. Sono stati compiuti progressi significativi nello sviluppo di matrici epossidiche *green* a partire da oli vegetali e da vari monomeri bio-based [2]. Tra quest'ultimi l'isosorbide, monomero che deriva dalla deidratazione degli zuccheri presenti nella biomassa vegetale, rappresenta un'interessante e promettente molecola piattaforma per la produzione di resine bio-based che possono essere impiegate in applicazioni di rivestimento.

Tuttavia, non solo il cambiamento delle materie prime gioca un ruolo cruciale nella transizione verso un mondo più sostenibile, ma anche lo sviluppo di nuovi processi industriali e tecnologie eco-friendly riveste un ruolo chiave in questo cambiamento. In questa prospettiva, la combinazione tra materiali bio-based e la tecnologia UV può rappresentare una strada interessante da percorrere al fine di sviluppare nuovi materiali verdi e sostenibili [3]. L'impiego della tecnologia UV per la polimerizzazione dei polimeri rappresenta un metodo estremamente veloce per trasformare monomeri liquidi e reattivi in una rete reticolata a temperatura ambiente; è considerata una tecnica ecologica in quanto comporta basse emissioni di specie organiche volatili (VOC), elevata efficienza e un ridotto consumo energetico [4].

1.1 Importanza dell'impiego di monomeri da fonti bio-rinnovabili

I monomeri derivati dal petrolio sono attualmente la fonte più disponibile sia per materiali termoplastici che termoindurenti. Le numerose problematiche legate allo sfruttamento dell'oro nero, i danni ambientali legati alla sua estrazione, trasporto e lavorazione, in particolare l'inquinamento dei terreni e dei bacini idrici, nonché le notevoli emissioni di CO₂, responsabili dell'effetto serra e del conseguente surriscaldamento del pianeta, stanno incoraggiando la sostituzione di monomeri derivanti dal petrolio con monomeri provenienti da fonti bio-rinnovabili [5]. Nel contesto geopolitico, inoltre, l'utilizzo del petrolio comporta anche la sfida di liberarsi dalla dipendenza dai Paesi produttori, spesso caratterizzati da instabilità politica e appartenenti a organizzazioni che stabiliscono unilateralmente il prezzo del greggio. Questo porta a periodiche

crisi di approvvigionamento e a gravi fluttuazioni dei prezzi, rendendo fondamentale individuare risorse alternative per sfruttare l'incertezza del mercato petrolifero.

Il Dipartimento dell'Agricoltura degli Stati Uniti (USDA) ha fissato l'obiettivo di aumentare la percentuale di materiali bio-based come fonti di sostanze chimiche e materiali, di ben il 25% entro il 2030 [5], un passo significativo verso l'uso sostenibile delle risorse naturali e il sostegno all'economia circolare, percorso necessario e ricco di nuove opportunità di crescita.

Il modello di economia circolare rappresenta un'alternativa fondamentale al modello economico lineare (in vigore fino a qualche anno fa) dominante del "prendi, produci e smaltisci" e propone il riutilizzo e il riciclo delle risorse riducendo notevolmente l'impatto ambientale. La sua attuazione porterebbe a numerosi benefici, tra cui: un ridotto fabbisogno di materie vergini e materie prime primarie; maggiore utilizzo di risorse rinnovabili e la minimizzazione dei rifiuti generati. Inoltre, stabilendo un modello ciclico, i costi associati dovrebbero essere ridotti attraverso la legislazione e le tasse ambientali, riducendo le spese di gestione dei rifiuti e la dipendenza dalle importazioni. Di conseguenza, la volatilità dei prezzi sui mercati delle materie prime diminuirà [6].

L'utilizzo di monomeri da fonti bio-rinnovabili offre quindi prospettive interessanti e diversi sono gli aspetti chiave da considerare.

- Origine delle materie prime: sono derivati da biomasse come ad esempio piante, scarti agricoli e forestali; sono materiali rinnovabili che contribuiscono a ridurre l'impiego di risorse finite e la produzione di rifiuti persistenti.
- Compatibilità con i processi esistenti: la ricerca e lo sviluppo devono focalizzarsi sulla creazione di monomeri che possano essere facilmente integrati nei processi di produzione esistenti, evitando costosi cambiamenti o adattamenti.
- Proprietà e prestazioni dei materiali: devono essere progettati per garantire che i materiali risultanti soddisfino le specifiche richieste (in termini di proprietà meccaniche, termiche e chimiche) per le diverse applicazioni.
- Efficienza di conversione: la trasformazione delle biomasse in monomeri richiede processi di conversione efficienti che minimizzino gli sprechi e massimizzino il rendimento. Una strategia è lo sfruttamento dei rifiuti agricoli all'interno di un contesto di economia circolare.
- Sostenibilità complessiva: è importante valutare l'impatto ambientale complessivo della produzione di monomeri da fonti bio-rinnovabili, considerando aspetti come l'uso del suolo, l'acqua e l'energia richiesta per la coltivazione e la lavorazione delle biomasse.
- Competitività economica: investimenti nella ricerca, nell'innovazione e nella tecnologia sono cruciali per rendere i processi di produzione più efficienti ed economicamente vantaggiosi.

1.2 Precursori polimerici bio-based

Materiali funzionali e versatili sono un prerequisito per lo sviluppo di una società e civiltà avanzata. Poiché si cercano nuove opportunità per lo sviluppo di materiali polimerici basati su risorse non petrolchimiche, i monomeri naturalmente esistenti e strutturalmente interessanti e i loro derivati si presentano come potenziali candidati all'attenzione immediata in questa era. Le risorse rinnovabili attualmente disponibili costituiscono una vasta gamma di monomeri e polimeri prodotti mediante processi naturali. La produzione su larga scala di polimeri naturali dipende principalmente dall'integrazione del concetto di bioraffineria. Analogamente alla raffinazione di risorse non rinnovabili come il petrolio, il concetto di bioraffineria integra la conversione della biomassa per produrre combustibili, materiali e prodotti chimici [7].

Per uno sviluppo sostenibile è necessario far ricorso alle biomasse provenienti dal mondo vegetale, le risorse rinnovabili più abbondanti sulla Terra, interessanti fonti di bioenergia e precursori chimici bio-based [8]. Per questo motivo la lavorazione industriale della pasta di cellulosa e della carta rappresenta un grande mercato che potrebbe promuovere l'uso dei sottoprodotti per evitare la produzione di rifiuti e ridurre l'inquinamento. Il motivo della scelta del settore dell'industria della cellulosa e della carta è legato alla grande disponibilità di fonti biologiche, che consentono di prevedere nuovi prodotti per la produzione di polimeri. Questo settore produce come sottoprodotto una certa quantità di rifiuti liquidi, i cui principali costituenti sono mostrati in *Figura 1.1*. Le quantità relative e le caratteristiche delle principali frazioni sono legate al processo utilizzato per produrre la carta [9].

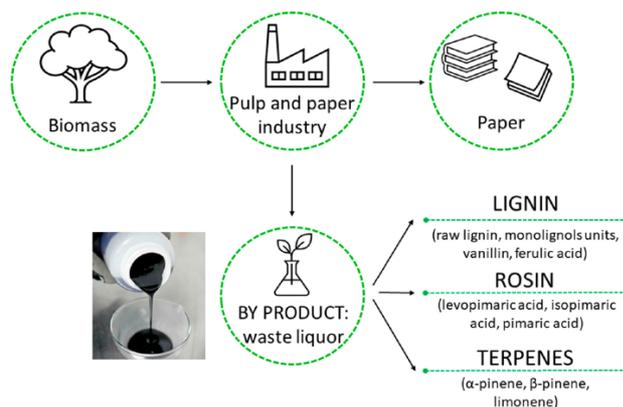


Figura 1.1 – Le principali famiglie di sottoprodotti derivanti dall'industria della cellulosa e della carta: LIGNINA, COLOFONIA e TERPENI, utilizzabili come punto di partenza per la sintesi di polimeri bio-based [4]

La **lignina** è il secondo polimero più abbondante al mondo e insieme alla cellulosa e all'emicellulosa costituisce la biomassa lignocellulosica. Ogni anno 50 milioni di tonnellate di lignina sono fornite dall'industria della cellulosa e della carta, di cui meno del 2% viene utilizzato per produrre prodotti a valore chimico e il restante 98% è sfruttato per la generazione di energia. La

lignina è stata convenzionalmente considerata un prodotto di scarto di basso valore, ma può essere proposta, in questo nuovo scenario, come un interessante precursore polimerico. È un polimero aromatico complesso contenente diversi gruppi reattivi come entità fenilpropanoidi e legami carbonio-carbonio, che possono essere sfruttati come gruppi reattivi polimerizzabili [10]. La *Figura 1.2* mostra i principali legami tra le diverse unità aromatiche presenti nella lignina.

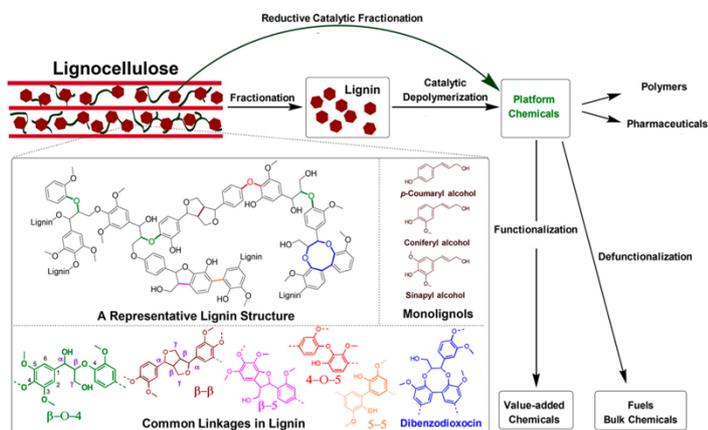


Figura 1.2 – I principali legami chimici presenti nella struttura della lignina [4]

Sono solo tre i prodotti ottenuti su larga scala dalla lignina in ambito commerciale: la vanillina, il dimetilsolfuro e il dimetilsolfossido. Attualmente, tra questi, la vanillina rappresenta uno dei pochi composti fenolici molecolari prodotti da biomassa su scala industriale e ha il potenziale per diventare un elemento chiave aromatico rinnovabile.

Un'altra interessante fonte di precursori polimerici bio-based ricavabile dagli scarti dell'industria carta è la **colofonia**, una miscela solida e fragile di componenti non volatili della resina di conifere. Annualmente vengono prodotte più di un milione di tonnellate di colofonia e rappresenta un buon candidato per ottenere strutture polimerizzabili sia per materiali lineari che reticolati. Le strutture principali dei diversi derivati sono costruite su scheletri di abietane e pimarane, come mostrato in *Figura 1.3*.

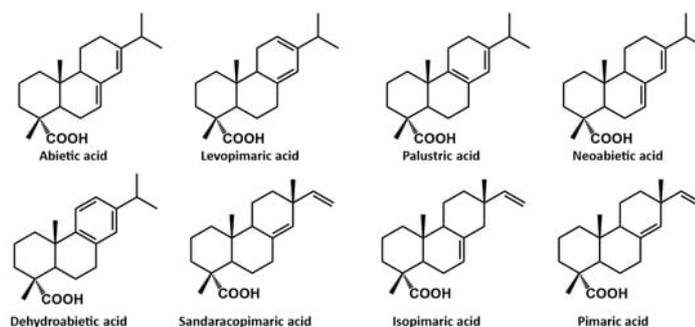


Figura 1.3 – Le strutture dei più comuni acidi resinici con struttura abietano (riga superiore) e struttura pimarano (riga inferiore) [9].

È utilizzata principalmente come costituente di inchiostri, vernici, adesivi, formato carta, cosmetici e medicinali, ma la stessa colofonia e i suoi derivati possono essere proposti anche come monomeri reattivi per la produzione di polimeri. Le proprietà uniche della colofonia sono dovute al suo scheletro idrofobo e ai suoi gruppi carbossilici idrofilici. Queste caratteristiche portano alla sua eccellente solubilità e compatibilità con una varietà di resine sintetiche. I derivati della colofonia possono essere ottenuti mediante opportune modifiche e questa risorsa rinnovabile è quindi ampiamente disponibile per sviluppare nuove resine per applicazioni di rivestimento [11].

Anche la frazione volatile della resina, la **trementina**, che è composta da una miscela di terpeni, dovrebbe essere considerata una preziosa materia prima organica. La trementina è di gran lunga la fonte di terpeni più frequentemente utilizzata, la cui produzione annua mondiale ammonta a circa 350.000 tonnellate. Alcuni suoi derivati, come α -pinene, β -pinene, limonene e mircene, le cui strutture sono mostrate in *Figura 1.4*, sono stati studiati come materiali di partenza per la sintesi di polimeri. È già stato fatto molto lavoro per sfruttarne l'uso in diversi campi applicativi, che vanno dai polimeri lineari, come poliestere, poliuretano e policarbonati, alle resine reticolate, come le resine vinilestere, epossidiche e acriliche.

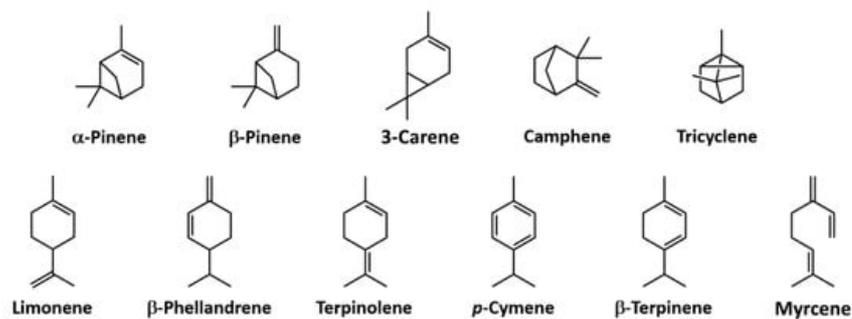


Figura 1.4 – Strutture chimiche dei terpeni nella trementina [4]

La struttura chimica di queste famiglie offre una buona base di proprietà strutturali che può essere un buon punto di partenza per sintetizzare resine bio-based fotopolimerizzabili competitive. Pertanto, le proprietà finali dei nuovi materiali possono essere paragonabili a quelle dei materiali a base petrolio. Il limonene, per esempio, sembra essere particolarmente interessante per la sua facile reperibilità e le sue proprietà intrinseche; diversi studi hanno infatti dimostrato il suo potenziale per l'indurimento UV.

Anche la **cellulosa** costituisce una delle principali fonti per la ricerca e lo sviluppo di monomeri sostenibili destinati alla produzione di polimeri. La sua importanza storica, in questo contesto, risale a metà del XIX secolo in quanto precursore dei primissimi materiali termoplastici, come il nitrato, l'acetato e gli eteri di cellulosa. Con il passare del tempo ha contribuito all'evoluzione delle tecnologie dell'industria della carta e dell'industria tessile, portando miglioramenti nei trattamenti superficiali delle fibre [11]. L'uso della cellulosa in applicazioni ad alto valore aggiunto è ancora

limitato a causa della sua insolubilità in acqua e nella maggior parte dei solventi organici, nonché a causa del suo carattere igroscopico e della mancanza di un punto di fusione. Nel frattempo, l'interesse per la nanocellulosa è aumentato notevolmente negli ultimi tempi a causa delle proprietà chimiche e fisiche specifiche di tale materiale.

Gli elementi costitutivi della catena polimerica della cellulosa sono le molecole di D-glucopiranosio (glucosio). Quando sono collegati insieme da legami β -1,4-glucosidici si trasformano in unità di anidroglicosio (AGU); due unità di AGU compongono l'anidroclobiosio, che è l'unità ripetitiva del polimero di cellulosa (*Figura 1.5*). Questa struttura è responsabile del suo carattere altamente idrofilo e della corrisponde elevata energia superficiale e della sua biodegradabilità. Ogni unità di AGU ha sei atomi di carbonio con tre gruppi ossidrilici, il che conferisce un alto grado di funzionalità alla molecola di cellulosa.

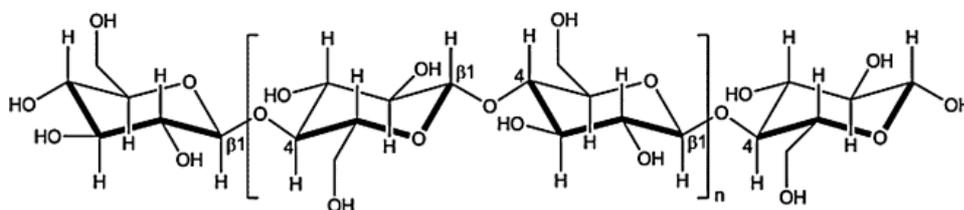


Figura 1.5 – Struttura di una catena polimerica di cellulosa [12].

Le ricerche sulla cellulosa hanno aperto la possibilità di sviluppare diverse piattaforme come furani, isosorbidi, acidi carbossilici e alcoli multifunzionali di origine biologica.

1.2.1 Furani

Le unità strutturali a base di furano rappresentano una promettente alternativa biologica alle unità benzeniche di origine fossile nelle resine termoindurenti commerciali, grazie alla loro aromaticità e ampia disponibilità. Le sostanze chimiche furaniliche, come il furfurale (F) e il 5-(idrossimetil)-2-furfurale (HMF), sono derivate da fonti di biomassa esistenti ottenute da zuccheri semplici (pentosi ed esosi) o da polisaccaridi. Questi due composti chimici possono essere trasformati in precursori di biopolimeri a base furano, rispettivamente l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) e l'alcol furfurilico (FA), i quali vengono epossidati e successivamente reticolati. In Figura 1.6 sono rappresentati alcuni esempi di monomeri epossidici a base furano: il monofurano diepossido (2,5-bis[(2-ossiranilmetossi)metil]-furano, o BOF) e diepossido di bis-furano, utilizzando il 2,5-bis(idrossimetil)furano o BHMF.

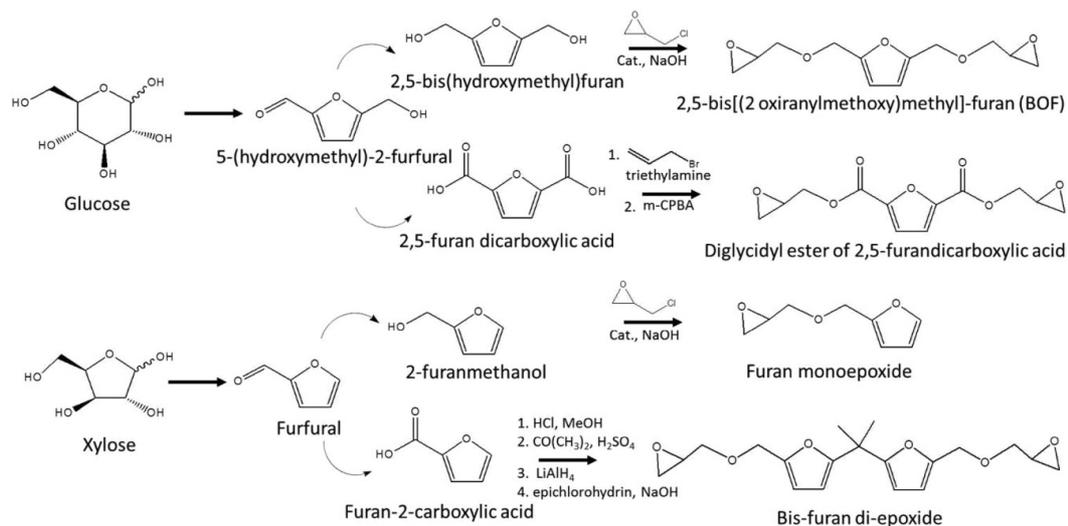


Figura 1.6 - Metodi di sintesi per la produzione di monomeri epossidici a base di furano derivati da carboidrati polimerici di origine biologica

Queste resine sono state fotopolimerizzate cationicamente utilizzando iniziatori a base di sali al fluoro e con indurenti tradizionali e sono state studiate per loro potenziali applicazioni nell'industria degli adesivi.

Il diglicidil estere di FDCA (DGF), ovvero l'FDCA epossidato, ha dimostrato un ottimo potenziale come sostituto dell'acido tereftalico nella produzione di resine epossidiche, ma anche per i termoplastici, ed esempio come alternativa al polietilentereftalato (PET) [13].

1.2.2 Isosorbidi

L'isosorbide è un monomero a base di zucchero derivato dalla cellulosa, che ha suscitato notevole interesse per materiali ad alte prestazioni. È stato inserito dal Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti tra le 15 molecole più interessanti per lo sviluppo sostenibile [14]. In *Figura 1.7* è riportata la sua struttura chimica.

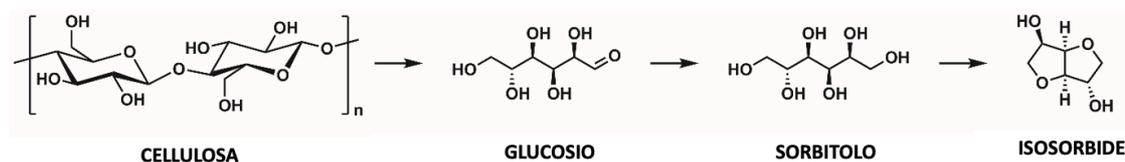


Figura 1.7 - Conversione schematica della cellulosa in isosorbide.

Questo monomero può essere ottenuto dalla biomassa lignocellulosica poiché deriva dalla cellulosa e dall'amido [15]. La sintesi dell'isosorbide è una reazione a più passaggi che coinvolge la degradazione della cellulosa in D-glucosio e D-mannosio tramite depolimerizzazione enzimatica. Successivamente, attraverso una reazione di idrogenazione, si produce il D-sorbitolo e infine, tramite un processo di disidratazione, si ottiene l'isosorbide [16].

È un alcol zuccherino anidro con una particolare configurazione a forma di V costituita da due anelli tetraidrofurani connessi in cis con un angolo di apertura di 120°. I quattro ossigeni incorporati nella struttura si trovano in posizione β rispetto l'uno all'altro, conferendo alla molecola una peculiare alta reattività tipica degli alcoli secondari. La porzione idrossilica nella posizione 2 dell'isosorbide, rivolta verso l'interno della cavità a V, è chiamata *endo*, mentre quella situata nella posizione 5, che punta all'esterno della cavità zuccherina, è denominata *exo*. La diversa configurazione dei due gruppi idrossilici influenza la reattività dell'isosorbide [14]. Con condizioni di reazione ottimizzate, la resa complessiva può superare il 75%, il che lo rende adeguato come piattaforma polimerica.

Fino a poco tempo il suo elevato costo rappresentava un grosso ostacolo per la produzione di polimeri commerciali a base isosorbide. Nonostante ciò, è stato ampiamente studiato poiché è strutturalmente robusto e ricco di funzionalità. I polimeri a base isosorbide presentano eccellenti proprietà, che vanno dalla loro forte resistenza all'irradiazione UV, al calore, alla degradazione chimica, agli urti e all'abrasione. Grazie a queste caratteristiche, questi materiali sono emersi come alternative sostenibili per applicazioni commerciali come imballaggi e display elettronici, nonché come materiali per aree di nicchia, in particolare in campo biomedico. Di conseguenza, resine e polimeri rappresentano ora la maggior parte della quota di mercato dell'isosorbide; recentemente, infatti, diversi studi hanno segnalato l'isosorbide come potenziale elemento di partenza per la sintesi di polimeri bio-based come poliesteri, poliammidi, policarbonati e poliuretani [17]. Tuttavia, dall'isosorbide sono stati prodotti non solo materiali termoplastici, ma anche termoindurenti come i sistemi epossidici [18]. L'isosorbide è stato impiegato nel campo della polimerizzazione UV attraverso diversi intermedi acrilati per sviluppare nuovi rivestimenti polimerizzabili [19] o derivati allilici per la chimica tiolo-ene [20]. Inoltre, particolare attenzione è stata dedicata agli studi di biocompatibilità che dimostrano la possibilità di impiegare l'isosorbide come monomero biocompatibile nella chimica tiolo-ene [21]. Finora, non sono stati riportati studi di polimerizzazione UV su epossidici a base di isosorbide.

1.3 Tecnologia di polimerizzazione UV

La tecnologia più consolidata per la formazione di materiali termoindurenti è la polimerizzazione termica. Tuttavia, la polimerizzazione con luce UV sta emergendo come nuova frontiera per la produzione di termoindurenti, guadagnando crescente popolarità nell'industria su vasta scala, in particolare nel campo dei rivestimenti, degli adesivi, degli inchiostri da stampa, dei materiali dentali e dell'elettronica [22]. Il successo di questa tecnologia alternativa è legato ai numerosi vantaggi che offre rispetto ai metodi di polimerizzazione termica convenzionali.

- Velocità di polimerizzazione: consente una rapida reazione di reticolazione a temperatura ambiente mentre il processo termico richiede spesso temperature elevate e tempi di raffreddamento che possono essere molto lunghi.
- Controllo del processo: offre un elevato controllo sulla reazione di polimerizzazione. È possibile attivare o disattivare il processo istantaneamente, consentendo una maggiore flessibilità durante la lavorazione dei materiali.
- Minor impatto ambientale: formulazioni prive di solventi e assenza di emissioni di composti organici volatili (VOC) contribuiscono a un ambiente di lavoro più sicuro e a un minor impatto ambientale.
- Risparmio energetico: richiede minor energia rispetto la polimerizzazione termica e questo si traduce in un notevole risparmio energetico e in una maggiore efficienza dei processi
- Maggior versatilità: si presta a una vasta gamma di materiali, tra cui le resine acriliche, epossidiche, poliuretatiche, che rendono questa tecnologia adatta a numerosi settori industriali. Inoltre, è compatibile con diverse tecniche di stampa 3D, come il processo di luce digitale (DLP) e la stereolitografia [23].
- Migliori proprietà dei prodotti: può produrre materiali con eccellenti proprietà meccaniche, chimiche e ottiche, come ad esempio una maggiore resistenza all'usura, migliore aderenza e chiarezza.

La scelta tra le due tecnologie dipenderà dalle esigenze specifiche delle applicazioni e dei materiali utilizzati.

A seconda del gruppo reattivo del monomero indurente, è possibile innescare una polimerizzazione fotoindotta di tipo radicalico o cationico.

Entrambi i processi sono caratterizzati da tre fasi principali: iniziazione, propagazione e terminazione. La fase di inizio si basa sulla fotolisi di specie reattive chiamate fotoiniziatori, mediante l'irraggiamento con luce UV. I fotoiniziatori sono composti termicamente stabili alle condizioni di reazione e in grado di decomporsi quando, assorbendo luce in diversi intervalli di lunghezze d'onda, generano specie reattive, come radicali liberi o cationi, capaci di avviare rispettivamente il processo di polimerizzazione radicalica o cationica. Nella fase di propagazione le specie reattive attaccano i gruppi funzionali del monomero polimerizzabile, creando una rete tridimensionale di legami covalenti che consentono di aumentare la lunghezza della catena. La terminazione avviene per combinazione delle estremità delle catene attive o altre possibili combinazioni radicaliche [23]; queste reazioni portano alla cessazione della crescita delle catene polimeriche dando come risultato una rete tridimensionale di catene interconnesse, che costituisce il materiale solido.

1.3.1 Fotopolimerizzazione radicalica

La polimerizzazione UV radicalica impiega gruppi funzionali come acrilati, metacrilati e monomeri tiolici per la produzione di materiali termoindurenti. La caratteristica peculiare di questo processo è la generazione di specie radicaliche attraverso l'assorbimento di luce da parte di un fotoiniziatore presente nella formulazione [24]. Ogni fotoiniziatore assorbe la radiazione a una specifica lunghezza d'onda, determinata dalla sua struttura chimica. Una volta che il radicale si è formato, può iniziare la polimerizzazione e la reticolazione del monomero. La reazione di terminazione è l'accoppiamento di due specie radicaliche presenti nel sistema che bloccano la reazione. La propagazione e la terminazione sono reazioni termiche non influenzate dalla luce. Il meccanismo generale semplificato è rappresentato in *Figura 1.8*.

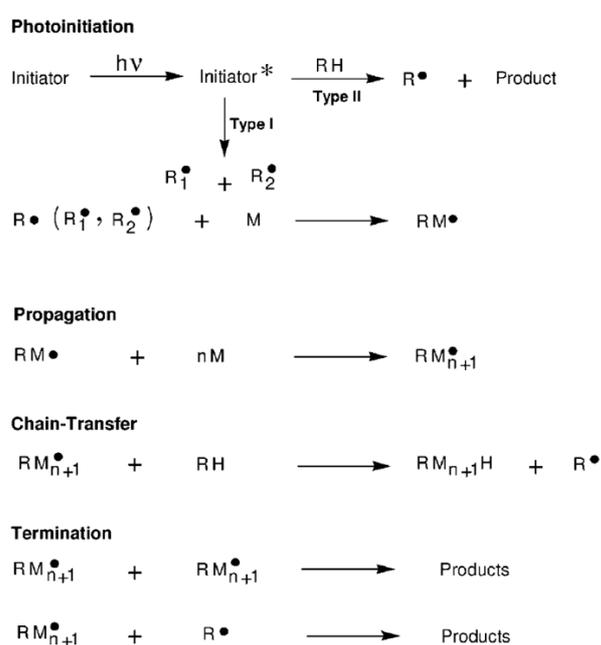


Figura 1.8 - Schema di reazione che illustra la polimerizzazione radicalica libera avviata dalla luce del monomero M, comunemente una molecola con un legame C=C [25].

Vengono impiegati due tipi di fotoiniziatori radicalici: Norrish tipo I e Norrish tipo II che differiscono per la loro modalità di azione nel generare radicali liberi reattivi. Gli iniziatori di tipo I sono molecole che, dopo l'assorbimento di fotoni, si scindono in frammenti radicalici. Gli iniziatori di tipo II sono sistemi a due componenti costituiti da una molecola che assorbe la luce (sensibilizzatore) e un co-iniziatore (sinergizzante); dopo l'irradiazione, il sinergizzante cede un atomo di idrogeno al sensibilizzatore eccitato, necessario per generare il radicale iniziatore [26]. La fotopolimerizzazione a base radicalica, che coinvolge ad esempio acrilati e metacrilati, offre un controllo sia in termini di spazio che di tempo grazie al meccanismo di crescita a catena, caratteristiche che rendono questo tipo di polimerizzazione ottimale per un'ampia gamma di applicazioni, tra cui rivestimenti, materiali dentali, lenti a contatto e processi fotolitografici. Si

vorrebbe espandere l'applicazione di questa tecnologia alla nanotecnologia e ai biomateriali ma purtroppo, le reazioni di fotopolimerizzazione presentano diversi problemi critici come l'inibizione da parte dell'ossigeno, lo sviluppo di tensioni, la complessa cinetica di polimerizzazione e la formazione di polimeri altamente eterogenei [27].

1.3.2 Fotopolimerizzazione cationica

La fotopolimerizzazione cationica è un processo che coinvolge l'uso di fotoiniziatori cationici, spesso sotto forma di sali, i quali, quando sono esposti alla radiazione UV, subiscono una decomposizione generando specie reattive. Al termine della fase di foto-decomposizione, si produce un acido di Brønsted molto forte che ha la capacità di avviare la reazione di polimerizzazione a catena [28].

Negli ultimi anni, la tecnica di polimerizzazione UV cationica ha riscosso grande attenzione a causa dei numerosi vantaggi che offre rispetto alla fotopolimerizzazione radicalica:

- non necessita di atmosfera inerte durante il processo di polimerizzazione poiché non risente dell'inibizione dell'ossigeno;
- può continuare dopo che la sorgente luminosa è stata rimossa. Questo fenomeno è noto come “dark curing”, può portare ad una migliore conversione dei monomeri sia a temperatura ambiente che con un trattamento termico, ottenendo migliori proprietà;
- i monomeri cationici fotopolimerizzabili sono generalmente non tossici e non irritanti;
- i materiali ottenuti sono meno influenzati dal ritiro volumetrico durante la polimerizzazione e possiedono una maggiore resistenza termica.

La polimerizzazione UV cationica viene eseguita in presenza di monomeri epossidici, vinilici e propenilici. I monomeri vinilici eteri sono stati inizialmente studiati come una buona alternativa alla fotopolimerizzazione radicalica degli acrilati, a causa della loro bassa tossicità e dell'elevata reattività. Tuttavia, in determinate condizioni, quando si cerca di far avvenire la polimerizzazione di questi monomeri, potrebbe verificarsi contemporaneamente una reazione di idrolisi, andando ad interferire sul processo di polimerizzazione stesso [29].

Sicuramente la classe più importante dal punto di vista commerciale di monomeri cationicamente fotopolimerizzabili è quella degli epossidi, che possono subire una reazione di apertura dell'anello epossidico indotta da un catione attraverso la formazione di un intermedio ionico ossiranio (*Figura 1.9*).

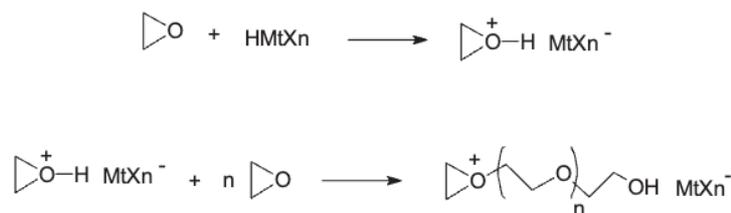


Figura 1.9 – Meccanismo di polimerizzazione cationica con apertura dell'anello dell'epossido [30].

La caratteristica cationica governa l'intero processo che porta alla rete polimerica tridimensionale. In particolare, i monomeri a doppia funzionalità sono in grado di creare legami incrociati tra le catene polimeriche formando reti rigide. I termoindurenti derivati hanno proprietà meccaniche interessanti dovute al forte legame etereo creato dopo le reazioni di apertura dell'anello epossidico. Tra i diversi monomeri epossidici disponibili, solo gli epossidi cicloalifatici hanno raggiunto un significato commerciale sostanziale, grazie alla loro maggiore reattività nella fotopolimerizzazione cationica e all'eccellente adesione, resistenza chimica e proprietà meccaniche dei termoindurenti risultanti [23].

Sono stati condotti numerosi studi utilizzando diverse resine epossidiche, dagli oli vegetali ai furani, per soddisfare le diverse esigenze applicative. Gli oli vegetali epossidati hanno mostrato una buona reattività nella fotopolimerizzazione cationica, offrendo la possibilità di adattare le proprietà finali dei materiali reticolati modificando semplicemente la stechiometria della formulazione; in particolare, l'olio di lino e l'olio di cardanolo sono stati funzionalizzati e utilizzati come monomeri di partenza per applicazioni di rivestimento.

1.4 Filler da fonti bio-rinnovabili: polvere di guscio di noce di macadamia

Le resine epossidiche sono una delle classi di polimeri più versatili, che trovano applicazione in molti settori. Tuttavia, le esigenze specifiche dei vari campi applicativi e i requisiti dei prodotti, hanno spinto la ricerca industriale a migliorare le proprietà finali di questi materiali, attraverso l'utilizzo di agenti rinforzanti. I riempitivi bio-based rappresentano una via interessante per creare materiali polimerici compositi e rinforzati green, limitando l'uso di riempitivi inorganici [31].

Come filler possono essere utilizzati i nanocristalli di cellulosa e i prodotti del carbonio (carbone attivo, grafene e derivati del grafene) ma anche diversi scarti alimentari o industriali, quali le polveri di guscio d'uovo e di guscio di noce di macadamia (Figura 1.10).

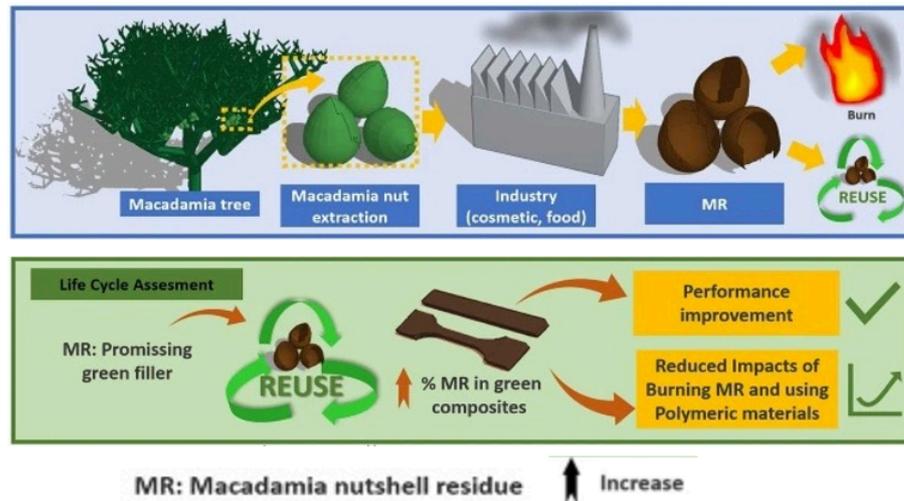


Figura 1.10 – Diagramma schematicizzato dell'upcycling dei residui del guscio di noce di macadamia per un'alternativa sostenibile [32].

La noce di macadamia appartiene alla famiglia delle Proteaceae ed è originaria dalla foresta pluviale dell'Australia orientale. Tuttavia, è ora coltivata in diverse parti del mondo con il Sudafrica che si posiziona come il terzo produttore mondiale [33]. Ci sono quattro varietà principali di noci di macadamia: *Integrifolia*, *Tetraphylla*, *Ternifolia* e *Jansenii*. Le varietà commerciali commestibili derivano da *Integrifolia*, caratterizzata da frutti rotondi con guscio liscio e da *Tetraphylla*, con frutti più affusolati e guscio ruvido, mentre *Ternifolia* e *Jansenii* non sono commestibili. Dal punto di vista botanico, il frutto della macadamia è un follicolo composto da un pericarpo, cioè l'involucro esterno, dalla testa o guscio e dall'embrione o nocciolo. Il nocciolo è composto per la maggior parte da olio, che costituisce circa il 75-80% del peso. La noce di macadamia può essere consumata cruda o cotta e l'elevato contenuto di olio la rende adatta sia per scopi alimentari che cosmetici [34]. Il guscio della noce di macadamia è un materiale lignocellulosico composto in media da cellulosa (40%), emicellulosa (20%) e lignina (40%) [35]. La maggior parte delle lignine è composta da unità guaiaciliche (G) e siringiliche (S) che derivano dalla polimerizzazione dei rispettivi monomeri nel polimero durante la lignificazione; il guscio della noce di macadamia ha dimostrato di possedere il 93% delle unità G [36].

La polvere di guscio di noce di macadamia, oggetto di studio di questo lavoro, è già stata utilizzata come rinforzo in una formulazione stampabile bio-based a base di olio di soia acrilato, dimostrando un miglioramento delle proprietà termomeccaniche degli oggetti stampati in 3D [37].

1.5 Scopo del lavoro di Tesi

Nel presente lavoro di tesi viene sintetizzato un monomero epossidico a base isosorbide da utilizzare come componente principale di una formulazione di resina bio-based fotopolimerizzabile per applicazioni di rivestimento. La sua tendenza, però, a produrre film polimerizzati con proprietà meccaniche inferiori rispetto a quelle derivate da rivestimenti epossidici provenienti da fonti fossili [38], ha spinto ad esplorare l'effetto dell'aggiunta di un riempitivo, a base di polvere di guscio di noce di macadamia, al fine di migliorare la durezza superficiale dei rivestimenti polimerizzati con i raggi UV. Un'alternativa sostenibile, sviluppando compositi verdi.

2 Materiali e metodi

Nella prima parte di questo capitolo sono riportati i materiali utilizzati e il percorso di sintesi del monomero oggetto di studio. Nella seconda parte sono delineate la procedura di preparazione delle diverse formulazioni e le tecniche impiegate per la loro caratterizzazione, fornendo prima una breve panoramica sui loro principi di funzionamento e illustrando poi i protocolli sperimentali seguiti per effettuare le misure.

2.1 Materiali

L'isosorbide (IS, purezza 98 %), il bromuro di allile (purezza 97 %) e l'acido 3-cloroperbenzoico (m-CPBA, purezza 77 %), idrossido di sodio (NaOH) e acido cloridrico (HCl 37 %), necessari per la sintesi del monomero di partenza, sono stati acquistati da Sigma-Aldrich. Il solfato di magnesio ($MgSO_4$) è stato acquistato da Acros Organic. Il diclorometano (DCM, purezza 99,5 %) è stato fornito da VWR Solvent.

L'analisi NMR (Risonanza Magnetica Nucleare) è stata eseguita con cloroformio deuterato ($CDCl_3$) fornito da VWR Chemicals.

La polvere di guscio di noce di macadamia (MAC), utilizzata come filler, è stata ottenuta dalla varietà 816 Integrifolia di macadamia. I gusci sono stati ricevuti in polvere dopo la macinatura e utilizzati senza ulteriori purificazioni e modifiche [34].

Il fotoiniziatore utilizzato, sali di esafluoroantimonato di triarilsolfonio (triarylsulfonium hexafluoroantimonate salts) miscelati con il 50 % in peso di carbonato di propilene ($C_{60}H_{47}F_{18}S_5Sb_3$), è stato acquistato da Sigma Aldrich. La struttura è riportata in *Figura 2.1*.

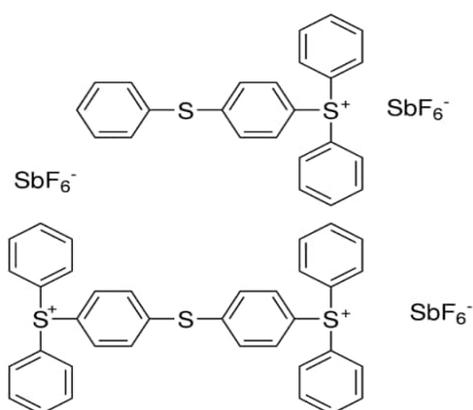


Figura 2.1 - Struttura del fotoiniziatore sali di esafluoroantimonato di triarilsolfonio con il 50 % in peso di carbonato di propilene.

Le resine disponibili in commercio: bisfenolo A diglicidil etere (BADGE), 3,4-epossicicloesilmetil 3,4-epossicicloesancarbossilato (ECC), diglicidilico del 1,4-cicloesano dimetanolo (CEDGE) e neopentilglicol diglicidil etere (NPGDGE), le cui strutture sono riportate in *Figura 2.2*, sono state acquistate da Sigma-Aldrich.

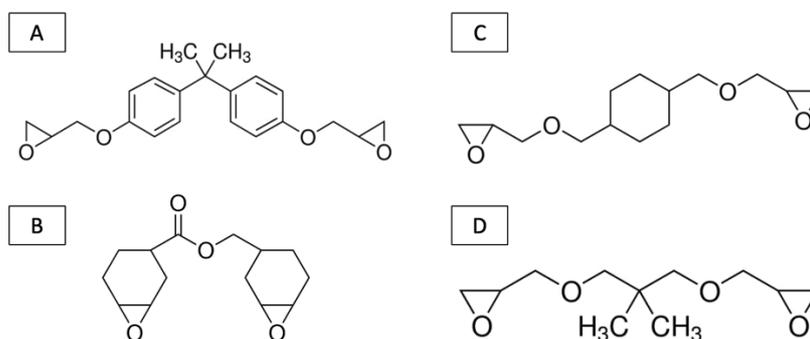


Figura 2.2 - Struttura resine commerciali: (A) BADGE; (B) ECC; (C) CEDGE e (D) NPGDGE

2.2 Sintesi del monomero: isosorbide diglicidil etere (IDGE)

L'isosorbide (15.0 g, 0.10 mol) è stato posto in un pallone a fondo tondo e vi è stato aggiunto del bromuro di allile (3 eq, 26 mL, 0.30 mol). La miscela è stata riscaldata a 65 °C e una soluzione acquosa di NaOH al 50 % in peso (12 g di NaOH) è stata aggiunta goccia a goccia alla miscela. La soluzione è stata mantenuta sotto agitazione e riscaldamento per 6 ore. La reazione è stata interrotta abbassando la temperatura e poi è stata eseguita l'estrazione con DCM. La soluzione di reazione è stata estratta tre volte con una quantità totale di 150 mL di solvente. La fase organica è stata infine lavata tre volte con HCl 1 M (50 mL) e tre volte con acqua (50 mL) per rimuovere le impurità. Infine, è stato utilizzato il MgSO₄ per rimuovere le tracce di acqua. Una rotoevaporazione finale del solvente è stata eseguita per ottenere il prodotto finale come un liquido giallastro: l'isosorbide dialle etere (IDAE, 19,70 g e resa 85%).

Il derivato di allile sintetizzato (IDAE, 5.0 g, 22 mmol) è stato versato in un pallone a fondo tondo con una piccola aggiunta di DCM (10 mL) e un bagno di ghiaccio ha garantito una temperatura compresa tra 0 e 10 °C alla soluzione. Successivamente il m-CPBA (11.4 g, 66 mmol) è stato sciolto nel DCM (40 mL) e aggiunto goccia a goccia alla soluzione del reagente. La reazione è iniziata con l'aggiunta di m-CPBA a 0 °C e poi è proseguita a temperatura ambiente sotto agitazione per 24 ore. L'eccesso di m-CPBA è stato precipitato nella miscela di reazione diminuendo di conseguenza la temperatura e la quantità di solvente. Il ciclo è stato ripetuto tre volte per assicurare la precipitazione del reagente non reagito. Infine, è stata eseguita un'estrazione con acqua per rimuovere le ultime impurità e ottenere il prodotto finale come un olio viscoso colorato: l'isosorbide diglicidil etere (IDGE, 3.45 g e resa 61 %).

In *Figura 2.3* è riportato, schematicamente, il percorso di sintesi utilizzato per la produzione dell'IDGE, monomero impiegato insieme alla polvere di guscio di noce di macadamia per ottenere rivestimenti cationici a polimerizzazione UV.

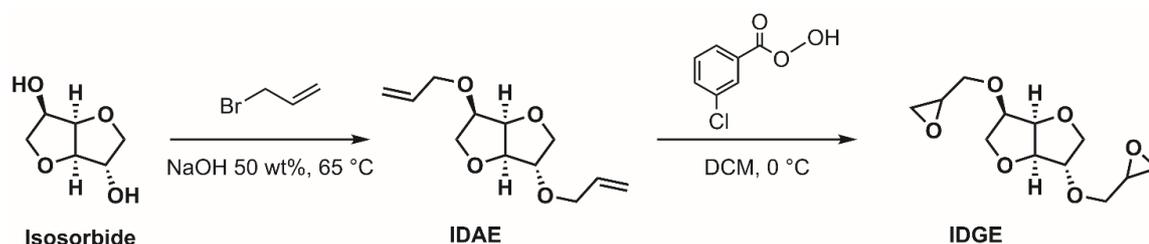


Figura 2.3 - Percorso di sintesi utilizzato per la produzione dell'isosorbide diglicidil etere (IDGE) a partire dall'intermedio di allile (IDAE).

2.3 Preparazione delle formulazioni da fotoreticolare

In primo luogo, la resina epossidica pura (IDGE) è stata miscelata con diverse quantità di fotoiniziatore (dal 0 al 5 wt%) ed in seguito è stata studiata la reattività per determinare la quantità ottimale da impiegare per i campioni successivi. Dopo la selezione di tale quantità (3 wt%), la resina a base isosorbide è stata utilizzata sia pura che mescolata con la polvere di guscio di noce di macadamia (MAC) (*Figura 2.4*) in diverse quantità (10 wt%, 20 wt% e 30 wt%), a cui è stato successivamente aggiunto il fotoiniziatore (3 wt% rispetto alla resina epossidica).

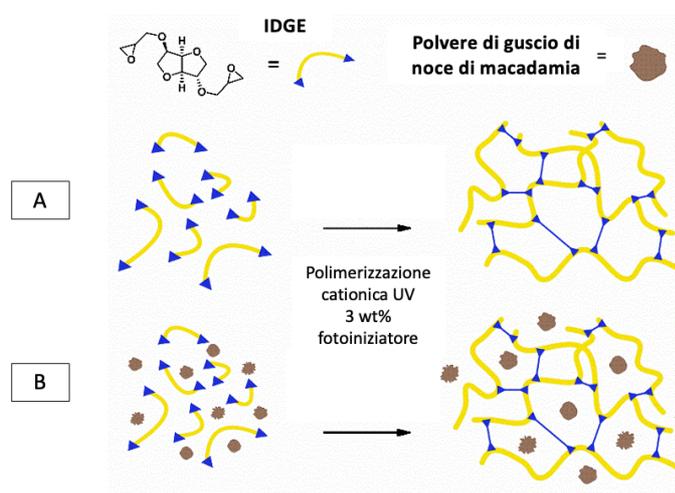


Figura 2.4 – Schema delle formulazioni a polimerizzazione UV: (A) formulazione senza riempitivo, pura; (B) formulazione contenete il riempitivo di polvere di guscio di noce di macadamia.

Sono stati preparati diversi film. In particolare, le 4 tipologie di formulazioni fotoreticolabili analizzate con le relative quantità di componenti utilizzate sono elencate in *Tabella 1*.

Tabella 1 – Composizione delle formulazioni fotoreticolabili analizzate.

Formulazioni	IDGE [g]	MAC $\left[\frac{\text{wt}\%}{\text{g}}\right]$	Fotoiniziatore $\left[\frac{\text{wt}\%}{\text{g}}\right]$
IDGE	1,5	-	3 / 0.046
IDGE_10MAC	1,5	10 / 0,17	3 / 0.046
IDGE_20MAC	1,5	20 / 0,38	3 / 0.046
IDGE_30MAC	1,5	30 / 0,64	3 / 0.046

Ogni formulazione è stata conservata in fiale avvolte da un foglio di alluminio per ridurre al minimo l'esposizione alla luce. Per assicurare una dispersione omogenea sia del fotonizzatore che del riempitivo, le formulazioni sono state mantenute sotto agitazione magnetica (1000 rpm) a temperatura ambiente per 10 minuti. I diversi campioni sono stati preparati utilizzando uno stampo di silicone a forma rettangolare di 8 mm x 12 mm e uno spessore di 0,4 mm.

La sorgente UV utilizzata per la fotoreticolazione è stata una lampada a mercurio statica, la UV-DMAX ECE 5000 Flood, con uno spettro di emissione compreso tra 600 e 250 nm centrato attorno ai 365 nm e un'intensità luminosa di 100 mW/cm². I campioni, posti ad una distanza di 10 cm dalla sorgente luminosa, sono stati irradiati per due minuti garantendo una dose totale di 12 KJ/cm².

2.4 Tecniche di caratterizzazione

2.4.1 Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare

La spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (nota con l'acronimo NMR, *Nuclear Magnetic Resonance*) è una tecnica analitica che consente di condurre indagini non distruttive, sia qualitative che quantitative, sulla struttura molecolare e sulla composizione chimica di un campione [39]. Si basa sull'analisi del comportamento degli spin di alcuni specifici nuclei presenti nel campione quando esso è sottoposto all'effetto di un forte campo magnetico. Tali nuclei, come ¹H e ¹³C (entrambi utilizzati in questo lavoro), sono in grado di assorbire ben precise radiofrequenze; l'energia assorbita promuove una transizione di spin dei nuclei, che viene poi riemessa, rilevata e riportata su uno spettro NMR. Dalla posizione dei picchi che ogni nucleo occupa nello spettro, è possibile determinare la struttura molecolare di un campione.

La sensibilità di questa tecnica è relativamente bassa perché dipende dalla differenza di energia tra gli stati di spin: all'aumentare del campo magnetico, tale differenza aumenta e quindi la migliora la sensibilità. Inoltre, nuclei con un alto rapporto giromagnetico (¹H - abbondanza isotopica del 100%), sono più sensibili di quelli con un basso rapporto giromagnetico (¹³C -1,1% di abbondanza isotopica e ¼ del rapporto giromagnetico del ¹H).

Tutti i nuclei di un certo tipo sono identici, ma una nube di elettroni intorno ad un nucleo lo può schermare dall'effetto del campo magnetico esterno. È quindi possibile mettere in relazione la

frequenza di risonanza dei nuclei con la distribuzione degli elettroni nella molecola e, di conseguenza, prevedere la struttura chimica.

Il campo magnetico esterno induce un movimento degli elettroni all'interno della nube elettronica. Questo movimento crea un campo magnetico che all'interno della nube di elettroni si oppone al campo magnetico esterno, mentre intorno alla nube di elettroni si somma al campo magnetico esterno. La differenza della frequenza di risonanza di nuclei in ambienti chimici diversi è detta spostamento chimico (δ).

I protoni circondati da elevata densità elettronica risuonano a una frequenza inferiore rispetto ai protoni circondati da bassa densità elettronica. Per l'analisi non è possibile misurare soltanto la frequenza di risonanza di un protone (ν) in Hz, poiché dipende dal campo magnetico esterno applicato, il quale non è costante; piccole variazioni nel campo magnetico potrebbero causare differenze nella frequenza di risonanza maggiori dello spostamento chimico. Per questa ragione, si utilizza una sostanza di riferimento e dividendo la differenza tra $\nu - \nu_{\text{riferimento}}$ per la frequenza di risonanza si ottiene una grandezza indipendente dalle condizioni sperimentali, come indicato dalla seguente formula (Equazione 1):

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{riferimento}}}{\nu} \cdot 10^6 \quad (1)$$

Si moltiplica per un fattore 10^6 perché lo spostamento chimico è molto piccolo rispetto alle frequenze di risonanza [40].

In questo studio l'¹H-NMR è stata eseguita utilizzando uno spettrometro Bruker AM 400. Gli spettri ¹H-NMR e ¹³C-NMR sono stati registrati con frequenze rispettivamente di 400 MHz e 101 MHz. Il CDCl₃ è stato utilizzato come solvente e standard interno poiché il suo segnale NMR è ben noto e riconoscibile e quindi può essere utilizzato per valutare in maniera più accurata le posizioni dei picchi e le differenze di spostamento chimico.

2.4.2 Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier (FT-IR)

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier è un metodo di analisi non distruttivo che si basa sulle vibrazioni degli atomi all'interno di una molecola.

Lo strumento utilizzato è uno spettrofotometro IR costituito da:

- una *sorgente*, che emette un fascio di fotoni IR attraverso il campione;
- un *interferometro*, che suddivide in due il fascio e tramite un sistema di specchi genera un segnale interferente che contiene al suo interno tutte le frequenze IR. Il segnale interferente viene convogliato sul campione che può assorbire o meno un determinato range di lunghezze d'onda in funzione dei suoi legami chimici;
- un *rilevatore*, che serve a captare lo spettro di assorbimento in uscita dal campione;
- un *computer*, che digitalizza il segnale e applica la trasformata di Fourier.

Quando un fotone IR viene assorbito, l'energia ceduta dalla radiazione viene convertita in energia vibrazionale, attivando così i modi di vibrazione caratteristici dei legami chimici che vengono eccitati. Ciascun tipo di legame chimico presenta picchi di assorbimento in specifici intervalli di numeri d'onda. In questo modo è possibile ottenere informazioni sulla struttura chimica del materiale, confrontando lo spettro di assorbimento IR ottenuto, sia con gli spettri presenti nelle banche dati sia andando ad attribuire ciascun picco alla vibrazione di ciascun gruppo funzionale [41]. Lo spettro che si genera, in cui si riporta sull'asse delle ascisse il numero d'onda (in cm^{-1}) e sull'asse delle ordinate l'assorbanza, rappresenta un'impronta digitale dei campioni in quanto dipende esclusivamente dalla sua composizione chimica.

Per caratterizzare il processo UV è stato utilizzato lo spettrometro Thermo Scientific™ Nicolet™ iS50 FT-IR in modalità trasmissione. I dati sono stati registrati e gestiti con il software Omnic™ Spectra. Le formulazioni sono state depositate su un wafer di silicio, sottoforma di film spessi circa 32 μm e per ciascuna di esse sono state acquisiti gli spettri IR prima (pre-curing) e dopo l'esposizione all'UV (post-curing). In particolare, dopo la registrazione del primo spettro, ciascun film è stato inserito all'interno della lampada UV-DMAX ECE 5000 Flood ad una distanza di 10 cm dalla sorgente luminosa e sono stati irradiati per un totale di 3 minuti, ad intervalli di 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 s. Dopo ogni irraggiamento il campione è stato nuovamente inserito all'interno dello spettrometro e sono stati registrati gli spettri IR post-curing. Per ciascuna formulazione sono stati analizzati tre campioni. Tutti i dati sono stati raccolti in tempo reale con una scansione al secondo e con una risoluzione spettrale di 4,0 cm^{-1} .

In questo lavoro, le curve di conversione sono state registrate per monitorare la scomparsa del picco epossidico a 855 cm^{-1} . Il picco dell'etere ciclico dell'isosorbide a 1270 cm^{-1} è stato considerato non influenzato dall'irradiazione ed è quindi stato utilizzato come picco di riferimento. L'Equazione 2 è stata utilizzata per calcolare la conversione finale dei gruppi epossidici:

$$\text{Conversione epossidica \% (EC)} = \frac{\left(\frac{A_{855}}{A_{1270}}\right)_{t=0} - \left(\frac{A_{855}}{A_{1270}}\right)_t}{\left(\frac{A_{855}}{A_{1270}}\right)_{t=0}} \cdot 100 \quad (2)$$

dove A_{855} è l'area del picco epossidico e A_{1270} è l'area del picco dell'etere ciclico utilizzato come riferimento. Con $t=0$ e t vengono indicati rispettivamente i tempi di pre e post curing [42].

2.4.3 Calorimetria a scansione foto-differenziale (FOTO-DSC & DSC)

La Calorimetria Differenziale a Scansione (nota con l'acronico DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) è una tecnica di analisi termica capace di misurare la differenza di flusso termico necessario a mantenere alla stessa temperatura il campione analizzato ed un riferimento, quando questi sono riscaldati a velocità controllata (prove dinamiche) o mantenuti a temperatura. Il campione e il riferimento sono collocati in un'apposita camera portacampioni e sono immersi in

un flusso costante di gas inerte, solitamente azoto, per mantenere un coefficiente di scambio termico stabile e per prevenire fenomeni di ossidazione [43]. Un singolo elemento riscaldante fornisce calore sia al campione che al riferimento e la differenza di temperatura tra di essi è convertita in differenza di potenza.

L'uso di una lampada UV con potenza variabile posizionata al di sopra dei campioni permette di valutare le trasformazioni, le temperature e i tempi caratteristici del campione durante la fotopolimerizzazione.

Prima di procedere con le misure è necessario calibrare lo strumento, per assicurare che i valori di temperatura e di calore restituiti siano accurati rispetto alle condizioni reali [43]. In questo lavoro, per calibrare lo strumento è stato utilizzato un campione contenente indio.

L'analisi foto-DSC è stata eseguita con lo strumento Mettler TOLEDO DSC-1 dotato di un controllore di gas GC100 e per garantire l'irradiazione UV sulla formulazione liquida è stata utilizzata una lampada Hamamatsu LIGHTINGCURE LC8 dotata di una fibra ottica. In particolare, l'irradiazione è stata diretta su un crogiolo di alluminio aperto (di volume pari a 40 μ L) contenente la formulazione (5-10 mg) e su un crogiolo vuoto aperto usato come riferimento. Per esaminare il processo di polimerizzazione UV il metodo ha richiesto due fasi di irradiazione separate da una fase di stabilizzazione; la curva finale è stata ottenuta sottraendo tra loro le due fasi di irradiazione UV. Sono stati analizzati tre campioni per ciascuna formulazione.

L'equazione 3 è stata utilizzata per valutare la conversione epossidica prendendo come riferimento il valore teorico dell'entalpia di reazione (ΔH_{teo}), pari a 70 KJ/mol, come riportato in letteratura [44].

$$\text{Conversion epossidica (EC)} = \frac{\Delta H_{exp}}{\Delta H_{teo}} \times \frac{1}{f} \quad (3)$$

Dove ΔH_{exp} è l'entalpia di reazione misurata sperimentalmente ed f è il fattore di correzione che tiene conto di eventuali variazioni nelle condizioni sperimentali rispetto a quelle ideali.

Per le formulazioni contenenti MAC, è stato applicato un fattore di correzione perché solo il monomero epossidico partecipa alla reazione di reticolazione e quindi garantisce una corretta valutazione della conversione.

Tabella 2 – Fattore di conversione utilizzato per le diverse formulazioni

Formulazioni	Fattore di conversione f [-]
IDGE	1
IDGE_10MAC	0,9
IDGE_20MAC	0,8
IDGE_30MAC	0,7

La DSC è stata condotta anche sui termoidurenti polimerizzati con UV, al fine di investigare il comportamento termico dei rivestimenti. I provini sono stati realizzati inserendo 5-10 mg di formulazione fotopolimerizzata all'interno di crogioli di alluminio forati al centro dopo la chiusura, per evitare problematiche legate alla pressione interna. Il programma termico pianificato prevedeva un primo riscaldamento da 25 a 100 °C per eliminare la storia termica, seguito da un raffreddamento della camera fino a -20 °C e infine è stato applicato un secondo riscaldamento fino a 250 °C per rilevare la temperatura di transizione vetrosa (T_g). Le velocità di riscaldamento e raffreddamento sono state impostate a 10 °C/min e l'analisi è stata eseguita in atmosfera di azoto con un flusso di 40 mL/min.

Tutti i dati sono stati analizzati con il software Mettler Toledo STARe V9.2.

2.4.4 Test di fotoreologia e viscosità

La fotoreologia è una tecnica di caratterizzazione che combina lo studio della reologia, attraverso l'applicazione di uno sforzo di taglio, con una radiazione UV/visibile per registrare in tempo reale le variazioni delle proprietà meccaniche durante il processo di reticolazione. Durante questo tipo di analisi viene misurato il modulo conservativo G' , che descrive la componente elastica del materiale durante la deformazione e il modulo dissipativo G'' , che descrive la componente viscosa. In particolare, la strumentazione sottopone il campione a una deformazione ciclica nota e registra lo sforzo di taglio; da queste due misure è possibile ricavare G' e G'' [45].

Questo test è altamente efficace per studiare la cinetica di polimerizzazione. È possibile effettuare un buon confronto tra le diverse formulazioni, analizzando le pendenze delle curve, il tempo di induzione e la velocità di reazione: una maggior pendenza significa una maggiore reattività e una mancanza di tempo di induzione significa che la reazione inizia immediatamente.

In questo lavoro, per studiare il processo UV è stato utilizzato il reometro Anton Paar MC 302 (Figura 2.5).

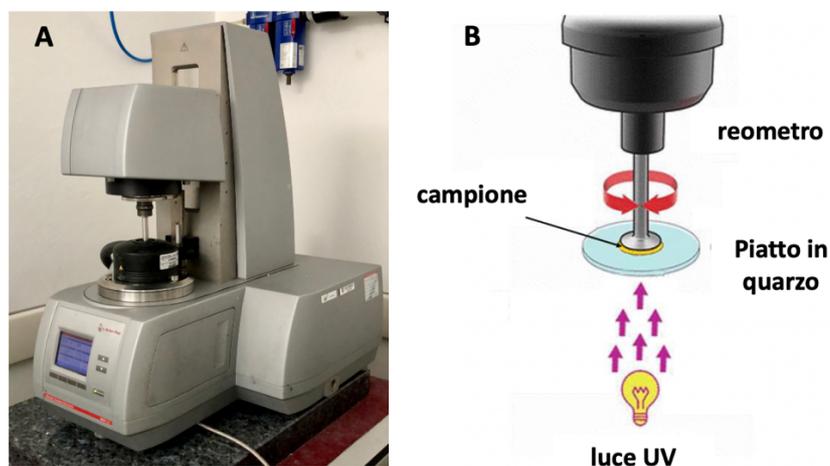


Figura 2.5 – (A) Reometro Anton Paar MC e (B) schema del reometro utilizzato per l'analisi con dettaglio sul campione posizionato tra il quarzo e la piastra a disco.

La sorgente luminosa era una lampada Hamamatsu LIGHTINGCURE LC8 dotata di una fibra ottica, con potenza di irraggiamento di 40 mW/cm² e che è stata accesa dopo 60 s per garantire la stabilità iniziale del sistema. I test sono stati eseguiti con una geometria piastra-piastra: l'accessorio metallico superiore aveva un diametro di 2,5 cm mentre la piastra inferiore, sulla quale è stata depositata la formulazione liquida, era un disco di quarzo per garantire l'irradiazione sul campione. La distanza tra il quarzo e la piastra è stata variata tra 100 e 600 µm, per investigare l'effetto dello spessore sul processo di polimerizzazione UV per la formulazione tal quale (IDGE). Successivamente, per confrontare il comportamento della formulazione tal quale e di quella riempita, lo spessore è stato mantenuto a 200 µm.

Tutte le misure sono state effettuate a frequenza costante di 1 Hz e con una deformazione dell'1%.

Lo stesso strumento (Anton Paar MC 302) è stato utilizzato per valutare la viscosità delle diverse formulazioni, utilizzando una geometria piastra-piastra con entrambe le piastre metalliche. Il disco superiore aveva un diametro di 2,5 cm e il test è stato eseguito con una velocità di taglio variabile da 0.1 a 1000 s⁻¹.

2.4.5 Spettroscopia UV-Vis

La spettroscopia UV-Vis è una tecnica analitica che si basa sull'assorbimento molecolare della radiazione luminosa nella regione ultravioletta e visibile dello spettro elettromagnetico. L'assorbimento di questi tipi di radiazioni è in grado di produrre delle transizioni energetiche degli elettroni esterni della molecola, sia coinvolti che non in un legame. Ciò che si osserva non è una singola transizione ma una banda: a causa dei moti vibrazionali e rotazionali, ci sono molti assorbimenti vicini in energia, che si traducono nella formazione di una banda di assorbimento.

La misurazione è stata effettuata con uno spettrofotometro UV/Vis Jenway 6850 e sono state testate diverse concentrazioni di IDGE. Gli spettri sono stati registrati da 600 nm a 200 nm; per il monomero bio-based sono state utilizzate cuvette di quarzo e come solvente è stato utilizzato l'acetone.

2.4.6 Contenuto di Gel

La valutazione della percentuale di contenuto di gel (% gel) è stata condotta su campioni reticolati con raggi UV. La fotopolimerizzazione è stata eseguita utilizzando la lampada DMAX Flood, impiegando circa 500 mg di rivestimenti per ciascun test; per ottenere dati ripetibili e affidabili ogni rivestimento è stato misurato tre volte.

La determinazione del contenuto di gel è stata fatta valutando la perdita di peso dopo 24 ore di immersione in cloroformio a temperatura ambiente; il cloroformio permette di solubilizzare ed

estrarre le porzioni non reticolate di polimero. I campioni dopo l'immersione sono stati lasciati asciugare per 24 ore all'aria. La percentuale di gel è stata calcolata attraverso l'Equazione 4:

$$\% \text{ gel} = \frac{W_1}{W_0} \cdot 100 \quad (4)$$

dove W_1 è il peso del film secco dopo il trattamento con cloroformio e W_0 è il peso del campione secco prima del trattamento.

2.4.7 Analisi dinamo meccanica termica (DMTA) e valutazione della densità di reticolazione

La DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) è una tecnica di analisi che permette di misurare le proprietà viscoelastiche dei polimeri, mediante l'applicazione di un input oscillatorio costante (sforzo o deformazione) durante il progressivo aumento della temperatura.

Se un materiale polimerico viene sottoposto a una sollecitazione sinusoidale, la sua risposta è una combinazione di due contributi: elastico, storage modulus (modulo conservativo) denominato E' e viscoso, modulo di perdita detto E'' [46]. Il rapporto tra queste due grandezze è il fattore di smorzamento $\tan\delta$, che corrisponde all'energia dissipata e immagazzinata per un ciclo di deformazione. Dal picco di $\tan\delta$ è possibile valutare la temperatura di transizione vetrosa del materiale, uno dei parametri più importanti per un polimero termoindurente in quanto strettamente correlata alla densità di reticolazione; infatti, una maggiore densità di reticolazione significa una T_g più alta.

In questo studio, l'analisi DMTA è stata eseguita con lo strumento Triton Technology e ha permesso di analizzare l'andamento dello *storage modulus* e del $\tan\delta$ in funzione della temperatura. I campioni utilizzati sono stati polimerizzati in uno stampo in silicone di forma rettangolare. Le misurazioni sono state eseguite in modalità di trazione con una frequenza di sforzo di 1 Hz e uno spostamento iniziale di 0,02 mm; il test è iniziato a -40°C , temperatura che è stata ottenuta raffreddando la camera di prova con azoto liquido ed è stato interrotto dopo il raggiungimento del plateau gommoso. La temperatura di transizione vetrosa è stata valutata come il picco di $\tan\delta$. I campioni analizzati avevano una dimensione media di $0.4 \times 8 \times 12$ mm. Inoltre, l'utilizzo della seguente formula (equazione 5), derivata dalla teoria statistica dell'elasticità della gomma, fornisce una stima della densità delle catene e della densità dei crosslinking [47]:

$$v_c = \frac{E'}{3RT} \quad (5)$$

dove v_c è il numero di crosslinks per volume della rete reticolata [mmol/L]; E' è il modulo di conservazione nel plateau gommoso [MPa] registrato alla temperatura $T = T_g + 50^\circ\text{C}$, convertita in Kelvin ed R è la costante dei gas, pari a $8,314 \cdot 10^{-6}$ [L · MPa / mol · K].

2.4.8 Test di trazione

Le prove di trazione, conformemente alla norma ASTM D638, sono state condotte su campioni a forma di osso di cane di tipo 5B (Figura 2.6) ottenuti dalla fotopolimerizzazione della resina in uno stampo di silicone con uno spessore di 0,4 mm. La sorgente di luce UV è stata una DMAX Flood, dotata di lampada al mercurio e i campioni sono stati irradiati per due minuti con una dose totale di 12 KJ/cm².

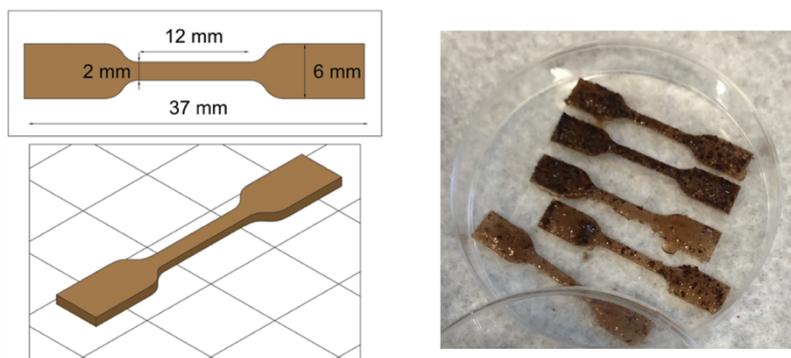


Figura 2.6 - Geometria della struttura a osso di cane di tipo 5B (figura di destra) e provini con il 20 wt% di MAC utilizzati per la prova di trazione (figura di sinistra).

Da ciascuna prova è stata ottenuta una curva sforzo-deformazione registrata a temperatura ambiente, utilizzando una macchina universale elettromeccanica, la MTS QTestTM/10 Elite della MTS System Corporation e controllata da un software di misurazione (TestWorks® 4, MTS System Corporation). È stata utilizzata una cella di carico da 500 KN e la velocità di avanzamento della macchina è stata impostata a 5 mm/min. Il valore di modulo di Young (E) è stato valutato come la pendenza della curva nella regione lineare (circa il 20% dell'allungamento totale raggiunto per ogni campione). I risultati sono stati ottenuti come valore medio di 5 misurazioni.

Un'altra prova di trazione è stata eseguita al SEM per rilevare l'innesco di una cricca e studiare la propagazione della stessa. A tale scopo è stato utilizzato un sistema DEBEN MT5000 MICROTTEST 5KN (Figura 2.7) per testare a trazione i provini (osso di cane di tipo 5B).



Figura 2.7 - Sistema DEBEN MT5000 MICROTTEST 5KN.

2.4.9 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

La microscopia elettronica a scansione (nota con l'acronimo SEM, *Scanning Electron Microscopy*) è una tecnica di analisi superficiale che sfrutta un fascio primario di elettroni che viene accelerato e focalizzato sul campione in esame. Gli elettroni secondari e retrodiffusi che vengono emessi, sono rilevati da un detector che traduce il segnale in un'immagine, consentendo così di ottenere informazioni sulla topografia del campione.

L'analisi morfologica è stata eseguita sia sulla polvere di guscio di noce di macadamia per investigare le dimensioni e la grandezza delle particelle, che sulle superfici di frattura dei campioni testati in modalità di trazione. La polvere e i campioni sono stati posizionati su diversi supporti mediante colla adesiva e successivamente metallizzati con uno strato di Pt di 5 nm, utilizzando lo strumento Q150T S (*Figura 2.8*).



Figura 2.8 - Sistema Q150T S.

2.4.10 Prove di durezza e rugosità

La durezza è stata misurata tramite uno strumento di indentazione Shore D secondo la norma ASTM2240.

La rugosità è stata indagata utilizzando un rugosimetro RTP80 Alpa, con un'analisi svolta su una lunghezza di 1,5 mm e un taglio di 0,25 mm. Considerando che la polimerizzazione è stata effettuata in uno stampo di silicone, le misurazioni di rugosità sono state eseguite su entrambi i lati dei campioni: superficie del lato libero e superficie in contatto con il silicone. I campioni sono stati polimerizzati con una lampada UV-DMAX Flood come descritto in precedenza.

2.4.11 Test dell'angolo di contatto

L'angolo di contatto è una grandezza termodinamica, descritta dall'angolo formato tra la superficie del solido e la tangente alla superficie di separazione solido-liquido, presa nel punto

di contatto tra il liquido e il solido. La sua misura permette di determinare la bagnabilità di una superficie, capacità di un liquido di distribuirsi su una superficie solida. Per convenzione si definiscono idrofiliche le superfici aventi un angolo di contatto con l'acqua minore di 90° e idrofobiche le superfici con angoli maggiori di 90° .

L'angolometro utilizzato è un Krüss Drop Shape Analyzer-DSA100E dotato di videocamera. Il cuore dello strumento è il ripiano mobile su cui si posiziona il campione (*Figura 2.9*), che consente di regolarne la posizione lungo i tre assi di misura, al fine di ottenere una visualizzazione ottimale della goccia d'acqua depositata tramite una siringa sulla superficie del campione. Una telecamera collegata ad un computer permettere di monitorare in tempo reale questa operazione. Sono state condotte 5 misurazioni su punti diversi dello stesso campione per garantire la precisione e l'affidabilità dei dati ottenuti.

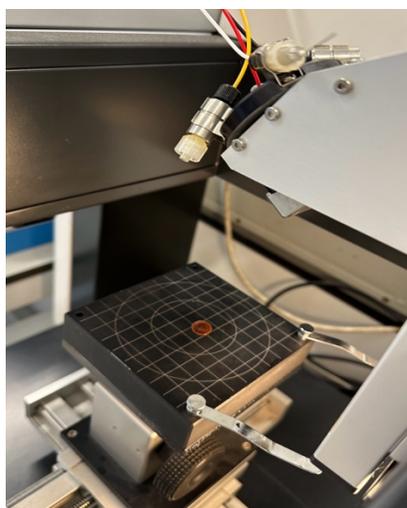


Figura 2.9 – Dettaglio ripiano mobile dell'angolmetro Krüss Drop Shape Analyzer-DSA100E

2.4.12 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (nota con l'acronimo TGA, *Thermogravimetric Analysis*) è una tecnica utilizzata per studiare le perdite di peso dei materiali durante il riscaldamento, che possono verificarsi a causa di diversi processi fisici indotti dalla temperatura, come l'ossidazione, la degradazione e la decomposizione.

In questo studio la TGA è stata utilizzata per valutare la stabilità termica dei rivestimenti tal quale e rinforzati. I test sono stati eseguiti utilizzando lo strumento Mettler Toledo TGA1 e i risultati sono stati analizzati con il software STARe. I campioni adoperati sono derivati dalla polimerizzazione con lampada UV-DMAX Flood. Il metodo scelto prevedeva una rampa di riscaldamento di $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ in atmosfera di azoto, per eliminare eventuali problematiche legate a reazioni di ossidazione e con un flusso di $40\text{ mL}/\text{min}$. Il grafico che ne deriva è un termogramma che riporta sull'asse delle ordinate il peso del campione (%) e sull'asse delle ascisse la temperatura in $^\circ\text{C}$.

3 Risultati e discussione

In questo capitolo vengono presentati e discussi i risultati delle analisi di caratterizzazione trattate nel capitolo precedente.

3.1 Sintesi del monomero

La sintesi dei precursori epossidici può essere realizzata tramite diversi approcci. Uno di questi coinvolge una reazione in un solo passaggio che fa uso dell'epicloridrina (ECH), mentre un altro prevede una reazione in due passaggi attraverso un processo di allilazione seguito da ossidazione per formare l'anello epossidico. Il vantaggio di utilizzare una reazione a due passaggi invece di una reazione a un solo passaggio, è quello di evitare l'uso dell'ECH [48], che pur essendo nota per la sua elevata reattività nell'eossidazione di monomeri bio-based funzionalizzati con gruppi OH, è una sostanza chimica cancerogena [49]. Pertanto, per evitarne l'uso e per aumentare la sicurezza dell'intero processo, è stata scelta la reazione in due passaggi. Il primo step viene eseguito utilizzando il bromuro di allile, generalmente considerato meno pericoloso rispetto all'ECH. L'allilazione ha fornito il monomero con un alto rendimento (85 %) e una buona purezza, confermato tramite analisi NMR come mostrato in *Figura 3.1*. Non è stato necessario ricorrere a tecniche di purificazione avanzate, come la cromatografia su colonna che richiederebbe una maggiore quantità di solventi. Anche la fase successiva di ossidazione è stata altamente efficace, con un rendimento superiore al 60 %.

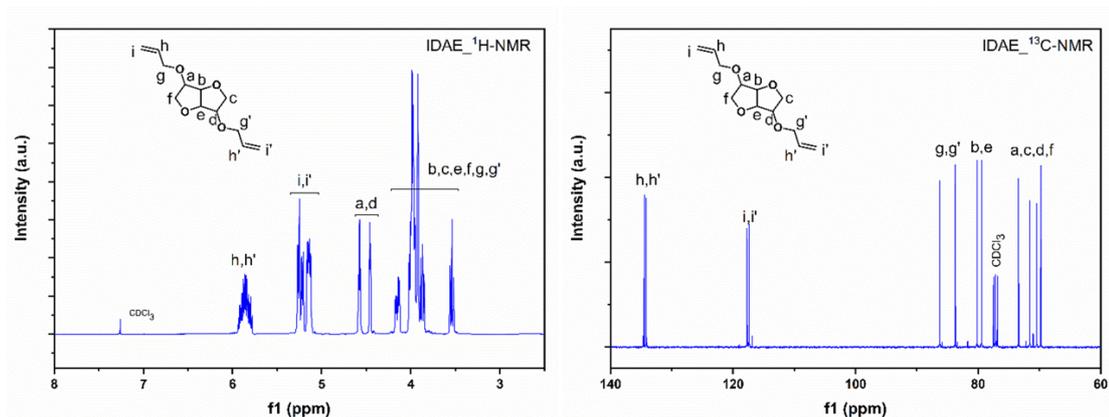


Figura 3.1 - ¹H-NMR e ¹³C-NMR dell'intermedio allilico (IDAE)

Inoltre, è stato dimostrato che l'approccio in due passaggi consente di ottenere un monomero puro contenente due gruppi funzionali epossidici, come confermato dall'analisi NMR [50] riportata in *Figura 3.2*. La formazione di un monomero bifunzionale è un requisito fondamentale per l'ottenimento una rete reticolata.

La resina epossidica così sintetizzata, denominata IDGE, è stata utilizzata come base per preparare le diverse formulazioni come descritto nella Tabella 1 (paragrafo 2.3).

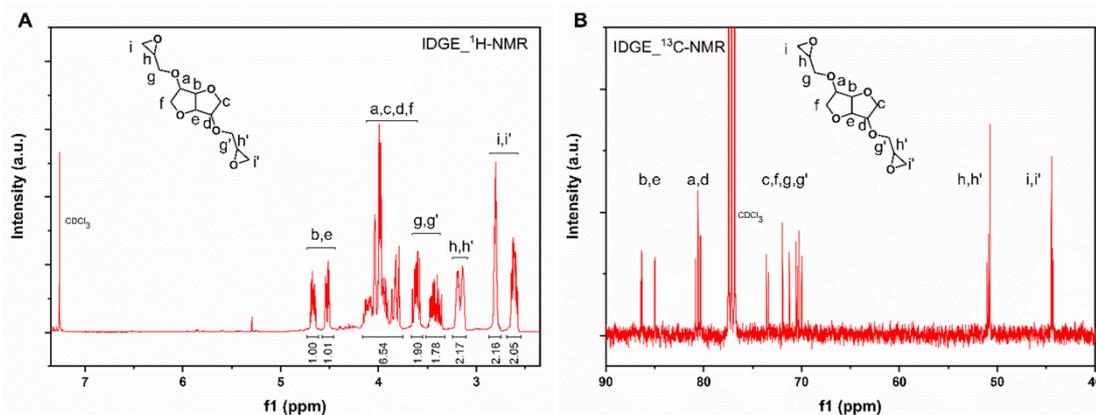


Figura 3.2 - (A) $^1\text{H-NMR}$ e (B) $^{13}\text{C-NMR}$ dell'isosorbide diglicidil etero (IDGE) sintetizzato in CDCl_3

3.2 Analisi morfologia del riempitivo

È stata condotta un'analisi SEM sulla polvere di guscio di noce di macadamia al fine di valutare le dimensioni del riempitivo e la morfologia delle particelle della polvere. I risultati di questa analisi, ottenuti a diversi ingrandimenti per il riempitivo libero, sono riportati nella *Figura 3.3*. Inoltre, attraverso un'analisi delle immagini, è stata ottenuta la dimensione media delle particelle, che risulta compresa nell'intervallo di $132 \pm 72 \mu\text{m}$ e con una forma irregolare.

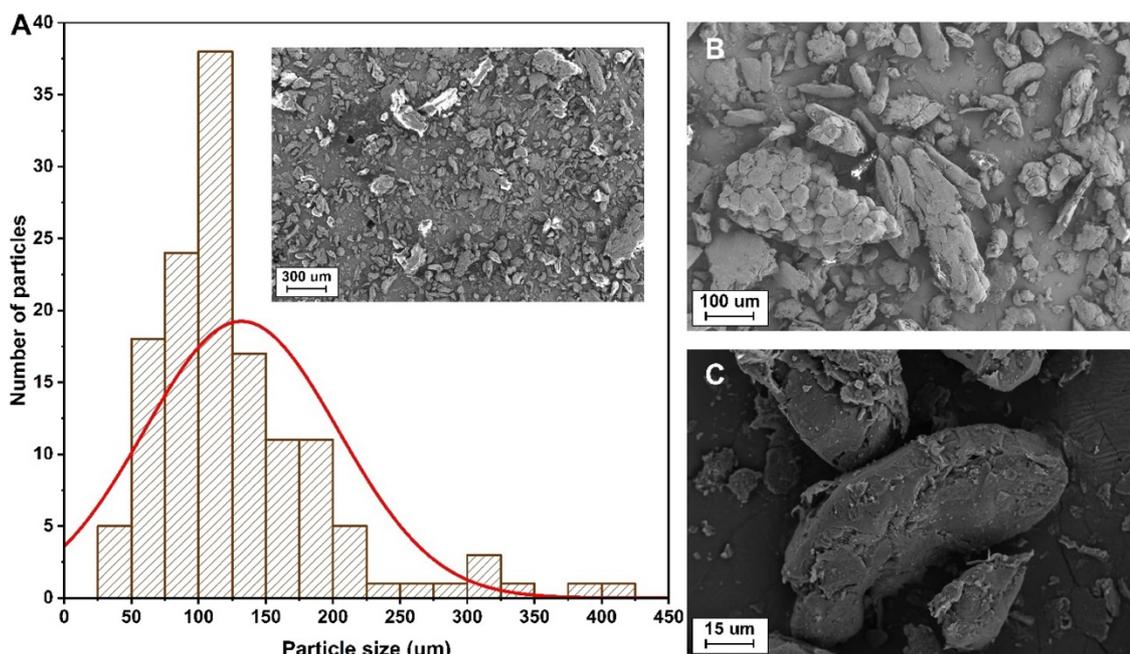


Figura 3.3 - (A) Analisi morfologica del riempitivo di guscio di noce di macadamia eseguita tramite analisi SEM (immagine a 100x). (B) Polvere di guscio di noce di macadamia con ingrandimento a 300x. (C) Immagine del riempitivo ottenuta a 2000x.

3.3 Studio della reattività del processo di polimerizzazione UV

3.3.1 Spettroscopia FT-IR e foto-DSC della formulazione tal quale

Sono state utilizzate diverse tecniche per investigare il processo cationico avviato dai raggi UV, tra cui l'analisi FT-IR in tempo reale e la foto-DSC.

Innanzitutto, è stata determinata la quantità ottimale di fotoiniziatore cationico, monitorando le cinetiche di polimerizzazione di formulazioni contenenti diverse concentrazioni di fotoiniziatore, precisamente 1 wt%, 2 wt%, 3 wt% e 5 wt%, come mostrato nella *Figura 3.4*.

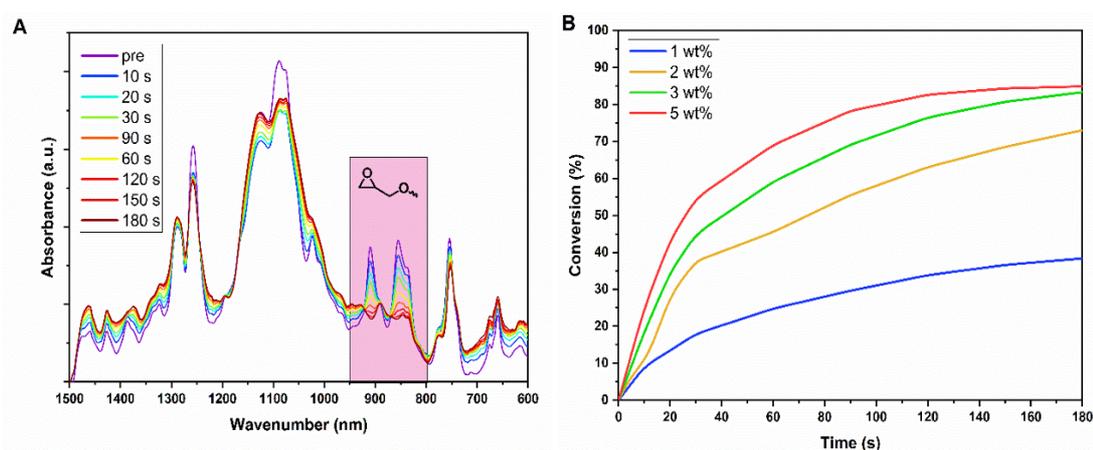


Figura 3.4 - (A) Spettri FT-IR della regione epossidica raccolti in tempi diversi e impiegati per la valutazione della conversione. Gli spettri sono stati acquisiti per l'IDGE con il 3% in peso di fotoiniziatore. (B) Conversione in funzione del tempo di irraggiamento per la formulazione tal quale contenente 1 wt% (linea blu), 2 wt% (linea gialla), 3 wt% (linea verde) e 5 wt% (linea rossa) di fotoiniziatore cationico.

La conversione epossidica ottenuta tramite FT-IR in tempo reale e foto-DSC è stata calcolata utilizzando rispettivamente l'equazione (2) del paragrafo 2.4.2 e l'equazione (3) del paragrafo 2.4.3. In *Tabella 3* viene riportato il valore medio della conversione e la deviazione standard delle tre misure eseguite per ogni formulazione.

Tabella 3 - Conversione epossidica (EC) ottenuta tramite FT-IR in tempo reale e foto-DSC per la formulazione contenente IDGE e diverse quantità di fotoiniziatore.

Formulazioni	EC _(FT-IR) [%]	EC _(foto-DSC) [%]
IDGE_1wt% PI	38 ± 8	12 ± 5
IDGE_2wt% PI	73 ± 3	57 ± 5
IDGE_3wt% PI	83 ± 2	87 ± 4
IDGE_5wt% PI	85 ± 1	85 ± 2

È emerso che incrementando la quantità di fotoiniziatore, si è ottenuto un significativo aumento della velocità di fotopolimerizzazione e della conversione finale. Tuttavia, nel confronto tra le formulazioni contenenti il 3 wt% e il 5 wt% di fotoiniziatore, si è osservata solo una leggera differenza nella velocità di polimerizzazione UV, raggiungendo comunque una conversione epossidica finale simile.

I dati FT-IR in tempo reale sono stati confermati dall'analisi foto-DSC, come illustrato in *Figura 3.5*. La foto-DSC è stata utilizzata per misurare la quantità di calore generata durante il processo di apertura dell'anello, che è correlata alla conversione. Un'area maggiore nella curva corrisponde a una maggiore conversione raggiunta durante l'irradiazione UV.

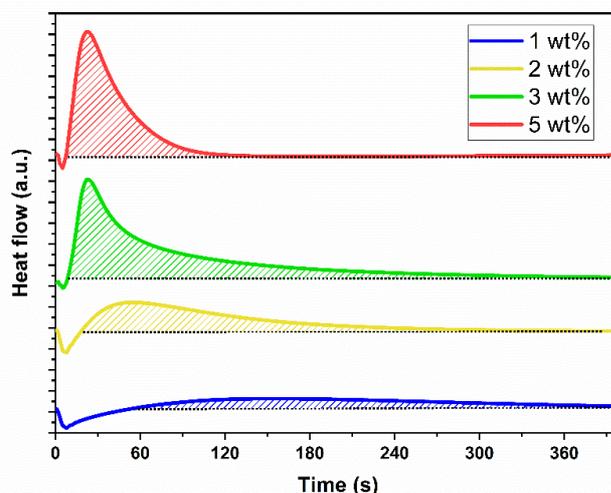


Figura 3.5 - Risultati della foto-DSC per le formulazioni di IDGE tal quale contenente diverse percentuali di fotoiniziatore: 1 wt% (linea blu); 2 wt% (linea gialla), 3 wt% (linea verde) e 5 wt% (linea rossa). I termogrammi presentano l'evoluzione del calore durante il tempo di irraggiamento.

In *Tabella 4* vengono mostrati i valori medi del h_{peak} (valore massimo della curva) e del t_{peak} (il tempo impiegato per arrivare al massimo della curva). Sono stati determinati come media dei valori dei tre campioni analizzati per ciascuna formulazione. Inoltre, è stata calcolata la deviazione standard.

Tabella 4 - Altezza del picco esotermico della reazione (h_{peak}) e tempo di picco (t_{peak}) valutato tramite foto-DSC.

Formulazioni	h_{peak} [W/g]	t_{peak} [s]
IDGE_1wt% PI	$1,9 \pm 0,5$	130 ± 8
IDGE_2wt% PI	$2,5 \pm 0,4$	58 ± 3
IDGE_3wt% PI	$10,2 \pm 2,8$	24 ± 4
IDGE_5wt% PI	$13,9 \pm 2,8$	20 ± 2

La formulazione contenente il 3 wt% e il 5 wt% di fotoiniziatore ha mostrato aree più alte rispetto a quelle con l'1 wt% e il 2 wt%, avvalorando i risultati della spettroscopia FT-IR. La conversione ha superato l'85 % per la formulazione contenente la maggiore quantità di fotoiniziatore. Inoltre, l'aumento della quantità di fotoiniziatore ha avuto un effetto positivo sulla cinetica, come indicato dall'aumento dell'altezza del picco, proporzionale alla quantità di fotoiniziatore. Questo significa che la velocità di polimerizzazione è aumentata [51],[52], confermata ulteriormente dalla diminuzione del tempo necessario per raggiungere il picco massimo, che è passato da 120 s a 20 s. Ciò indica che il tasso massimo di polimerizzazione è stato raggiunto più rapidamente quando la quantità di fotoiniziatore era del 3 o 5 wt%

Di conseguenza, è stato deciso di utilizzare il 3 wt% di fotoiniziatore per il prosieguo del lavoro, considerando l'elevata conversione e la rapida cinetica raggiunte con questa quantità.

3.3.2 Influenza dello spessore del film di IDGE: fotoreologia e analisi UV-vis

Dopo aver selezionato la quantità ottimale di fotoiniziatore, il 3 wt%, è stata studiata l'influenza dello spessore del film nel processo di polimerizzazione UV. Uno dei problemi associati alla polimerizzazione UV riguarda la capacità della luce di penetrare attraverso campioni spessi.

Per esaminare l'effetto dello spessore del campione sulla penetrazione della luce e studiare i suoi effetti, è stata condotta un'analisi fotoreologica su film di diversi spessori. I risultati, visualizzati nella *Figura 3.6*, mostrando un aumento del tempo di induzione con l'aumentare dello spessore del campione, indicando un ritardo nella reazione di reticolazione in quanto la luce UV impiega più tempo per attraversare campioni più spessi.

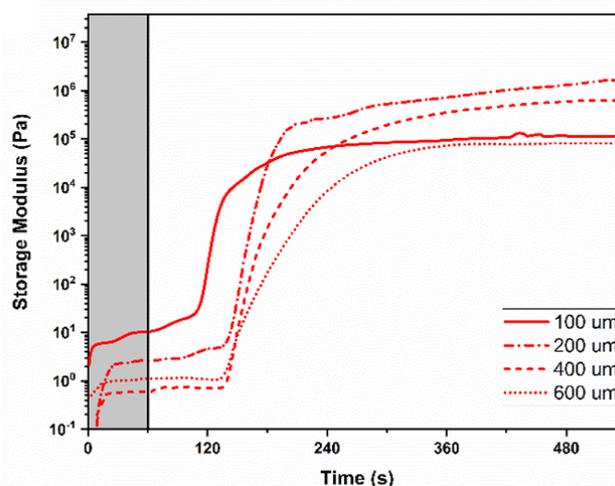


Figura 3.6 - Fotoreologia della formulazione tal quale (IDGE) analizzata al variare dello spessore del film tra le due piastre. 100 μm (linea rossa continua), 200 μm (linea-punto), 400 μm (linea-linea), 600 μm (linea punto-punto).

Pertanto, per confermare un possibile ostacolo nel processo UV dovuto all'assorbimento intrinseco del monomero della resina a base di isosorbide, è stata condotta un'analisi UV-vis. Come illustrato nella *Figura 3.7*, il monomero bio-based mostra un maggiore assorbimento nell'intervallo compreso tra 250 e 350 nm, che rappresenta la principale regione di emissione UV utilizzata per la polimerizzazione. Di conseguenza, l'assorbimento del monomero potrebbe limitare la reticolazione in campioni di resina spessi, poiché la luce UV potrebbe essere parzialmente assorbita prima di raggiungere strati più profondi.

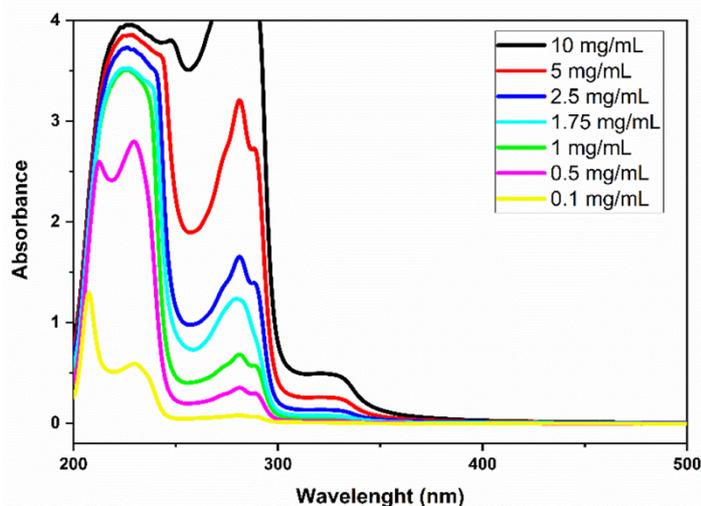


Figura 3.7 - Spettri UV-vis di IDGE a diverse concentrazioni utilizzando come solvente l'acetonitrile.

3.3.3 Caratterizzazione del sistema IDGE con macadamia

L'indagine sul processo di polimerizzazione UV è proseguita con l'analisi dell'influenza dell'aggiunta della polvere di guscio di noce di macadamia (MAC) nella formulazione tal quale, variandone la percentuale (10 wt%, 20 wt% e 30 wt%), come indicato nella *Tabella 1* (paragrafo 2.3). Questo studio è stato condotto utilizzando la fotoreologia, l'FT-IR in tempo reale e la foto-DSC, mantenendo costante il contenuto di fotoiniziatore cationico al 3 wt%.

Fotoreologia

Le quattro formulazioni sono state sottoposte ad analisi fotoreologica per seguire la cinetica di polimerizzazione. Le curve di G' (storage modulus) in funzione del tempo, rappresentate in *Figura 3.8* e registrate a uno spessore del film di 200 μm , mostrano come l'aggiunta di MAC ha aumentato il tempo di induzione. Questo può essere attribuito alla minore capacità di trasmissione della luce attraverso uno spessore maggiore del campione. La presenza del riempitivo solido e il suo effetto di assorbimento possono limitare la penetrazione della luce attraverso il campione, influenzando così il tempo di induzione misurato nel test di fotoreologia.

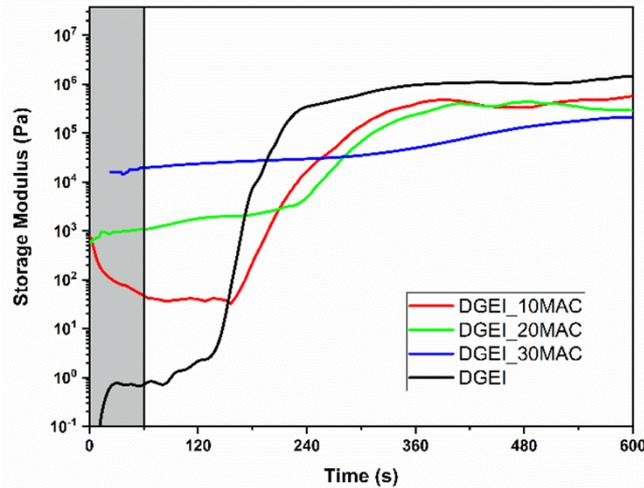


Figura 3.8 – Curve dello Storage Modulus in funzione del tempo della formulazione tal quale (linea nera) e delle formulazioni contenenti il 10 wt% (linea rossa), il 20 wt% (linea verde) e il 30 wt% (linea blu) di MAC.

Ad inizio prova, prima dell'accensione della lampada UV, si osserva un progressivo aumento del modulo passando dalla formulazione tal quale a quella contenente un maggior quantitativo di MAC. Questo fenomeno è attribuibile alla correlazione tra G' e la viscosità prima della fotoreticolazione del materiale; in questa fase lo storage modulus corrisponde a quello della formulazione liquida ed è quindi influenzato dalla presenza del riempitivo.

È stato effettuato un ulteriore test di analisi reologica per studiare la viscosità delle diverse formulazioni. In *Figura 3.8*, le curve di viscosità in funzione dello shear rate applicato confermano che il riempitivo aumenta la viscosità, soprattutto a bassi sforzi di taglio.

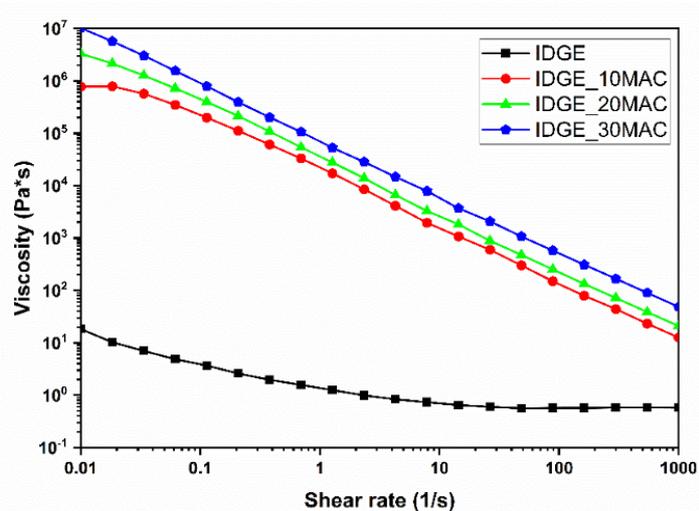


Figura 3.8 – Curve di viscosità in funzione dello shear rate delle diverse formulazioni.

Con una concentrazione di MAC del 30 wt%, è possibile che la presenza di particelle di grandi dimensioni influenzi il valore iniziale delle misurazioni fotoreologiche. Nonostante ciò, a causa della limitata trasmissione luminosa, non è stato possibile incrementare ulteriormente lo spessore del provino (200 μm).

Foto-DSC e FT-IR

La foto-DSC ha confermato che l'aggiunta di polvere di guscio di noce di macadamia ha ostacolato il processo di fotopolimerizzazione. Questo è evidente dalla *Figura 3.9*, in cui si osserva una diminuzione dell'ampiezza del picco esotermico (h_{peak}) per le formulazioni contenenti il riempitivo, indicando una cinetica più lenta e, di conseguenza, una minore velocità di polimerizzazione rispetto alle formulazioni prive di riempitivo.

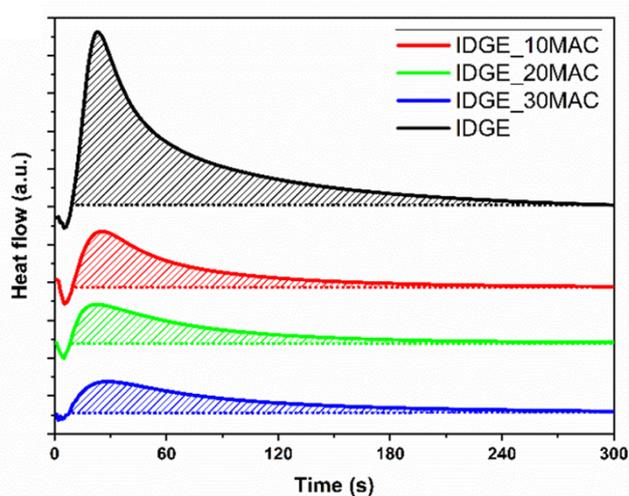


Figura 3.9 – Risultati della foto-DSC della formulazione tal quale (linea nera) e contenente il 10wt% (linea rossa), 20wt% (linea verde) e 30wt% (linea blu) di MAC.

Dai risultati dell'analisi FT-IR, mostrati in *Figura 3.10*, emerge che la conversione epossidica in superficie del rivestimento è stata influenzata in maniera minore. Questa osservazione è stata effettuata utilizzando campioni con uno spessore di 32 μm , al fine di garantire la trasmissione dei raggi IR. Tale risultato suggerisce che la formulazione è adatta per applicazioni di rivestimento, mentre potrebbero sorgere limitazioni nella conversione per campioni di spessore maggiore, il che potrebbe rappresentare un ostacolo nello sviluppo di campioni massivi.

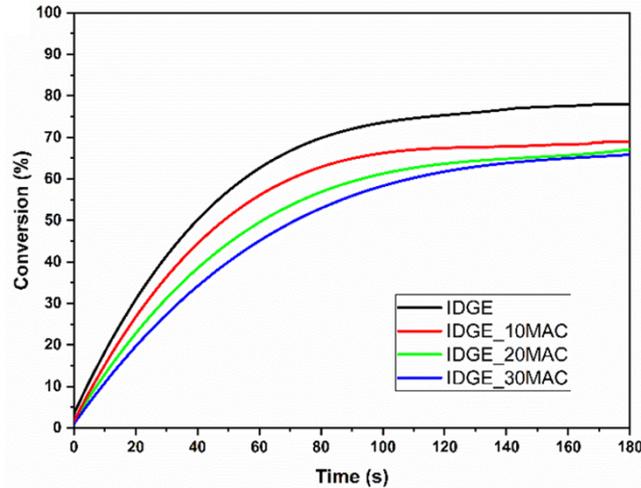


Figura 3.10 – Conversione (%) in funzione del tempo di irraggiamento per la formulazione tal quale (linea nera) e contenente il 10wt% (linea rossa), 20wt% (linea verde) e 30wt% (linea blu) di MAC.

In *Tabella 5* sono presentati, per le formulazioni contenenti MAC, i calcoli della conversione epossidica (ricavati dall'equazione 2 per FT-IR e dall'equazione 3 per foto-DSC) insieme ai valori di h_{peak} , seguiti dalle relative deviazioni standard. Questi dati sono stati ottenuti come media dei valori dei tre campioni analizzati per ciascuna formulazione.

Tabella 5 – Conversione epossidica (EC) ottenuta mediante foto-DSC e FT-IR in tempo reale per le formulazioni contenenti IDGE e diverse percentuali di MAC. La terza colonna è l'altezza del picco (h_{peak}) delle curve di polimerizzazione esotermica ottenute dalla foto-DSC.

Formulazioni	EC_{FT-IR} [%]	$EC_{foto-DSC}$ [%]	h_{peak} [W/g]
IDGE	83 ± 2	87 ± 4	$10,2 \pm 2,8$
IDGE_10MAC	69 ± 4	55 ± 6	$3,9 \pm 1,9$
IDGE_20MAC	67 ± 3	53 ± 13	$2,4 \pm 1,2$
IDGE_30MAC	$66 \pm 2,5$	57 ± 14	$2,1 \pm 0,8$

Contenuto di gel

Il contenuto di gel è stato determinato utilizzando l'equazione (4), descritta nel paragrafo 2.4.6, sul campione polimerizzato per confermare la formazione di una rete fortemente reticolata. I risultati sono presentati nella *Tabella 6*. La formulazione senza riempitivo (IDGE) ha mostrato un valore del 97 %, attribuibile alla formazione di una rete con crosslinks tra le catene polimeriche, che ha dato origine a una frazione insolubile significativa. L'aggiunta di MAC ha leggermente ridotto questo valore, probabilmente a causa della minore trasmissione della luce attraverso il campione dovuta alla presenza del riempitivo. Tuttavia, il risultato superiore

all'80% ha dimostrato la possibilità di introdurre il riempitivo senza compromettere la capacità di polimerizzare il rivestimento tramite luce UV.

Tabella 6 – Risultati contenuto di gel % per ciascuna rete reticolata

Formulazioni	% gel
IDGE	97 ± 2
IDGE_10MAC	87 ± 4
IDGE_20MAC	83 ± 3
IDGE_30MAC	$85 \pm 2,5$

3.4 Analisi delle proprietà meccaniche e termomeccaniche

3.4.1 DMTA e DSC

Per indagare le proprietà termo-meccaniche dei rivestimenti polimerizzati con i raggi UV, sono state utilizzate la DMTA e la DSC.

La *Figura 3.11* riporta le curve di storage modulus e di $\tan(\delta)$ in funzione della temperatura per l>IDGE tal quale e per le formulazioni contenenti MAC. L'analisi è stata effettuata su tre campioni per ciascuna formulazione.

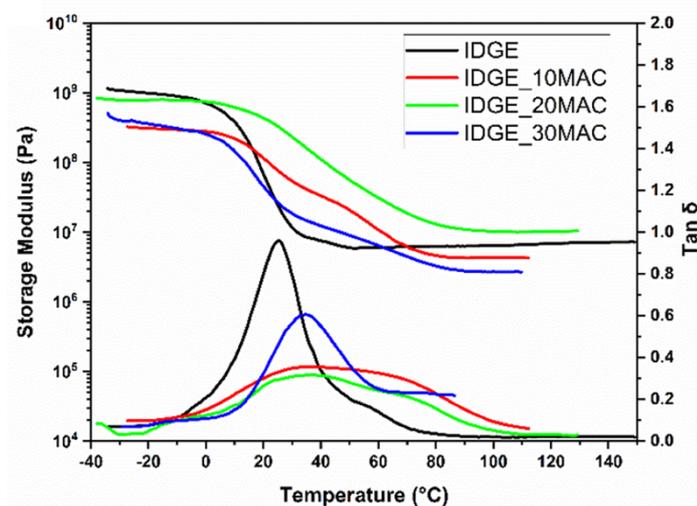


Figura 3.11 – Curve dello storage Modulus e del $\tan\delta$ in funzione della temperatura per i diversi rivestimenti polimerizzati con raggi UV

Dal grafico è possibile ricavare per ciascuna formulazione il valore della Tg come temperatura alla quale corrisponde il picco di $\tan(\delta)$ e i valori dello storage modulus al plateau elastico. Inoltre, mediante l'equazione (5) descritta al paragrafo 2.4.7, è stata calcolata la densità di reticolazione ν_c . I risultati sono riportati in *Tabella 7*.

Tabella 7 – Dati ottenuti dall'analisi DMTA per le formulazioni contenenti IDGE e IDGE con diverse percentuali di MAC.

Formulazioni	Tg [°C]	E [MPa]	v _c [mmol/dm ³]
IDGE	24 ± 5	6,3 ± 0,2	728
IDGE_10MAC	37 ± 4	4,3 ± 0,5	479
IDGE_20MAC	39 ± 3	11,0 ± 0,5	1218
IDGE_30MAC	29 ± 5	3,4 ± 0,7	387

L'aggiunta di MAC ha avuto un effetto positivo sulle proprietà termomeccaniche dei rivestimenti a matrice epossidica, causando aumento della Tg per le formulazioni contenenti il 10 wt% e il 20 wt% di MAC. In particolare, i rivestimenti dell'IDGE tal quale hanno presentato una Tg di circa 24 °C, mentre i rivestimenti contenenti rispettivamente il 10 wt% e il 20 wt% di polvere di guscio di noce di macadamia hanno mostrato una Tg di circa 37 e 39 °C (Figura 3.12).

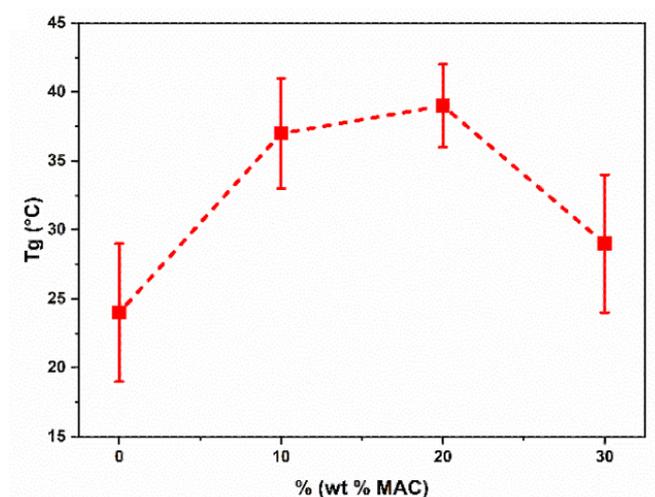


Figura 3.12 – Temperatura di transizione vetrosa (Tg) dei rivestimenti polimerizzati con raggi UV in funzione della quantità percentuale di MAC dispersa.

Dall'analisi FT-IR condotta sulla MAC (Figura 3.13), è evidente la presenza di gruppi idrossilici, come indicato dalla banda OH pronunciata; quindi, l'interazione tra il filler e la matrice epossidica genera un effetto positivo, dovuto proprio alle proprietà intrinseche della polvere di macadamia e alle forti interazioni tra i due.

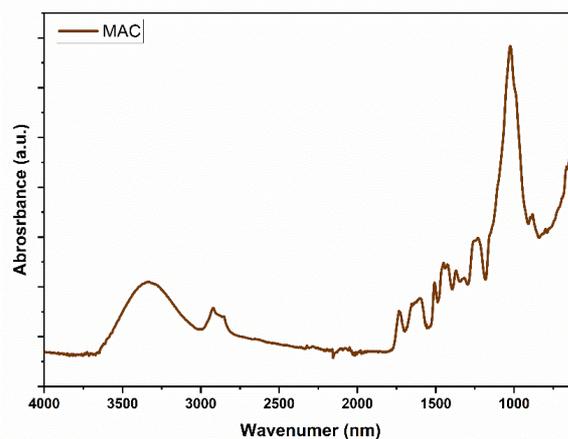


Figura 3.13 – Spettro FT-IR della polvere di guscio di noce di macadamia (MAC)

Un ulteriore aumento del quantitativo di MAC fino al 30 wt% ha ridotto la Tg del rivestimento polimerizzato a circa 29 °C, valore simile a quello della rete tal quale senza filler. Questo andamento può essere spiegato considerando che:

- l'elevata quantità di riempitivo potrebbe ostacolare il processo di polimerizzazione UV, come dimostrato precedentemente durante l'indagine del processo di fotopolimerizzazione mediante foto-DSC. Di conseguenza, l'effetto positivo di rinforzo dovuto al riempitivo è controbilanciato dalla riduzione della conversione dei gruppi epossidici con una diminuzione della densità di reticolazione. Ciò è confermato anche dall'analisi DMTA, infatti la transizione $\tan\delta$ si allarga con l'aggiunta di MAC, suggerendo la formazione di una rete più eterogenea e con maglie irregolari;
- i gruppi idrossilici presenti sulla superficie di MAC (*Figura 3.13*) possono reagire con i gruppi epossidici impedendo la formazione di una rete ottimale, con conseguente peggioramento delle proprietà meccaniche.

Le temperature di transizione vetrosa ottenute mediante la DSC mostrano lo stesso trend di quelle ottenute con la DMTA. I dati sono raccolti nella *Tabella 8* e i termogrammi DSC sono riportati nella *Figura 3.14*. Anche attraverso questa analisi, è stato confermato un aumento della Tg nei rivestimenti polimerizzati con raggi UV contenenti MAC fino al 20 wt%, mentre nella formulazione contenente il 30 wt% di riempitivo è stato possibile osservare una riduzione del valore di Tg, passando dai 55 °C del campione contenente il 20 wt% di MAC a circa 47 °C.

Tabella 8 – Valori di T_g valutati come punti di inflessione nel termogramma DSC per le formulazioni di IDGE tal quale e di IDGE con diverse percentuali di MAC.

Formulazioni	T_g [°C]
IDGE	39 ± 3
IDGE_10MAC	50 ± 3
IDGE_20MAC	55 ± 2
IDGE_30MAC	47 ± 2

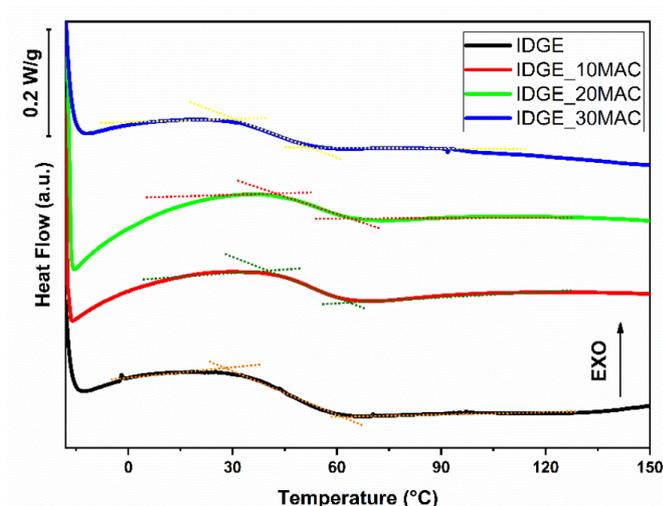


Figura 3.14 – Termogrammi DSC per i rivestimenti polimerizzati: IDGE tal quale (linea nera), IDGE_10MAC (linea rossa), IDGE_20MAC (linea verde) e IDGE_30MAC (linea blu). Le curve riportate sono relative al secondo riscaldamento.

3.4.2 Test di trazione

Attraverso prove di trazione è stato indagato il comportamento meccanico dei rivestimenti polimerizzati con raggi UV. In *Figura 3.15* sono rappresentate le curve sforzo-deformazione come media di cinque campioni per ciascuna formulazione e i dati raccolti sono riportati in *Tabella 9*.

Tabella 9 – Proprietà meccaniche ricavate dalle prove di trazione: modulo elastico (E), resistenza alla rottura (σ) e allungamento a rottura (ϵ).

Formulazioni	E [MPa]	σ [MPa]	ϵ [%]
IDGE	123 ± 21	10 ± 5	40 ± 6
IDGE_10MAC	205 ± 18	16 ± 6	10 ± 2
IDGE_20MAC	131 ± 10	7 ± 1	9 ± 4
IDGE_30MAC	47 ± 7	3 ± 1	16 ± 5

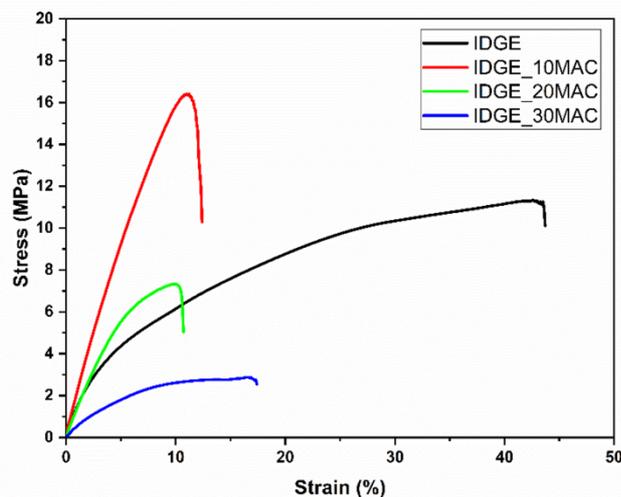


Figura 3.15 – Grafico sforzo-deformazione per i film ottenuti dalle diverse formulazioni polimerizzate con raggi UV: IDGE tal quale (linea nera), IDGE_10MAC (linea rossa), IDGE_20MAC (linea verde) e IDGE_30MAC (linea blu).

L'aggiunta di MAC fino al 20 wt% ha avuto un impatto positivo sul modulo di Young, determinandone un aumento, in accordo con quanto osservato nella DMTA. Il rivestimento rinforzato contenente il 10 wt% di MAC ha presentato la resistenza a rottura e il modulo di Young più elevati (rispettivamente 16 MPa e 205 MPa). Di contro, la formulazione fotopolimerizzata con il 30 wt% di MAC ha causato una significativa diminuzione delle proprietà meccaniche, come mostrano i valori riportati in *Tabella 5*. Questo effetto può essere ricondotto alla spiegazione fornita nel paragrafo 3.4.1: i benefici dell'aggiunta del riempitivo, come la rigidità e le buone proprietà meccaniche, potrebbero essere controbilanciati dalla riduzione della densità di reticolazione, con conseguente peggioramento delle stesse proprietà meccaniche dei campioni.

È importante sottolineare che le prove di trazione sono state eseguite a temperatura ambiente, che è prossima alla Tg dei campioni, soprattutto di quelli privi di riempitivo. Questo potrebbe essere uno dei motivi alla base della maggiore dispersione dei dati per questo sistema.

3.5 Analisi SEM

L'analisi SEM è stata eseguita sulle superfici di frattura dei termoindurenti testati in modalità di trazione, utilizzando i provini a osso di cane di tipo 5B dopo la rottura. Le immagini topografiche acquisite a diverse scale di ingrandimento sono riportate in *Figura 3.16* per l'IDGE tal quale, in *Figura 3.17* per l'IDGE_10MAC, in *Figura 3.18* per l'IDGE_20MAC e in *Figura 3.19* per l'IDGE_30MAC.

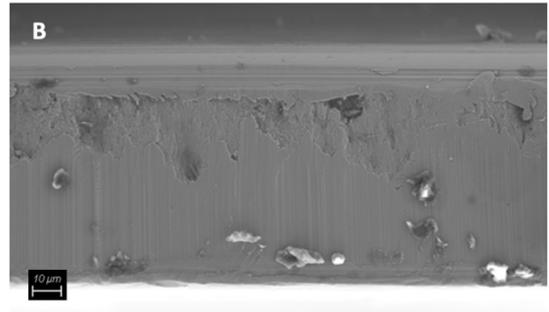
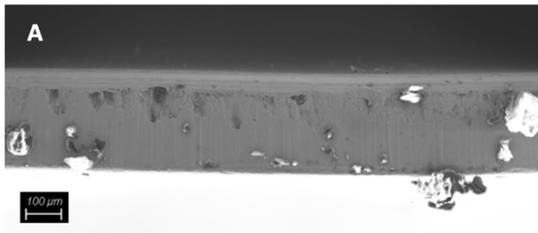


Figura 3.16 – Ingrandimento 500X (A) e 1000X (B) delle superfici di frattura del campione IDGE tal quale senza filler.

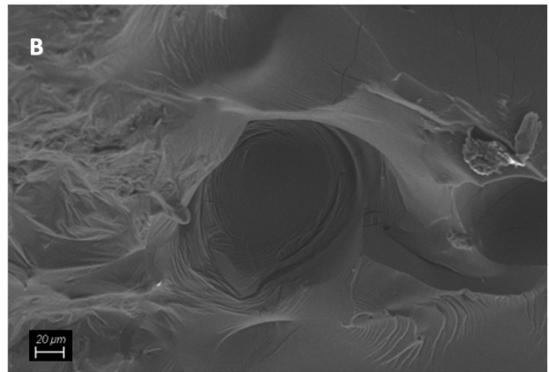
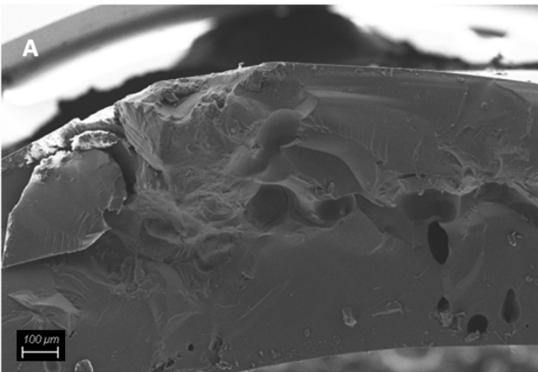


Figura 3.17 – Ingrandimento 150X (A) e 600X (B) delle superfici di frattura del campione IDGE_10MAC.

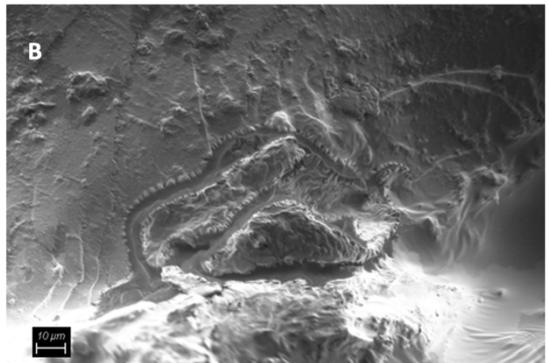
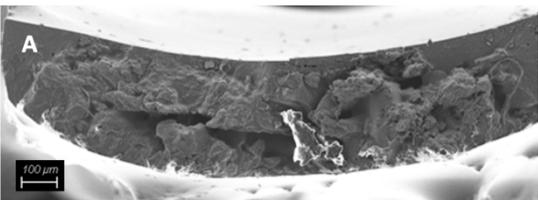


Figura 3.18 – Ingrandimento 150X (A) delle superfici di frattura e 5000X (B) dell'interfaccia matrice-filler del campione IDGE_20MAC.

L'interfaccia tra la MAC e la resina, mostrata in *Figura 3.18 (B)*, non evidenzia vuoti o disomogeneità, indicando un'efficace interazione tra il riempitivo e la matrice polimerica.

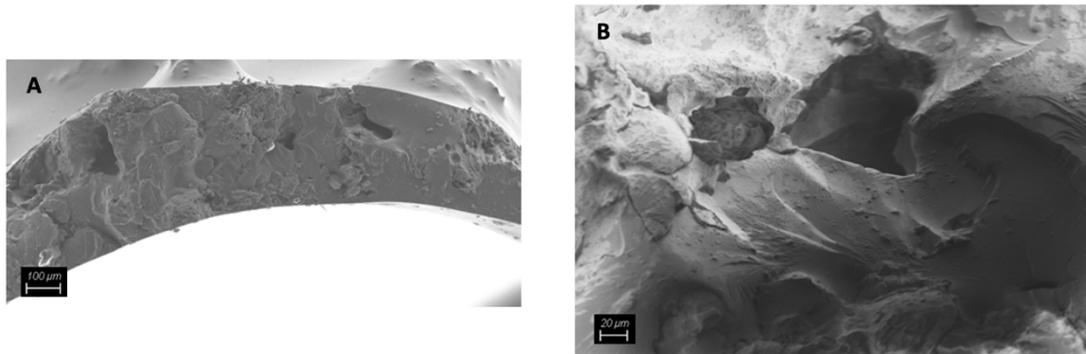


Figura 3.19 – Ingrandimento 150X (A) e 1000X (B) delle superfici di frattura del campione IDGE_30MAC.

Invece, osservando la superficie di frattura del termoindurente contenente il 30 wt% di MAC (Figura 3.19), è possibile rilevare la presenza di vuoti, che evidenziano la fuoriuscita delle particelle di riempitivo durante la frattura. L'effetto negativo causato dall'aggiunta del 30 wt% di MAC potrebbe essere attribuibile all'aumento dell'area interfacciale tra la matrice e il riempitivo, che può agire come punto di innesco per la formazione di cricche e del debonding, impedendo la creazione di una rete coesa all'interno del materiale.

Inoltre, è stata compiuta un'analisi SEM in tempo reale durante le prove di trazione al fine di ottenere informazioni sulla nucleazione e propagazione delle fratture su un campione contenente il 10 wt% di MAC. Le cricche si sono formate in diversi punti del provino e la Figura 3.20 mostra la sequenza di nucleazione e propagazione delle cricche di un campione sottoposto a trazione con il 10 wt% di MAC.

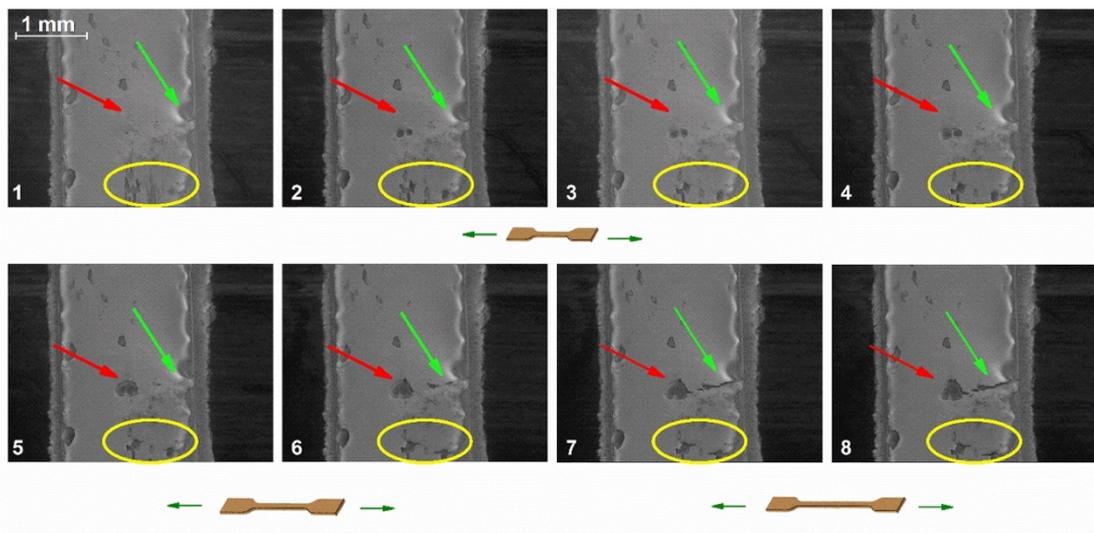


Figura 3.20 – Sequenza di nucleazione e propagazione della cricca nelle prove di trazione in tempo reale del termoindurente IDGE_10MAC in cui è possibile notare: debonding tra matrice e riempitivo (frecche verdi); coalescenza del difetto (frecche rosse); regione di nucleazione della cricca (cerchio giallo). Le immagini sono state scattate con un ingrandimento di 300X da 0,50 a 0,80 mm di allungamento.

La freccia verde indica la generazione di una cricca sulla superficie, seguita da una sua propagazione all'interno del campione in modo simile a una cricca tradizionale. Si notano, inoltre, altri punti in cui si verificano fenomeni di nucleazione: per esempio, la freccia rossa indica la formazione di due difetti e la tendenza di due pori adiacenti a crescere e coalizzarsi durante la deformazione. Infine, il cerchio giallo mette in evidenza una serie di cricche che si nucleano in due pori separati, posizionati lungo il diametro perpendicolare alla direzione di carico, dove l'intaglio del poro mostra il maggiore effetto di intensificazione dello sforzo.

L'ulteriore analisi, riportata nella *Figura 3.21*, ha permesso di individuare la frattura massiva in una fase avanzata e come questa si sia propagata in direzione perpendicolare allo sforzo di trazione applicato.

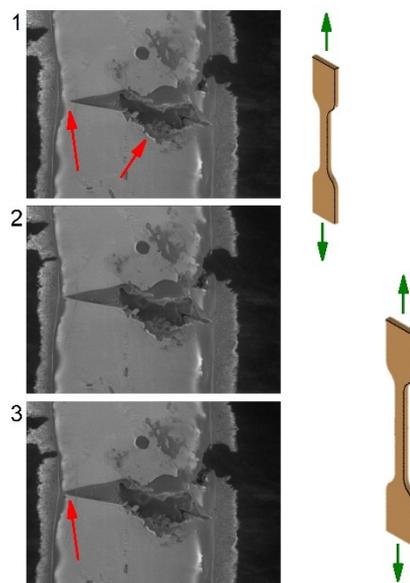


Figura 3.21 – Le immagini 1, 2 e 3 sono state scattate durante il test di trazione per evidenziare la propagazione della frattura in una fase avanzata (IDGE_10MAC).

3.6 Proprietà superficiali

L'aggiunta di MAC ha portato benefici non solo alle proprietà meccaniche, ma anche alle proprietà superficiali dei rivestimenti.

3.6.1 Durezza e rugosità

La durezza superficiale, misurata utilizzando il durometro Shore D, ha registrato un notevole aumento con l'aggiunta di MAC, è passata da 19 nel caso del rivestimento IDGE tal quale fotopolimerizzato, a 72 per l'IDGE contenente il 30 wt% di polvere di guscio di noce di macadamia. Di conseguenza, l'aggiunta del riempitivo ha portato ad un significativo miglioramento della durezza superficiale dei rivestimenti bio-based polimerizzati con raggi UV. Si ipotizza quindi che la MAC possa trovare importanti applicazioni nei rivestimenti protettivi.

Inoltre, la presenza di MAC ha influenzato la rugosità superficiale dei rivestimenti, determinando un aumento della rugosità superficiale: il valore più alto è stato raggiunto per il rivestimento contenente il 30 wt% di MAC.

I dati ricavati dalle prove di durezza e di rugosità sono riportati in *Tabella 10*.

Tabella 10 – Valori di durezza (H) e di rugosità superficiale media (Ra) dei rivestimenti polimerizzati con raggi UV.

Formulazioni	H	Ra (lato silicone)	Ra (lato libero)
	Shore D	[μm]	[μm]
IDGE	19 ± 5	$0,5 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,2$
IDGE_10MAC	54 ± 10	$0,8 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,3$
IDGE_20MAC	68 ± 5	$1,2 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,5$
IDGE_30MAC	72 ± 2	$2,9 \pm 0,7$	$17,0 \pm 0,9$

3.6.2 Angolo di contatto

Un altro aspetto dell'effetto della MAC è stato indagato attraverso la misurazione dell'angolo di contatto, che ha rilevato un aumento dell'idrofilia del rivestimento con l'aggiunta del riempitivo.

I dati ottenuti sono mostrati in *Tabella 11*.

Tabella 11 – Angoli di contatto dei rivestimenti polimerizzati.

Formulazioni	Angolo di contatto [$^{\circ}$]
IDGE	50 ± 3
IDGE_10MAC	33 ± 2
IDGE_20MAC	14 ± 3
IDGE_30MAC	9 ± 2

L'angolo di contatto con l'acqua del termoindurente senza MAC è stato di circa 50° , mentre con l'aggiunta di MAC, in particolare con il 30 wt%, l'angolo di contatto è drasticamente diminuito a 9° (*Figura 3.22*). Questo cambiamento può essere attribuito alla natura chimica della MAC, che presenta gruppi idrossilici sulla sua superficie (come mostrato precedentemente in *Figura 3.13*), aumentando l'idrofilia del materiale.

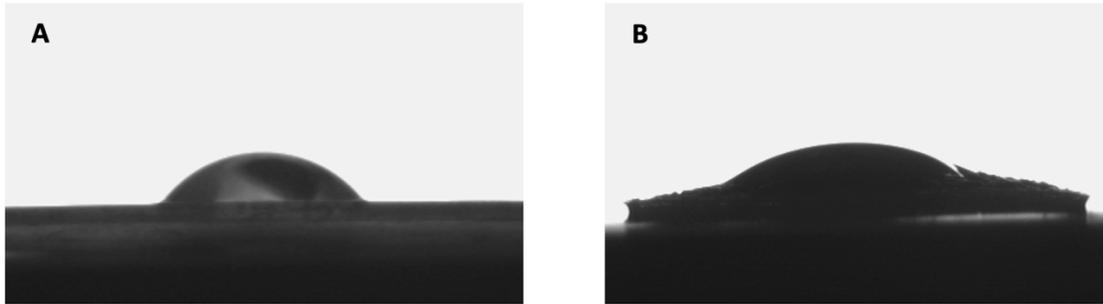


Figura 3.22 – Immagini dell'angolo di contatto con l'acqua: (A) rivestimento IDGE tal quale e (B) rivestimento IDGE con il 30 wt% di MAC.

3.7 TGA – degradazione termica

Successivamente è stata analizzata la degradazione termica, mediante la tecnica di analisi termogravimetrica. La curva TGA del solo riempitivo è riportata in *Figura 3.23* mentre i risultati ottenuti per i diversi rivestimenti polimerizzati sono mostrati in *Figura 3.24*.

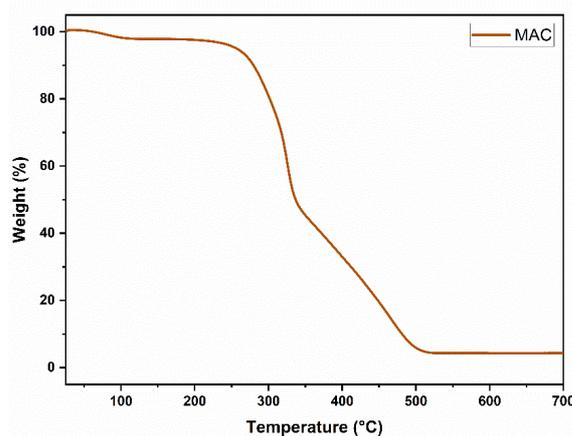


Figura 3.23 - TGA della polvere di guscio di noce di macadamia.

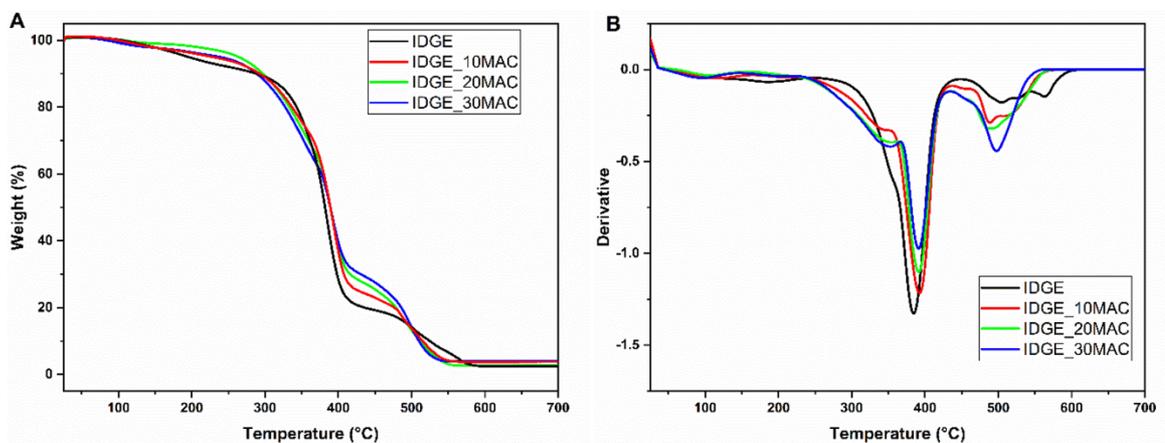


Figura 3.24 – Curve (A) TGA e (B) derivate dei campioni polimerizzati: IDGE tal quale (linea nera), IDGE_10MAC (linea rossa), IDGE_20MAC (linea verde) e IDGE_30MAC (linea blu).

L'introduzione della MAC ha avuto un effetto positivo anche sulla degradazione termica, aumentando la temperatura di degradazione nei rivestimenti contenenti il riempitivo; tuttavia, si può osservare un leggero spostamento dell'inizio della degradazione a temperature più basse. Questo fenomeno può essere spiegato considerando la presenza del riempitivo e la sua intrinseca tendenza alla degradazione, attribuibile all'interazione tra la matrice polimerica e il riempitivo bio-based. La curva derivata (*Figura 3.24 B*) mostra la temperatura alla quale la degradazione raggiunge la massima velocità, evidenziata dal picco più basso della curva, che in questo caso è compreso tra i 350 °C e i 400 °C per tutti i termoindurenti.

3.8 Confronto con le resine epossidiche commerciali di origine fossile

L'indagine si è conclusa con un confronto tra le proprietà dei rivestimenti bio-based rinforzati con MAC, tra cui la T_g , il modulo di Young e la durezza, e le proprietà dei film ottenuti da corrispondenti termoindurenti epossidici di origine fossile. Le resine commerciali sono state polimerizzate utilizzando la stessa procedura impiegata per i rivestimenti bio-based rinforzati, al fine di condurre una valutazione e un confronto delle proprietà riducendo al minimo gli effetti legati al processo.

Per il confronto sono stati selezionati diversi monomeri glicidil etere con struttura alifatica (NPGDGE), ciclica (CEDGE) o aromatica (BADGE) e ciclo-alifatico-epossi (ECC), le cui strutture chimiche sono riportate in *Figura 2.2* (paragrafo 2.1). Le diverse analisi sono state condotte seguendo gli stessi metodi impiegati per i rivestimenti bio-based, e tutti i dati acquisiti sono stati riportati nella *Tabella 12*.

In *Figura 3.25* sono riportate le curve ottenute dall'analisi DMTA delle resine epossidiche disponibili in commercio; dal picco di $\tan(\delta)$ è stato ricavato il valore della T_g per ciascuna resina.

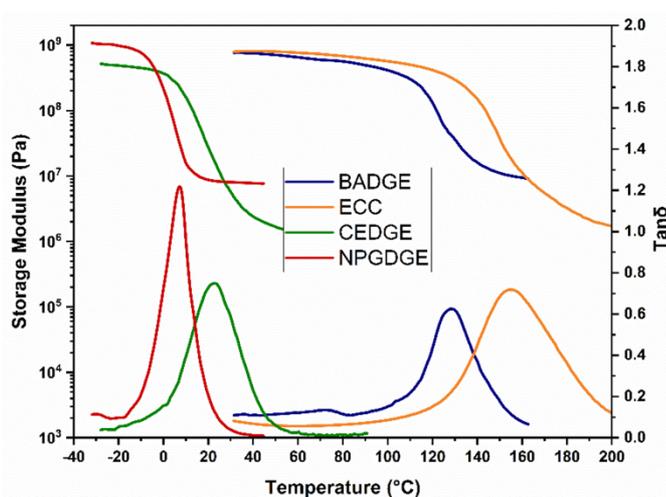


Figura 3.25 - Curve del modulo conservativo e di $\tan\delta$ delle resine epossidiche disponibili in commercio.

Tabella 12 - Confronto della temperatura di transizione vetrosa (T_g), del modulo di Young (E) e della durezza (H) tra i rivestimenti bio-based e quelli derivanti da fonti fossili.

Formulazioni	T_g [°C]	E [MPa]	H - Shore D
IDGE	24	123	19
IDGE_10MAC	37	205	54
IDGE_20MAC	39	131	68
IDGE_30MAC	29	47	72
NPGDGE	7	31	30
CEDGE	20	10	27
ECC	158	645	68
BADGE	129	709	70

Il rivestimento a base isosorbide dimostra di poter competere con alcune delle resine epossidiche in termini di valori di T_g . L'IDGE tal quale ha valori di T_g simili a quelli ottenuti con resine a base di neopentile e di cicloesano. Tuttavia, l'aggiunta di MAC ha migliorato la struttura reticolare, ad un aumento di T_g rispetto a NPGDGE (7 °C) e CEDGE (20 °C). Invece, le resine contenenti strutture rigide, come gli anelli aromatici per il BADGE o gli anelli cicloalifatici per l'ECC, hanno mostrato T_g più elevate (oltre 100 °C) a causa della struttura chimica dei monomeri di partenza.

I valori di modulo di Young, che misurano la rigidità dei materiali, seguono una tendenza simile a quella della T_g , indicando che l'IDGE ha prestazioni comparabili con NPGDE e CEDGE, mentre le resine rigide, BAGDE e ECC, hanno raggiunto valori più elevati.

Valutando la durezza superficiale, i rivestimenti rinforzati con MAC hanno mostrato un valore simile a quello delle resine termoindurenti a base aromatica. Questo suggerisce che l'aggiunta di polvere di guscio di noce di macadamia può migliorare le proprietà superficiali delle resine a base isosorbide, riducendo così il divario di prestazioni rispetto alle resine disponibili in commercio.

4 Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati esaminati gli effetti dell'aggiunta di un riempitivo di origine biologica, la polvere di guscio di noce di macadamia, in una resina epossidica derivata dall'isosorbide. La sintesi di questa resina è stata realizzata attraverso una reazione in due fasi, seguendo un processo che ha coinvolto un intermedio dialle e una successiva ossidazione dei legami allilici per l'ottenimento dei gruppi epossidici. Questa metodologia è stata adottata al fine di evitare l'utilizzo di sostanze chimiche dannose, come l'epicloridrina, contribuendo così a migliorare la sua idoneità per applicazioni bio-based.

Il rivestimento è stato indotto a reticolazione tramite un processo di polimerizzazione cationica avviato mediante l'esposizione a raggi UV. Questa scelta è stata fatta con l'obiettivo di ridurre sia i tempi di produzione che i costi energetici associati alla realizzazione dei rivestimenti.

Il processo di fotopolimerizzazione è stato oggetto di studio attraverso analisi FT-IR, foto-DSC e fotoreologia, al fine di comprendere l'influenza del fotoiniziatore e per ottimizzare la composizione del polimero utilizzato. Inoltre, è stata condotta una valutazione per comprendere l'effetto della presenza della polvere di guscio di noce di macadamia sulla fotopolimerizzazione e sulle proprietà del rivestimento risultante. La fotoreologia ha evidenziato che la presenza del riempitivo solido e il suo effetto di assorbimento limitano la penetrazione della luce attraverso il campione, con conseguente aumento del tempo di induzione. La foto-DSC ha mostrato che l'aggiunta di MAC ha ostacolato il processo di fotopolimerizzazione, confermando una cinetica più lenta. Inoltre, dai risultati dell'analisi FT-IR è emerso che la conversione epossidica in superficie del rivestimento è stata influenzata in modo limitato dal riempitivo per campioni con uno spessore di 32 μm , garantendo la formulazione adatta per applicazioni di rivestimento.

L'effetto positivo dell'aggiunta di MAC sulle proprietà termomeccaniche è stato dimostrato fino a un contenuto del 20 wt% nella formulazione fotopolimerizzabile. Ciò ha comportato un aumento della Tg da 24 °C, riscontrata nel rivestimento IDGE tal quale a 39 °C per il rivestimento contenente il 20 wt% di MAC. Tuttavia, è stato osservato un calo delle proprietà termomeccaniche quando il contenuto del riempitivo è stato aumentato al 30 wt%, fenomeno che può essere spiegato dalla natura chimica del riempitivo, che concorre in modo competitivo alla conversione dei gruppi epossidici e alla densità di reticolazione nei rivestimenti polimerizzati.

Nonostante questa diminuzione di proprietà termomeccaniche con il 30 wt% di MAC, la durezza superficiale è aumentata in modo significativo grazie all'aggiunta del riempitivo: passando da 19, nell'IDGE tal quale polimerizzato con raggi UV, a 72 nei rivestimenti reticolati contenenti il 30 wt% in peso di polvere di guscio di noce di macadamia, ipotizzando quindi future applicazioni nel campo dei rivestimenti protettivi.

In conclusione, i risultati indicano che i rivestimenti a base isosorbide rinforzati con MAC possono essere competitivi con alcune resine epossidiche di origine fossile, rappresentandone una valida alternativa e riducendo il divario di prestazioni tra i due tipi di materiali.

5 Bibliografia

- [1] Garrison T. F., Murawski A., Quirino R. L., “Bio-Based Polymers with Potential for Biodegradability”, *Polymers*, vol. 8 (7), 2016, doi: 10.3390/polym8070262.
- [2] Pezzana L., Melilli G., Sangermano M., Sbirrazzuoli N., Guigo N., “Sustainable approach for coating production: Room temperature curing of diglycidyl furfuryl amine and itaconic acid with UV-induced thiol-ene surface post-functionalization”, *Reactive and Functional Polymers*, vol. 182, 2023, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105486.
- [3] Bozell J. J., Petersen G. R., “Technology Development for the Production of Biobased Products from Biorefinery Carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited”, *Green Chemistry*, vol. 12 (4), 2010, pp. 539–554, doi: [10.1039/B922014C](https://doi.org/10.1039/B922014C).
- [4] Bednarczyk P., Nowak M., Mozelewska K., Czech Z., “Photocurable coatings based on biorenewable oligomers and monomers”, *Materials*, vol. 14, n. 24, 2021, doi: 10.3390/ma14247731.
- [5] Upton B.M., Kasko A.M., “Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective”, *Chemical Reviews*, vol. 116 (4), 2016, pp. 2275–2306, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00345.
- [6] Amândio Mariana S.T., Pereira Joana M., Rocha Jorge M.S., Serafim Luísa S., Xavier Ana M.R.B., “Getting Value from Pulp and Paper Industry Wastes: On the Way to Sustainability and Circular Economy”, *Energies*, vol. 15 (11), 2022, doi: 10.3390/en15114105.
- [7] John, G., Nagarajan S., Vemula P. K., Silverman J. R., Pillai C. K. S., “Natural Monomers: A Mine for Functional and Sustainable Materials – Occurrence, Chemical Modification and Polymerization”, *Progress in Polymer Science*, vol. 92, 2019, pp. 158–209, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.02.008>.
- [8] Torres L.A.Z., Woiciechowski A.L., Tanobe V.O.D.A., Karp S.G., Lorenci L.C.G., Faulds C., Soccol C.R., “Lignin as a potential source of high-added value compounds: A review”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 263, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121499.
- [9] Pezzana L., Malmström E., Johansson M., Sangermano M., “UV-Curable Bio-Based Polymers Derived from Industrial Pulp and Paper Processes”, *Polymers*, vol. 13 (9), 2021, doi: 10.3390/polym13091530.

- [10] Haq I., Mazumder P., Kalamdhad Ajai S., “Recent advances in removal of lignin from paper industry wastewater and its industrial applications - A review”, *Bioresource Technology*, vol. 312, 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123636.
- [11] Gandini A., Lacerda Talita M., “From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances”, *Progress in Polymer Science*, vol. 48, 2015, pp. 1-39, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002.
- [12] Nechyporchuk O., Mohamed N.B., Julien B. “Production of Cellulose Nanofibrils: A Review of Recent Advances”, *Industrial Crops and Products*, vol. 93, 2016, pp. 2-25, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.02.016.
- [13] Baroncini E. A., Yadav, S. K., Palmese G. R., Stanzione G. F., “Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents”, *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, doi: 10.1002/app.44103.
- [14] Aricò F., “Isosorbide as biobased platform chemical: Recent advances”, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 21, 2020, pp. 82-88, doi: 10.1016/j.cogsc.2020.02.002.
- [15] Fenouillot F., Rousseau A., Colomines G., Saint-Loup R., Pascault J. P., “Polymers from Renewable 1,4:3,6-Dianhydrohexitols (Isosorbide, Isomannide and Isoidide): A Review”, *Progress in Polymer Science*, vol. 35 (5), 2010, pp. 578–622, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.10.001.
- [16] Flèche G., Huchette M., “Isosorbide. Preparation, Properties and Chemistry”, *Starch*, vol. 38 (1), 1986, pp. 26–30, doi: 10.1002/star.19860380107.
- [17] Saxon D. J., Luke A. M., Sajjad H., Tolman W. B., Reineke T. M., “Next-Generation Polymers: Isosorbide as a Renewable Alternative”, *Progress in Polymer Science*, vol. 101, 2020, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2019.101196.
- [18] Hong J., Radojčić D., Ionescu M., Petrović Z. S., Eastwood E., “Advanced Materials from Corn: Isosorbide-Based Epoxy Resins” *Polymer Chemistry*, vol. 5 (18), 2014, pp. 5360–5368., doi: 10.1039/C4PY00514G.
- [19] Fertier L., Ibert M., Buffe C., Saint-Loup R., Joly-Duhamel C., Robin J.-J., Giani O., “New Biosourced UV Curable Coatings Based on Isosorbide”, *Progress in Organic Coatings*, vol. 99, 2016, pp. 393–399, doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.07.001.

- [20] Pezzana L., Sangermano M., “Fully Biobased UV-Cured Thiol-Ene Coatings”, *Progress in Organic Coating*, vol. 157, 2021, doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106295.
- [21] Çakmakçi E., Şen F., Kahraman M. V., “Isosorbide Diallyl Based Antibacterial Thiol-Ene Photocured Coatings Containing Polymerizable Fluorous Quaternary Phosphonium Salt”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 7 (12), 2019, pp. 10605–10615, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b01161.
- [22] Fertier L., Koleilat H., Stemmelen M., Giani O., Joly-Duhamel C., Lapinte V., Robin J.J., “The use of renewable feedstock in UV-curable materials-a new age for polymers and green chemistry”, *Progress in Polymer Science*, vol. 38 (6), 2013, pp. 932-962, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.12.002.
- [23] Pezzana L., Melilli G., Guigo N., Sbirrazzuoli N., Sangermano M., “Photopolymerization of furan-based monomers: Exploiting UV-light for a new age of green polymers”, *Reactive and Functional Polymers*, vol- 185, 2023, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105540.
- [24] Endruweit A., Johnson M.S., Long A.C., “Curing of composite components by ultraviolet radiation: a review”, *Polymer Composites*, vol. 27 (2), 2006, pp. 119-128, doi: 10.1002/pc.20166.
- [25] Schnabel W., *Polymers and Light: Fundamentals and Technical Applications*, ch. Photopolymerization, 2007, pp. 273-304, doi: 10.1002/9783527611027.ch10.
- [26] Ligon S. C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mühlaupt R., “Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing”, *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 15, 2017, pp. 10212-10290, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00074.
- [27] Hoyle C. E., Bowman C. N., *Angewandte Chemie International*, ch. Thiol–Ene Click Chemistry, ed. 49, n. 9, 2010, pp.1540–1573, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200903924>.
- [28] M. Sangermano, I. Roppolo, and A. Chiappone, “New horizons in cationic photopolymerization”, *Polymers*, vol. 10, no. 2, 2018, doi: 10.3390/polym10020136.
- [29] Noè C., Hakkarainen M., Sangermano M., “Cationic UV-Curing of Epoxidized Biobased Resins”, *Polymers*, vol. 13 (1), 2021, doi: 10.3390/polym13010089.
- [30] Sangermano M., Razza N., Crivello J.V., “Cationic UV-curing: technology and applications” *Macromolecular Materials Engineering*, vol. 299 (7), 2014, pp. 775-793, doi: 10.1002/mame.201300349.

- [31] Reddy M. M., Vivekanandhan S., Misra M., Bhatia S. K., Mohanty A. K., “Biobased Plastics and Bionanocomposites: Current Status and Future Opportunities”, *Progress in Polymer Science*, vol. 38 (10), 2013, pp. 1653–1689, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.006.
- [32] Cortat L. O., Zanini N. C., Barbosa R. F. S., de Souza A. G., Rosa D. S., Mulinari D. R. A., “Sustainable Perspective for Macadamia Nutshell Residues Revalorization by Green Composites Development”, *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 29, 2021, pp. 3210–3226, doi: 10.1007/s10924-021-02080-y.
- [33] Moodley R., Kindness A., Jonnalagadda S. B., “Chemical composition of edible Macadamia nuts (*Macadamia integrifolia*) and impact of soil quality”, *Journal of Environmental Science and Health*, vol. 42 (14), 2017, pp. 2097-2104, doi: 10.1080/10934520701627074.
- [34] Sesana R., Delprete C., Sangermano M., “Mechanical Behavior of Macadamia Nutshells”, *Procedia Structural Integrity*, vol. 24, 2019, pp. 829–836, doi: 10.1016/j.prostr.2020.02.088.
- [35] Pakade V. E., Ntuli T. D., Ofomaja A. E., “Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions by Macadamia Nutshell Powder”, *Applied Water Science*, vol. 7(6), 2017, pp. 3015-3030, doi: 10.1007/s13201-016-0412-5.
- [36] Landucci L., Smith R. A., Liu S., Karlen S. D., Ralph J., “Eudicot Nutshells: Cell-Wall Composition and Biofuel Feedstock Potential”, *Energy and Fuels*, 34 (12), 2020, pp. 16274-16283, doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c03131.
- [37] Noè C., Cosola A., Tonda-Turo C., Sesana R., Delprete C., Chiappone A., Hakkarainen M., Sangermano M., “DLP-Printable Fully Biobased Soybean Oil Composites”, *Polymer*, vol. 247, 2022, doi: 10.1016/j.polymer.2022.124779.
- [38] Gonçalves F. A. M. M., Santos M., Cernadas T., Ferreira P., Alves P., “Advances in the Development of Biobased Epoxy Resins: Insight into More Sustainable Materials and Future Applications”, *International Materials Reviews*, vol. 67 (2), 2022, pp. 119-149, doi: 10.1080/09506608.2021.1915936.
- [39] Holzgrabe U., Wawer I., Diehl B., “Principles in NMR spectroscopy”, *NMR Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis*, 2008, pp. 1-41, doi: 10.1016/B978-0-444-53173-5.00001-9.
- [40] Günther H., *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*, 3 ed., John Wiley & Sons, 2013.

- [41] Sabu Thomas, Raju Thomas, Ajesh K. Zachariah, Raghvendra Kumar, *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, v. II, capitolo 4, Elsevier, 2017.
- [42] Pezzana L., Melilli G., Guigo N., Sbirrazzuoli N., Sangermano M., “Cationic UV Curing of Bioderived Epoxy Furan-Based Coatings: Tailoring the Final Properties by In Situ Formation of Hybrid Network and Addition of Monofunctional Monomer”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 9 (51), 2021, 17403-17412, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c06939.
- [43] Menczel J. D., Prime R., *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, Hoboken New Jersey, Wiley, 2009.
- [44] Lascano D., Lerma-Canto A., Fombuena V., Balart, R., Montanes N., Quiles-Carrillo L. “Kinetic Analysis of the Curing Process of Biobased Epoxy Resin from Epoxidized Linseed Oil by Dynamic Differential Scanning Calorimetry”, *Polymers*, 2021, doi: 10.3390/polym13081279.
- [45] Ria D. Corder, Sumner C. Dudick, Jason E. Bara, and Saad A. Khan, “Photorheology and Gelation during Polymerization of Coordinated Ionic Liquids”, *ACS Applied Polymer Materials*, vol.2, 2020, pp. 2397–2405, doi: 10.1021/acsapm.0c00343.
- [46] Nikolaidis A., Labuza T.P., “Use of dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)”, *Journal of Thermal Analysis*, vol. 47, 1996, pp. 1315–1328, doi: 10.1007/BF01992830.
- [47] Pezzana L., Melilli G., Delliere P., Moraru D., Guigo N., Sbirrazzuoli N., Sangermano M., “Thiol-ene biobased networks: Furan allyl derivatives for green coating applications”, *Progress in Organic Coatings*, v. 173, 2022, doi: 10.1016/j.porgcoat.2022.107203.
- [48] Pezzana L., Melilli G., Guigo N., Sbirrazzuoli N., Sangermano M., “Cross-Linking of Biobased Monofunctional Furan Epoxy Monomer by Two Steps Process, UV Irradiation and Thermal Treatment”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2022, doi: 10.1002/macp.202200012.
- [49] Çavuşoğlu K., Yalçın E., “Spectral shift supported epichlorohydrin toxicity and the protective role of sage”, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30 (1), 2023, pp. 1374-1385.
- [50] Łukaszczyk J., Janicki B., Frick A., “Investigation on Synthesis and Properties of Isosorbide Based Bis-GMA Analogue”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 23 (5), 2012, pp. 1149–1155, doi: 10.1007/s10856-012-4594-6.
- [51] Klikovits N., Sinawehl L., Knaack P., Koch T., Stampfl J., Gorsche C., Liska R., “UV-Induced Cationic Ring-Opening Polymerization of 2-Oxazolines for Hot Lithography”, *ACS Macro Letters*, vol. 9 (4), 2020, pp. 546–551, doi: 10.1021/acsmacrolett.0c00055.

- [52] Pezzana, L., Wolff R., Melilli G., Guigo N., Sbirrazzuoli N., Stampfl J., Liska R., Sangermano M., “Hot-Lithography 3D Printing of Biobased Epoxy Resins”, *Polymer*, vol.254, 2022, doi: 10.1016/j.polymer.2022.125097.

Ringraziamenti

Vorrei innanzitutto ringraziare il Professore Marco Sangermano, mio relatore e fonte inesauribile di conoscenza che con il suo entusiasmo, la sua professionalità e gli impagabili consigli hanno reso questo lavoro di tesi particolarmente piacevole e profondamente interessante.

Un sincero grazie a Lorenzo, per il tempo che mi ha dedicato, per i confronti costruttivi e la pazienza dimostratami in questi mesi di lavoro.

Ringrazio le mie compagne di corso Ilaria, Lorenza e Matilde, che mi sono state accanto e mi hanno sostenuto in tutto il percorso di formazione.

Desidero ringraziare la famiglia Venchi, la vostra presenza e il vostro affetto sono stati un sostegno inestimabile.

Tutto il mio amore, i miei ringraziamenti e la mia dedizione vanno ai miei genitori, che mi hanno permesso di percorrere e concludere questo cammino.

Grazie alla mia migliore amica, alla mia mamma, la più fidata consigliera, il mio punto di riferimento e colei che mi ha spronato a dare sempre il massimo.

Grazie al mio papà, la mia roccia e il mio modello di uomo, che ha sempre creduto in me.

Grazie al mio piccolo e grande fratello Alcide, per avermi motivato, ascoltato e compreso nei momenti difficili.

Un grazie speciale a Youssef, per avermi trasmesso la sua forza e spensieratezza e per avermi fatto capire che gli ostacoli esistono per essere superati.