

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

Materiali compositi da resine reticolabili derivate da biomasse e filler cellulosici



Relatori

Dott.ssa Sara Dalle Vacche
Prof.ssa Roberta Bongiovanni
Edoardo Albertini

Candidato

Martina Cirronis

Marzo 2024

Indice

1. Introduzione.....	1
2. Materiali polimerici termoindurenti sostenibili.....	3
2.1. Resine epossidiche tradizionali.....	3
2.2. Resine epossidiche biobased.....	6
2.3. Rinforzi cellulósici.....	10
2.4. Compositi biobased con filler cellulósici.....	12
3. Sezione Sperimentale	15
3.1. Materiali.....	15
3.2. Strumenti e Metodologie.....	17
3.2.1. Preparazione dei campioni.....	17
3.2.2. Processo di evaporazione dell'acqua per i materiali contenenti MFC.....	19
3.2.3. Processo di indurimento.....	20
3.2.4. Metodi di caratterizzazione.....	20
3.2.5. Stampa 3D.....	23
4. Risultati.....	25
4.1. Studio della reticolazione.....	25
4.1.1. Reticolazione di un sistema di riferimento a base di DGEBA.....	25
4.1.2. Reticolazione di mescole di DGEBA e resina NC 547 e loro compositi.....	26
4.1.3. Reticolazione di resine biobased.....	29
4.1.4. Reticolazione di compositi da resine biobased.....	34
4.2. Caratterizzazione.....	36
4.2.1. Analisi con microscopio ottico.....	36
4.2.2. Swelling.....	36
4.2.3. Prove di trazione.....	38
4.2.4. Caratterizzazione dinamo-meccanica (DMA).....	42
4.2.5. Caratterizzazione reologica.....	44
4.3. Stampa 3D.....	47
5. Conclusioni.....	49
6. Bibliografia.....	51

1. Introduzione

Negli ultimi anni si è registrato un notevole aumento di interesse nei confronti dei polimeri di origine biologica. Ciò è in gran parte dovuto alle preoccupazioni circa l'eccessiva dipendenza dai combustibili fossili e le conseguenti problematiche ambientali da essi derivanti, in particolare l'aumento delle emissioni di gas serra.

Tra i polimeri termoindurenti, la resina epossidica DGEBA (diglicidil etere del bisfenolo A) si distingue per le sue eccezionali proprietà chimiche e meccaniche, che la rendono una scelta popolare per varie applicazioni come rivestimenti, adesivi e compositi. Tuttavia, c'è una notevole spinta verso la ricerca e lo sviluppo volti a trovare alternative più rispettose dell'ambiente e della salute rispetto a DGEBA. Questo perché il bisfenolo A (BPA) rappresenta una parte significativa (oltre il 67%) della massa molecolare di DGEBA e proviene da fonti fossili (Qi et al., 2020); la restante frazione molecolare è derivata da epichloridrina la quale può essere ricavata da fonti non fossili. Il BPA è inoltre una sostanza nota per avere effetti negativi sulla salute e sull'ambiente, agendo come un interferente endocrino (TSAI, 2006).

Alcuni paesi, tra cui Canada e Francia, hanno già vietato l'uso del BPA negli imballaggi alimentari e nei materiali correlati, portando a notevoli sforzi per la transizione verso alternative più sicure e di origine biologica.

In questo scenario, i polimeri a base biologica offrono una soluzione poiché possono essere derivati da fonti rinnovabili e non commestibili come saccarosio, lignina ed alcuni oli vegetali, garantendo che non entrino in competizione con le risorse alimentari per l'uomo e gli animali.

Lo scopo principale di questa tesi è quello di sviluppare un materiale composito biobased rinforzato con microfibrille di cellulosa.

Al fine di raggiungere tale obiettivo è stata scelta per lo studio di tesi una resina epossidica a base biologica derivata dal cardanolo, un olio non commestibile estratto dai gusci di anacardi, a cui sono state aggiunte microfibrille di cellulosa in sospensione acquosa. La resina è indurita per via termica con l'ausilio di un agente indurente latente e un accelerante, entrambi amminici.

La nostra indagine comprende il monitoraggio della conversione dei gruppi funzionali reattivi mediante analisi spettroscopica. A questo scopo nello studio del processo di indurimento sono state manipolate variabili quali tempo, temperatura e rapporto molare tra epossido, agente indurente e accelerante. Valutazioni meccaniche, termiche e reologiche vengono condotte sia sulla matrice polimerica che sui compositi contenenti microfibrille di cellulosa.

Utilizzando matrici e rinforzanti di origine biologica si mira ad avere compositi sostenibili e con performance confrontabili con quelle dei compositi di origine fossile.

2. Materiali polimerici termoindurenti sostenibili

2.1. Resine epossidiche tradizionali

I polimeri termoindurenti sono ampiamente utilizzati rispetto ad altri nelle applicazioni ingegneristiche grazie alla loro versatilità e alle elevate prestazioni. Si ottengono indurendo in modo irreversibile un prepolimero attraverso l'applicazione di calore e l'utilizzo di opportuni catalizzatori o indurenti: la polimerizzazione dà luogo a un'estesa reticolazione tra le catene polimeriche in cui le ramificazioni sono unite da forti legami covalenti e la rete finale ottenuta è infusibile e insolubile.

Le resine epossidiche ricadono nella famiglia dei polimeri termoindurenti. Negli anni '30 del '900 due ricercatori hanno sintetizzato le prime resine epossidiche a partire da Bisfenolo A ed epicloridrina. Chimicamente, le resine epossidiche contengono più di un gruppo epossidico situato terminalmente o internamente nella molecola che, attraverso la reazione con un agente reticolante, permette la reticolazione e l'indurimento della resina. Il tipo più comune di gruppo funzionale è l'1,2-epossidico, l'ossido di etilene (**Figura 2.1**) è la struttura più semplice e ci si riferisce a questo tipo di struttura anche come ossirano. Un altro gruppo comune in questo tipo di strutture è il gruppo glicidile (**Figura 2.2**) (Brostow et al., 2014).

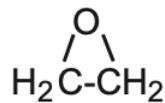


Figura 2.1 Ossido di etilene

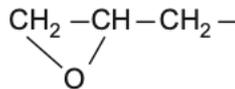


Figura 2.2 Gruppo glicidile

Il diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA), dal 1930 ad oggi continua ancora a rappresentare il tipo più comune di resina epossidica. È il prodotto di una reazione di policondensazione: i gruppi ossidrilici del bisfenolo A possono reagire con il cloro dell'epicloridrina o con il gruppo epossidico, qualunque sia il tipo di reazione i terminali di catena rimangono reattivi per il bisfenolo A. La reazione è presentata in **Figura 2.3**.

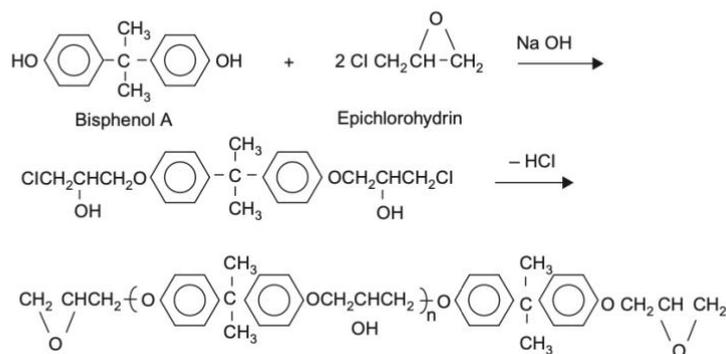


Figura 2.3 Reazione di policondensazione di bisfenolo A ed epichloridrina

Le resine epossidiche, opportunamente reticolate e rinforzate, presentano elevate proprietà termiche, meccaniche ed elettriche: godono di elevata resistenza, buon isolamento elettrico, elevata adesione ai substrati oltre che stabilità dimensionale e resistenza agli attacchi chimici; possiedono inoltre resistenza alla fatica superiore alle leghe di alluminio. Tali caratteristiche le rendono interessanti per le applicazioni in cui è richiesta elevata resistenza e leggerezza. Tuttavia, il loro utilizzo è limitato a causa della fragilità intrinseca, alla bassa tenacità a frattura e alla delaminazione nel caso di compositi a fibra lunga laminati (Bello et al., 2015).

La riduzione di queste caratteristiche negative è possibile tramite la selezione di opportuni agenti indurenti: tali agenti controllano o minimizzano la reticolazione della resina (Loos and Springer, 1983). La scelta dell'agente reticolante dipende dalla temperatura a cui si desidera che la resina epossidica reticoli: per la reticolazione a temperatura ambiente vengono utilizzate ammine alifatiche primarie, secondarie e terziarie, per la reticolazione ad alta temperatura le ammine aromatiche.

Durante la polimerizzazione delle ammine alifatiche, ciascuna ammina alifatica primaria reagisce con un gruppo epossidico, attraverso l'apertura dell'anello, per formare un legame $\text{CH}_2\text{-NH}$ e un gruppo ossidrilico pendente, la cui presenza accelera le successive reazioni di apertura dell'anello. Le ammine secondarie risultanti reagiscono in modo simile con gli anelli epossidici rimanenti per reticolare le catene polimeriche, anche se a una velocità inferiore; le ammine terziarie reagiscono con un gruppo epossidico formando una specie intermedia ionica che permetterà la formazione della rete tridimensionale (**Figura 2.4**) (Bilyeu et al., 1999).

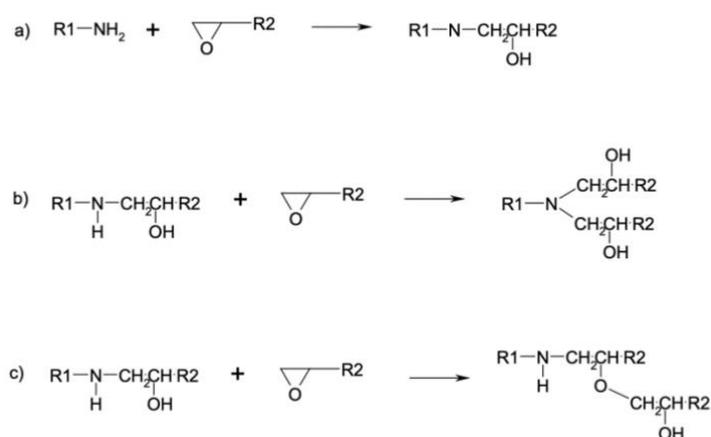


Figura 2.4 Meccanismo di polimerizzazione della resina epossidica con (a) ammina primaria, (b) ammina secondaria e (c) gruppo ossidrilico generato dalle reazioni a e b, dove R1 e R2 sono molecole funzionalizzate

Le ammine alifatiche costituiscono il gruppo più grande di agenti indurenti per le resine epossidiche. Possono essere usate per modificare la volatilità, reattività e stechiometria della resina, ma possono portare a ingiallimento quando esposte a luce ultravioletta.

Le ammine aromatiche per polimerizzare richiedono sempre calore, il loro utilizzo però apporta le migliori proprietà: aumentano infatti la resistenza all'attacco chimico e alla temperatura. Nonostante ciò, il loro utilizzo è limitato in quanto potenzialmente rischiose per la salute.

Altri tipi di indurenti utilizzati sono le ammine cicliche, che garantiscono proprietà della resina reticolata a metà tra quelle ottenibili con l'utilizzo di ammine alifatiche e aromatiche, le poliammidi, utilizzate quando non sono richieste proprietà ottimizzate e altamente specifiche, e altre ammine come la diciandiamide e gli imidazoli.

La formulazione della resina e dell'indurente è particolarmente importante in quanto determina la temperatura alla quale il materiale viene polimerizzato; tale temperatura, a sua volta, determina fortemente la temperatura di transizione vetrosa (T_g) del materiale (Hayes et al., 1997). La potenziale temperatura di transizione vetrosa e il peso equivalente epossidico, definito come il peso molecolare della resina epossidica diviso per il numero di gruppi epossidici per molecola, sono i parametri usati per selezionare la resina epossidica come matrice polimerica per applicazioni nei materiali compositi. La temperatura di transizione vetrosa permette di valutare il comportamento della resina quando essa viene sottoposta a diverse condizioni. L'esposizione ambientale (umidità, raggi UV, ossidazione, ecc.) è infatti un fattore importante da considerare quando si studiano le prestazioni a lungo termine: le resine epossidiche oltre a sostenere carichi esterni vengono anche esposte a invecchiamento termico e ad umidità durante il loro utilizzo. In particolare, è stato dimostrato che l'aumento della temperatura di esposizione causa una significativa diminuzione del modulo di trazione per le resine con bassa temperatura di transizione vetrosa; l'esposizione ad ambiente umido provoca lo stesso risultato. Dal punto di vista della viscoelasticità della resina, la dipendenza della viscosità dalla temperatura può essere considerata come un comportamento di tipo Arrhenius a temperature inferiori a quella di transizione vetrosa e la sovrapposizione delle curve tempo-temperatura permette di modellizzare il comportamento della resina al creep a breve e lungo termine (Feng et al., 2005); in conclusione, le resine con alta temperatura di transizione vetrosa risultano essere le più adatte per applicazioni strutturali.

Un altro modo per superare la fragilità intrinseca delle resine epossidiche, dovuta alla loro struttura altamente reticolata, è l'inserimento di una fase tenacizzante dispersa con dimensioni microscopiche. Ciò permette di rinforzare la matrice polimerica portando un aumento della resistenza; tuttavia, se la fase rinforzante risulta più dura della matrice, si assiste ad una diminuzione dell'allungamento percentuale della matrice stessa (Tee et al., 2022). Un nuovo approccio per evitare questo problema consiste nell'usare come filler particelle organiche e inorganiche di dimensioni nanometriche come nanotubi di carbonio, nano argille, nanofibre di carbonio e nanoparticelle di ossidi metallici (Al-Saleh and Sundararaj, 2009).

L'applicazione maggiore delle resine epossidiche e dei loro compositi risiede negli adesivi strutturali, grazie al loro elevato rapporto resistenza/peso, alle eccellenti proprietà di adesione e alla stabilità termica, ma non solo, i materiali compositi avanzati stanno sostituendo i componenti metallici in molti usi, in particolare nell'industria aerospaziale e automobilistica (**Figura 2.5**), ma hanno anche numerose e comprovate applicazioni nell'edilizia, nella medicina e nelle energie rinnovabili (celle a combustibile, bombole di stoccaggio per gas naturale compresso, pale di turbine e settore dell'energia mareomotrice) ("Technology Needs To Support Advanced Composites in the UK," n.d.).

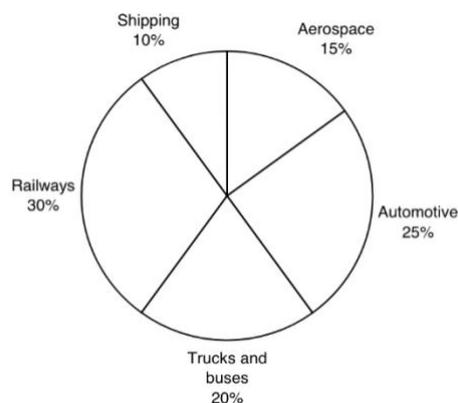


Figura 2.5 Stima delle quote di mercato dei compositi nel settore dei trasporti

La domanda di resina epossidica è in continua crescita: il mercato stimato delle resine epossidiche sarà di 12.181,8 milioni di dollari entro il 2024, con una crescita annua composta del 6,46% (Memon et al., 2022).

Le prospettive di crescita e il consumo delle resine epossidiche però pongono problematiche sia per la salute dell'uomo sia per l'impatto ambientale. I polimeri termoindurenti, quali le resine epossidiche e i loro compositi, non possono essere fusi nuovamente come nel caso dei termoplastici; infatti, i legami covalenti e il cross linking delle catene non possono essere dissolti. Il riciclo delle resine epossidiche è quindi un altro aspetto negativo nella valutazione dell'impatto ambientale. Le resine epossidiche e i loro compositi, alla fine della vita utile, non possono quindi essere riusati ma devono subire un down cycling: è possibile fare un riciclo meccanico sminuzzando le resine a fine vita tramite granulatori specifici e utilizzando la plastica granulata ottenuta come riempitivo inerte ("The recovery and reuse of thermosetting plastics - Camec," n.d.). Inoltre, le resine possono subire un processo di riciclo chimico tramite l'utilizzo di solventi, ed è facile vedere che la produzione di nuovi solventi crea enormi quantità di CO₂, tra 1.600 e 6.000 kg per ogni 1.000 kg di solvente prodotto; i solventi smaltiti vengono poi riciclati o inceneriti. Oltre a questi aspetti, è necessario tenere in considerazione il fatto che come riportato precedentemente, DGEBA grazie alle sue proprietà rimane la resina epossidica predominante a livello globale, ciò comporta però limitazioni in quanto l'uso del bisfenolo A (BPA) è limitato a causa della sua tossicità riproduttiva e delle sue proprietà di interferente endocrino (ED); sono state formulate alternative al BPA, in questo caso però presentano lacune nei dati sulla tossicità cancerogena, mutagena, riproduttiva e sulle proprietà ED delle alternative al BPA (den Braver-Sewradj et al., 2020).

2.2. Resine epossidiche biobased

Come visto, le resine epossidiche derivate da petrolio hanno una vasta gamma di utilizzi nel campo industriale e prospettive di crescita sempre maggiori per il futuro; tuttavia, presentano diverse problematiche, tra le quali il fatto che derivino da fonti fossili. Nel panorama odierno, con l'accelerazione del consumo di risorse non rinnovabili basate sui fossili, è più che mai necessario trovare alternative biobased, sfruttando la trasformazione di materie prime rinnovabili, in particolare biomasse, in combustibili sostenibili e materiali polimerici.

La conversione delle biomasse in polimeri o compositi ha un impatto positivo sia a livello economico che ambientale. Con il rapido sviluppo di materiali di origine biologica sempre più risorse naturali come olio vegetale, amido, proteine di soia e cellulosa sono state utilizzate come materia prima rinnovabile. L'olio vegetale in particolare potrebbe essere la risorsa rinnovabile

più popolare nella sintesi di resine termoindurenti di origine biologica ma, a causa della lunga catena alifatica dei trigliceridi e della sua bassa densità di reticolazione, il polimero risultante ha sempre una bassa temperatura di transizione vetrosa (inferiore a 100 °C) e proprietà meccaniche deludenti (Park et al., 2004). In generale tutte le resine epossidiche biobased hanno proprietà peggiori rispetto a DGEBA, presentano solitamente bassa temperatura di transizione vetrosa, basso modulo e proprietà termiche scarse, ciò è dovuto al loro scheletro alifatico lungo e altamente flessibile e alla bassa reattività dei gruppi funzionali, che spesso porta ad avere gruppi non reagiti all'interno della resina indurita; inoltre, spesso queste resine sono ottenute attraverso complessi processi di sintesi che le rendono meno competitive nel mercato mondiale.

Dopo la cellulosa, la lignina è il materiale naturale più abbondante sulla terra. Tra i vari materiali sostenibili e rinnovabili risulta quindi di notevole interesse dal momento che i gruppi aromatici della lignina la rendono adatta per la sintesi dei polimeri: i composti aromatici hanno migliori proprietà termiche e meccaniche e non presentano le stesse problematiche dei composti alifatici. Dalla lignina è possibile ottenere composti a basso peso molecolare come la 4-idrossi-3-metossibenzaldeide (vanillina) in **Figura 2.6**, che viene solitamente utilizzata come materiale aromatizzante o chimico in campo farmaceutico, ma può anche essere utilizzata come base biologica per sintetizzare l'equivalente resina epossidica (Nikafshar et al., 2017).

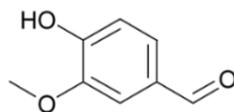


Figura 2.6 Struttura chimica della vanillina

Solitamente le resine epossidiche biobased forniscono prestazioni meccaniche inferiori rispetto a DGEBA, ciò è causato maggiormente dalla loro fragilità dovuta alla disposizione non ottimale degli anelli aromatici all'interno della struttura molecolare. È necessario l'utilizzo di un acceleratore inorganico che influisce sul processo di polimerizzazione e migliora le proprietà meccaniche della struttura epossidica modificando la struttura della rete polimerica. In **Figura 2.7** è possibile vedere l'azione di una soluzione di nitrato di calcio come acceleratore sull'arrangiamento della struttura epossidica in cui l'orientazione delle catene in una direzione specifica aumenta le proprietà meccaniche della resina.

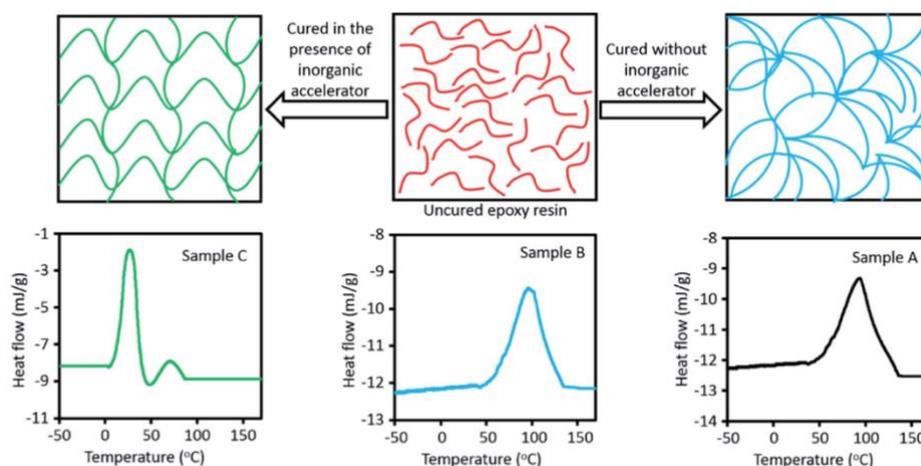


Figura 2.7 Confronto dell'arrangiamento della struttura epossidica in presenza e in assenza dell'acceleratore

Attraverso l'uso di un accelerante inorganico inoltre è possibile aumentare la percentuale dei gruppi epossidici reagiti durante la polimerizzazione: l'accelerante inorganico viene consumato interamente prima della fine della polimerizzazione e rilascia calore che favorisce la reazione dei gruppi epossidici non ancora reagiti. L'utilizzo di acceleranti inorganici aumenta sia le proprietà termiche che meccaniche delle resine biobased, rendendole comparabili con DGEBA (Nikafshar et al., 2017).

Un'altra classe di materiali naturali interessanti per applicazioni nel campo delle resine epossidiche sono gli oli essenziali, in particolare l'eugenolo, che è il costituente principale dell'olio dei chiodi di garofano. È un composto aromatico con un gruppo fenolico ed un gruppo etereo, con una catena laterale insatura; l'olefina terminale fornisce un supporto sintetico per la polimerizzazione e la modificazione chimica, mentre la catena alifatica e il gruppo metossi hanno un grande impatto sulle proprietà fisiche dei polimeri derivati dall'eugenolo (**Figura 2.8**). L'eugenolo è usato in profumeria, come aroma, olio essenziale, e in medicina come antisettico e anestetico. Era usato come base per la produzione di isoeugenolo per la sintesi della vanillina, che però oggi viene prodotta per sintesi diretta.

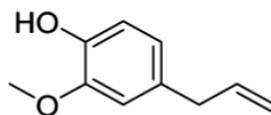


Figura 2.8 Struttura chimica dell'eugenolo

I termoindurenti a base di eugenolo hanno attirato crescente interesse. Un bisfenolo rinnovabile, 4,4'-(butano-1,4-diil)bis(2-metossifenolo), è stato sintetizzato dall'accoppiamento dell'eugenolo dalle metatesi delle olefine tramite un catalizzatore Grubbs di prima generazione, seguito da idrogenazione; dopo la purificazione, il bisfenolo è stato convertito in un nuovo bis-cianato che, dopo la completa polimerizzazione, ha mostrato una stabilità termica superiore a 350 °C e una temperatura di transizione vetrosa di 186 °C. La catena di quattro atomi di carbonio tra gli anelli aromatici ha permesso al termoindurente di avere un assorbimento di acqua solo dell'1,8% dopo un'immersione di quattro giorni, inoltre la temperatura di transizione vetrosa umida del materiale era inferiore di 198 °C rispetto a quella in assenza di umidità (Harvey et al., 2014).

Il cardanolo è un sottoprodotto non commestibile estratto dal liquido dei gusci di anacardi (CNSL). La produzione di anacardi è stimata sui 2,7 milioni di tonnellate/anno, ciò rende il cardanolo una fonte rinnovabile altamente abbondante. Inoltre, essendo un olio vegetale non commestibile non crea pressione sulla catena di approvvigionamento alimentare come capita per altri oli di origine vegetale.

Il cardanolo si presenta come un liquido giallo, chimicamente è una miscela di alchilfenoli con vari gradi di insaturazione ed è unico perché contiene una porzione fenolica con una catena laterale insatura di 15 atomi di carbonio; il CNSL è composto da acido anacardico e quantità minori di cardanolo, cardolo e metilcardolo. Le lunghe catene laterali alifatiche del cardanolo sono sature, mono-olefiniche, diolefiniche e tri-olefiniche con un valore medio di due doppi legami per molecola (**Figura 2.9**) (Caillol, 2018).

L'epossidazione del cardanolo può essere ottenuta utilizzando l'epicloridrina in presenza di soda caustica come catalizzatore. I network poliepossidici rappresentano una classe importante di polimeri termoindurenti essendo utilizzati come rivestimenti adesivi per applicazioni strutturali; la polimerizzazione diretta dei doppi legami del cardanolo epossidato seguita dalla reazione con ammine (Kanehashi et al., 2013) permette di ottenere cardanolo poliepossidico. Quest'ultimo, a causa della lunga catena alifatica, presenta temperatura di transizione vetrosa e proprietà

meccaniche inferiori rispetto a DGEBA; tuttavia, la stabilità termica e il modulo lo rendono interessante per essere usato come adesivo.

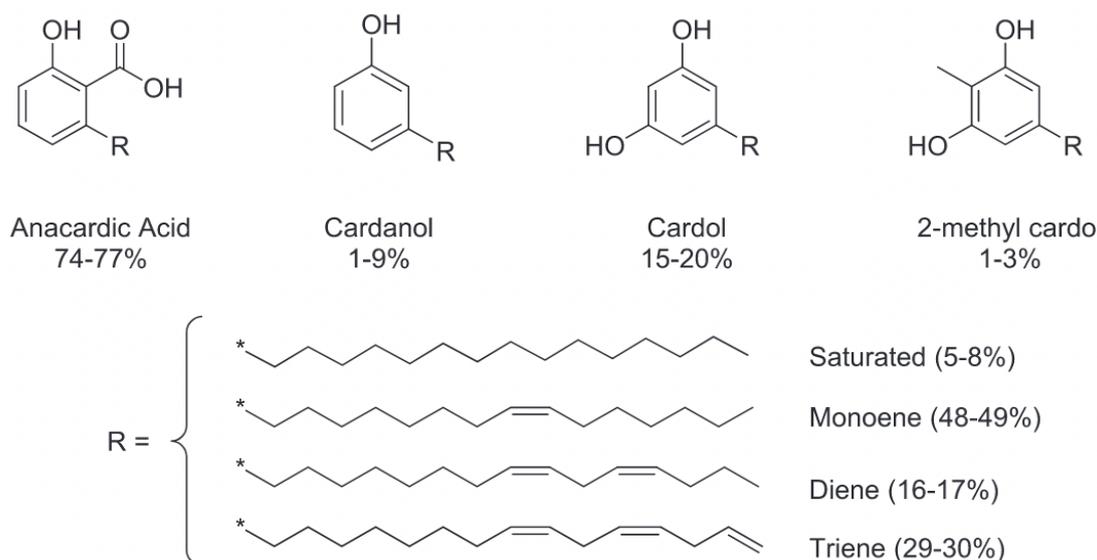


Figura 2.9 Componenti del CNSL

Come abbiamo visto è possibile ottenere compositi biobased con caratteristiche confrontabili con quelle di DGEBA, per ottenere tali caratteristiche però le resine vengono polimerizzate con l'aggiunta di agenti indurenti o acceleranti; le proprietà finali della resina dipendono fortemente dalla scelta di tali componenti. Purtroppo però gli agenti indurenti comunemente utilizzati oggi derivano da petrolio e alcuni di essi, come l'isoforone diammina (IPDA), sono tossici prima di essere polimerizzati, il che pone ulteriori problemi per la salute e per l'ambiente (Baroncini et al., 2016). Alla luce di tali problemi la ricerca è stata indirizzata verso lo sviluppo di agenti reticolanti anch'essi derivati da biomasse.

Le ammine aromatiche a base biologica possono conferire stabilità termomeccanica alle resine epossidiche polimerizzate. Il cardanolo, ad esempio, è stato funzionalizzato in uno studio per creare un'ammina aromatica biobased. Il cardanolo è già una materia prima commercialmente valida per la produzione di indurenti per resina epossidica a base amminica; tuttavia, gli attuali metodi di produzione coinvolgono formaldeide e creano ammine limitate e questo non è accettabile nell'ottica dello sviluppo di processi verdi. In un studio del 2015, condizioni di reazione più blande per l'amminazione del cardanolo sono state ottenute attraverso idrotiolazione degli alcheni (Darroman et al., 2015). L'idrotiolazione degli alcheni si è rivelata utile anche per l'ottenimento di poliammine derivate da olii vegetali. È stato possibile, infatti, ottenere due poliammine dall'olio di vinaccioli: l'olio di vinaccioli amminato (AGSO) e un agente indurente di acidi grassi amminici (AFA). Il confronto dei due agenti con un agente indurente disponibile in commercio è stato un successo: i reticoli induriti presentano temperature di transizione vetrosa e modulo complesso simile, in particolare i reticoli induriti con AFA presentano i valori più alti (Stemmelen et al., 2015).

Dai dati sopra riportati, è facile capire come le resine epossidiche biobased opportunamente rinforzate siano conosciute per le loro eccellenti proprietà adesive, la termostabilità, le proprietà meccaniche e la biodegradabilità. Queste caratteristiche le rendono ideali per l'applicazione come vernici e coatings.

La ricerca nel campo delle resine e dei compositi biobased è tuttora in continuo sviluppo: la necessità di resine biocompatibili derivate da risorse rinnovabili non riguarda solo coatings e adesivi ma tutti i settori in cui l'uso della resina epossidica rappresenta un bene di utilizzo comune, dall'elettronica all'industria alimentare a quella automotive e aerospaziale.

2.3. Rinforzi cellulosici

Nel 1938 Anselme Payen stabilì che la componente fibrosa di tutte le cellule vegetali superiori avesse una struttura chimica unica nel suo genere, e la chiamò cellulosa. La cellulosa è una delle sostanze più presenti nella biosfera, è la molecola principale nelle pareti cellulari delle piante superiori, ma è anche prodotta da alcune alghe, batteri, funghi, protozoi e tunicati animali.

La struttura chimica della cellulosa (**Figura 2.10**) mostra che il polimero, formatosi per condensazione, è costituito da monomeri uniti tra loro da ponti di ossigeno glicosidico. La cellulosa è composta da unità di glucopiranosio legate covalentemente da legami β -1,4 che formano un omopolimero lineare ad alto peso molecolare, in cui ogni unità monomerica è ruotata di 180° rispetto alle unità vicine. L'unità ripetitiva di questo polimero naturale è un dimero di glucosio, noto come cellobiosio (Habibi et al., 2010). Il grado di polimerizzazione della cellulosa può variare a seconda della provenienza: è di circa 10.000 unità di glucosio per la cellulosa derivata dal legno e di 15.000 unità per la cellulosa derivata dal cotone (Saïd Azzi Samir et al., 2004).

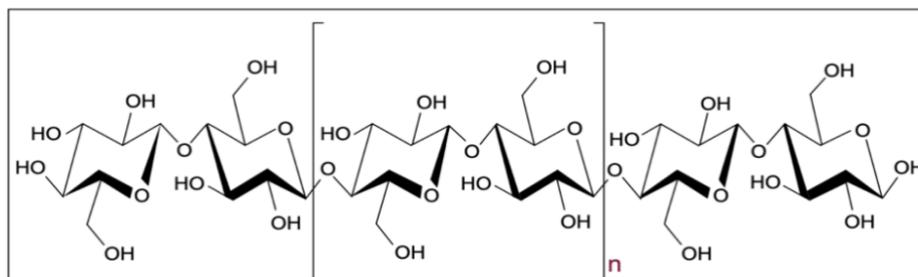


Figura 2.10 Struttura chimica della cellulosa, polimero lineare costituito da unità β -D-glucopiranosio legate covalentemente con (1-4) legami glicosidici

Ogni unità di glucopiranosio porta tre gruppi idrossilici; tali gruppi permettono di formare forti legami idrogeno e ciò conferisce le proprietà più importanti per la cellulosa: la struttura microfibrillata multiscala (**Figura 2.11**), l'organizzazione gerarchica (frazioni cristalline vs amorphe) e la natura altamente coesa, con una temperatura di transizione vetrosa più alta della sua temperatura di degradazione (Lavoine et al., 2012).

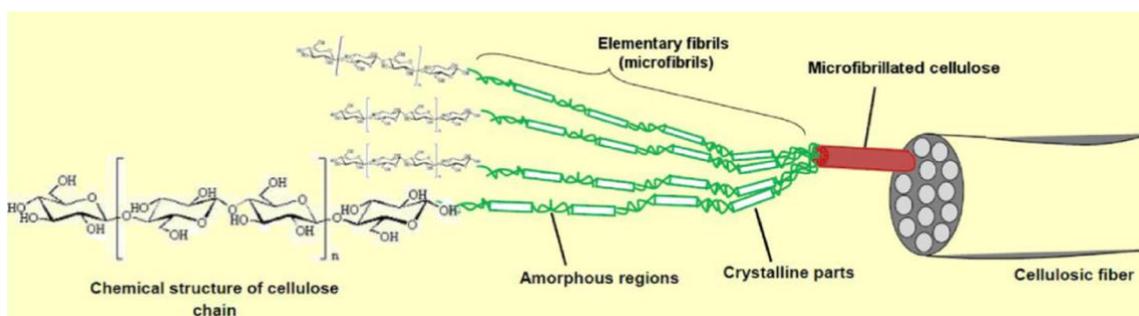


Figura 2.11 Struttura della fibra cellulosica

L'uso di fibre cellulosiche derivate da risorse annualmente rinnovabili come fase di rinforzo nei compositi a matrice polimerica offre benefici ambientali positivi, rispetto ai riempitivi inorganici. I principali vantaggi delle fibre lignocellulosiche sono l'alta reperibilità, il basso costo, la bassa densità, l'elevata resistenza specifica e modulo, il basso consumo energetico e la lavorabilità relativamente facile grazie alla loro natura non abrasiva che consente elevati livelli di riempimento; inoltre, rispetto ad altri rinforzi organici, il riciclo per incenerimento risulta più semplice. Nonostante tutte le caratteristiche positive sopra elencate, che rendono la cellulosa estremamente attrattiva per varie applicazioni ingegneristiche, le sue applicazioni a livello industriale rimangono limitate a causa dell'elevata reattività superficiale: la natura polare e idrofila intrinseca dei polisaccaridi e le caratteristiche non polari della maggior parte dei materiali termoplastici comportano difficoltà nella integrazione del riempitivo nella matrice e, quindi, nel raggiungimento di livelli di dispersione accettabili, il che si traduce in problemi all'interfaccia matrice-rinforzo e in compositi inefficienti (Azizi Samir et al., 2005).

Una soluzione al problema potrebbe essere rappresentata dalla possibile funzionalizzazione della macromolecola: Le unità ripetitive di glucosio anidro (AGU) hanno infatti un ampio intervallo di reattività influenzato dagli effetti sterici dei reagenti e dalla struttura supramolecolare. La possibilità di funzionalizzare la struttura per ottenere determinate proprietà ingegneristiche è sicuramente molto interessante, tuttavia la modifica chimica della cellulosa mediante il suo innesto coinvolge solventi aprotici, reagenti tossici e condizioni aggressive; ciò entra in contrasto con gli scopi che hanno dato inizio all'utilizzo della cellulosa, ovvero l'opportunità di realizzare materiali sostenibili grazie alla sua enorme disponibilità in natura, alla rinnovabilità e alla biodegradabilità.

Esistono quattro diverse forme della cellulosa: cellulosa I, II, III, IV. La cellulosa I è detta cellulosa nativa ed è la forma trovata in natura, mentre la cellulosa II o cellulosa rigenerata si ottiene dopo ricristallizzazione con idrossido di sodio acquoso ed è la forma cristallina più stabile (Siqueira et al., 2010). La principale distinzione tra le due forme di cellulosa risiede nella disposizione atomica: la cellulosa II ha infatti un impaccamento antiparallelo, mentre invece le catene nella cellulosa I sono disposte parallelamente. La cellulosa III viene ottenuta mediante trattamento con ammoniaca della cellulosa I e II, la cellulosa IV invece è frutto della modifica della cellulosa III (**Figura 2.12**) (Lavoine et al., 2012).

La cellulosa nativa è la principale fonte di nano cristalli di cellulosa, ottenuti per idrolisi della stessa.

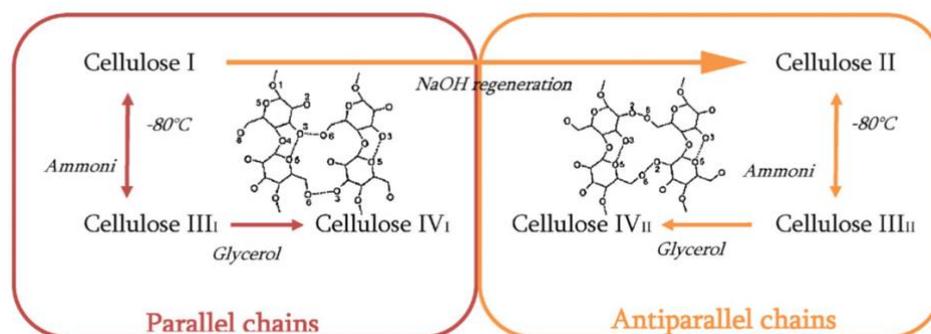


Figura 2.12 Polimorfi della cellulosa

Nel campo della ricerca per lo sviluppo dei materiali compositi, in particolare per i nanocompositi, è di interesse la cellulosa microfibrillata (MFC): si tratta di un materiale cellulosico che presenta elevata area superficiale e moderata degradazione, composto da aggregati di microfibrille con un diametro nel range 20-60 nm e lunghezza di qualche micrometro (Siró and Plackett, 2010). La cellulosa microfibrillata presenta zone amorfe e

cristalline che danno origine a un network rigido ed è ottenuta attraverso un processo di disintegrazione meccanica del materiale celluloso. Il processo brevettato per la prima volta da Turbak et al. prevede il passaggio ad alta pressione di una sospensione in fibra di legno attraverso un piccolo varco, formando così un gel viscoso (Turbak et al., 1983).

Al giorno d'oggi la cellulosa microfibrillata è estratta da diverse fonti naturali di cellulosa ma, indifferentemente dal tipo di fonte, la manifattura avviene sempre a partire da una sospensione acquosa e attraverso un trattamento meccanico; i trattamenti meccanici possibili per ottenere la cellulosa microfibrillata sono vari: omogeneizzazione, grinding, cryocrushing ed elettrospinning (Lavoine et al., 2012). Ciò che hanno in comune questi trattamenti meccanici è però il grande dispendio energetico. La soluzione a questo problema consiste nel pretrattare la cellulosa prima di sottoporla alla lavorazione; uno dei pretrattamenti più comunemente utilizzati è l'ossidazione TEMPO-mediata che consiste nell'introduzione di gruppi funzionali aldeidici o carbossilati sulla cellulosa nativa: questo pretrattamento permette di risparmiare energia durante il trattamento meccanico e riduce il diametro finale delle MFC a 3-5 nm (Gert et al., 2005). Le proprietà più interessanti della cellulosa microfibrillata sono l'elevata area specifica, il comportamento reologico e la possibilità di essere usata come barriera grazie alla struttura densa formata dalle microfibrille semicristalline e la loro capacità di formare legami idrogeno intra e inter-fibrillari. È stato misurato un modulo di 145 GPa per le MFC pretrattate con ossidazione TEMPO-mediata (Iwamoto et al., 2009) e dallo studio della reologia in ambiente acquoso le MFC hanno mostrato proprietà specifiche che possono essere descritte in termini di pseudoplasticità e comportamento di assottigliamento al taglio (shear thinning) (Pääkkö et al., 2007).

In uno studio del 2010 (Aulin et al., 2010) è stata testata la capacità di un film trasparente di cellulosa microfibrillata, sottoposta a pretrattamento di ossidazione TEMPO-mediata, di resistere alla penetrazione di ossigeno e olio. La capacità di resistere alla penetrazione di ossigeno è stata valutata sia per il film tal quale di cellulosa microfibrillata, sia per la combinazione di carta con un coating delle stesse MFC: la permeabilità all'ossigeno del film è risultata inferiore a quella di altri materiali biobased ma nello stesso intervallo rispetto a quella di un polimero sintetico usato commercialmente, la permeabilità all'aria della carta patinata invece è diminuita notevolmente con il rivestimento MFC. La permeabilità all'ossigeno delle MFC dipende sia dallo spessore del film, sia dalla presenza di umidità: l'assorbimento di acqua rappresenta infatti una problematica e riduce le prestazioni del film. La resistenza alla penetrazione degli oli è stata valutata in funzione della permeabilità all'aria: quando la permeabilità all'aria diminuiva, cioè aumentava il peso del rivestimento, la resistenza all'olio aumentava.

La cellulosa microfibrillata viene usata anche come mezzo per modificare drasticamente le proprietà reologiche e di ritenzione idrica. Questo effetto è dovuto alla frazione nanofibrillare che forma una struttura gel contenente acqua all'interno della struttura nanoporosa (Dimic-Misic et al., 2013). Le MFC trovano applicazione nei nanocompositi come rinforzo (Fernandes et al., 2010), inoltre, grazie alla loro capacità di produrre pellicole altamente trasparenti e flessibili al giorno d'oggi sono sfruttate anche per nuove applicazioni ad alto valore come i display (Okahisa-Kobayashi et al., 2009).

2.4. Compositi biobased con filler cellulosici

I compositi a base polimerica offrono funzionalità versatili, grazie alla combinazione di riempitivi funzionali con polimeri facilmente lavorabili, ampliando la loro gamma di applicazioni. In genere, i materiali compositi utilizzati nelle applicazioni strutturali sono classificati come sistemi ad alte prestazioni, composti da materiali sintetici che forniscono rapporti resistenza/peso superiori ma spesso richiedono ambienti di produzione controllati per

prestazioni ottimali. I polimeri rinforzati con fibre sono riconosciuti per il loro potenziale nelle applicazioni ad alta tecnologia, compresi i settori elettrico e militare. Le plastiche rinforzate vengono sempre più utilizzate nell'edilizia, nelle costruzioni, nei trasporti e nell'elettronica. Nel settore dei trasporti, la plastica rinforzata con fibre (FRP) trova applicazioni nel settore automobilistico, aeronautico, marittimo e in campi correlati, mentre nel settore dell'energia/elettronica viene utilizzata in interruttori ad alta tensione, criostati, trasformatori a secco e altro ancora. I materiali compositi sono molto apprezzati per le applicazioni aerospaziali grazie al loro impressionante rapporto resistenza/peso e all'eccezionale resistenza alla fatica. Inoltre, i polimeri rinforzati con fibra di carbonio stanno guadagnando terreno in applicazioni tecniche avanzate come gli ugelli dei razzi. L'aggiunta di rinforzi fibrosi alle matrici polimeriche migliora significativamente le proprietà meccaniche, offrendo vantaggi come struttura leggera, elevati rapporti resistenza/peso, eccellente resistenza agli agenti atmosferici e stabilità dimensionale, insieme a bassi costi di manutenzione. Le fibre contribuiscono inoltre al miglioramento delle caratteristiche meccaniche, tribologiche, termiche e di assorbimento dell'acqua. I compositi tradizionali però sono basati completamente su fonti fossili, le loro componenti spesso presentano lavorazioni dispendiose in termini energetici e pongono problematiche per lo smaltimento. Dai dati valutati precedentemente è stato appurato come sia possibile ottenere matrici polimeriche e rinforzi a partire da fonti rinnovabili ed ecologiche; tuttavia, sebbene siano presenti studi che confermano come sia matrici biobased sia i rinforzi cellulosici possano essere utilizzati con successo in abbinamento a cariche e matrici di origine fossile, la letteratura riguardo la formulazione di compositi con matrici e rinforzanti di origine naturale è ancora scarsa.

Uno studio a proposito è stato compiuto nel 2019 (Liu et al., 2019): partendo da quattro matrici polimeriche biobased, derivate dall'olio di soia e utilizzando come rinforzanti fibre di bambù (BFs) e fibre di canapa (HFs), i biocompositi sono stati preparati con una frazione di fibre pari al 50% in peso tramite una tecnica di stampaggio a compressione. Per i compositi ottenuti sono stati studiati la processabilità, la densità, le proprietà meccaniche e l'assorbimento di acqua. I compositi derivati dagli HF hanno mostrato proprietà fisiche e meccaniche nettamente superiori, nonché una maggiore resistenza all'acqua rispetto a quelli derivati dai BF. Ciò può essere attribuito al loro maggiore contenuto di cellulosa, al rapporto lunghezza/larghezza e alla superiore adesione interfacciale con le resine. Le resine con struttura rigida e densità di reticolazione più elevata, hanno prodotto resistenza meccanica, modulo e temperatura di transizione vetrosa (T_g) significativamente più elevati nei compositi. Tuttavia, le caratteristiche delle fibre hanno avuto un impatto più pronunciato sull'assorbimento d'acqua dei compositi rispetto alla composizione della resina. In conclusione, i biocompositi prodotti hanno mostrato proprietà paragonabili o superiori alle loro controparti convenzionali

Le nanofibrille di cellulosa (CNF) sono state ampiamente utilizzate come riempitivi rinforzanti per vari polimeri grazie alle loro elevate proprietà meccaniche e al potenziale per una produzione sostenibile. Sempre nel 2019 sono state impiegate nella produzione di un composito trasparente e altamente indurito (Nair et al., 2019). La resina epossidica scelta come matrice polimerica è una resina biobased commerciale, Biopoxy 36, fornita da Ecopoxy Inc (Morris, MB, Canada); i compositi prodotti mostrano contenuti di CNF compresi tra il 18 e il 23% in peso. Dalle caratterizzazioni meccaniche e termogravimetriche dei compositi ottenuti è stato evidente come l'effetto del rinforzo sulla matrice polimerica aumentasse all'aumentare della percentuale in peso di CNF. In particolare, il modulo di trazione medio è aumentato da 2,28 MPa per il 18% in peso a 3,56 MPa per il 23%, così come la resistenza alla trazione è aumentata da 62,5 MPa a 108,25 MPa e la deformazione è migliorata dal 2,92% al 4,81%, con un conseguente notevole aumento di 184 volte del modulo di tenacità rispetto alla resina epossidica pura. Inoltre, l'incorporazione di fibrille ha ridotto la permeabilità al vapore acqueo del

composito rispetto alla resina epossidica pura, migliorando l'efficienza della barriera al vapore acqueo del composito di oltre il 50%; la significativa aggiunta di fibrille di cellulosa non ha compromesso l'elevata stabilità termica della matrice epossidica. Questi risultati sottolineano l'efficace interazione tra CNF e la resina epossidica, con proprietà meccaniche migliorate. La resina epossidica commerciale a base biologica rinforzata con CNF ha un potenziale promettente per varie applicazioni strutturali e presenta caratteristiche favorevoli che potrebbero rivelarsi altamente desiderabili per applicazioni quali rivestimenti o adesivi.

Le nanocellulosa è stata utilizzata anche come rinforzo in compositi fotoreticolabili con matrice polimerica epossidica di cardanolo epossidato (Dalle Vacche et al., 2021): è stato preparato un composito in forma di film self-standing dall'impregnazione da parte della resina di un mat di nanocellulosa ottenuta dalla canapa ed è stato calcolato che la frazione in peso della nanocellulosa di canapa fosse circa il 30% in peso. La caratterizzazione FTIR del film, a seguito della fotopolimerizzazione con luce UV, ha dimostrato come l'elevato carico di fibre e il loro assorbimento nella gamma UV non abbia impedito il raggiungimento della conversione quantitativa; inoltre, è stato possibile realizzare nanocarte composite trasparenti e idrofobiche con temperatura di transizione vetrosa al di sotto della temperatura ambiente.

In ultima analisi, uno studio recente (Vitale et al., 2022) ha valutato la possibilità di ottenere, attraverso un processo di polimerizzazione fotoindotta, compositi biobased con matrice di cardanolo metacrilato e cellulosa microfibrillata come rinforzante. Il composito è stato preparato miscelando la resina con il fotoiniziatore e facendola impregnare in un mat di MFC, ottenuto dalla diluizione, omogeneizzazione e filtraggio di una pasta di MFC al 10% in peso. I film compositi così ottenuti sono stati fotopolimerizzati con successo in un ambiente privo di ossigeno, ottenendo conversioni del doppio legame del metacrilato che vanno dal 75% all'85% a seconda del contenuto di cellulosa. A seguito dell'indurimento l'aspetto del film mostra una relativa trasparenza con una tinta giallastra. Anche in questo caso la temperatura vetrosa registrata è in un range compreso tra -28 °C e 8 °C; tale caratteristica conferisce al film flessibilità. Inoltre, la fotopolimerizzazione radicale della resina non ha compromesso la stabilità termica della cellulosa microfibrillata (MFC). Pertanto, questo studio dimostra la facile produzione di film compositi biobased autoportanti e flessibili caratterizzati da proprietà termiche e meccaniche favorevoli attraverso un processo sostenibile e green, quale la polimerizzazione radicalica fotoindotta.

Questi risultati sono incoraggianti e aprono la strada a future ricerche per lo sviluppo ulteriore di compositi interamente biobased, allo scopo di aumentare la sostenibilità dei processi e favorire l'economia circolare.

3. Sezione sperimentale

3.1. Materiali

Per questo lavoro di tesi sono state utilizzate due resine epossidiche derivate da cardanolo, Cardolite® NC 514S e Cardolite® NC 547 ed un diluente reattivo Cardolite® LITE 513DF basato sempre su cardanolo, prodotti da Cardolite Corp. (USA); Cardolite NC 514S è una resina difunzionale flessibile, di tipo diglicidil etero. La catena di 10 atomi di carbonio che separa i gruppi aromatici aumenta la flessibilità (**Figura 3.1**) della molecola ma, a differenza di altre resine flessibili, la NC 514S presenta una buona reattività e contiene due anelli aromatici che le conferiscono alcune proprietà simili alle resine tradizionali con bisfenolo A, come la buona capacità di adesione. Ha un peso equivalente epossidico (EEW) di 438 g/mol, come riportato dal certificato di analisi.

Cardolite NC 547 è un etere poliglicidilico di una resina novolac alchenilfenolformaldeide; la struttura (Figura 3.2) presenta gruppi epossidici reattivi che rendono molto buona la reattività della resina, mentre le lunghe catene laterali alcheniliche le conferiscono flessibilità. Il peso equivalente epossidico (EEW) di Cardolite® NC 547 è 738 g/mol.

Entrambe le resine presentano resistenza eccellente all'acqua e ad agenti chimici. Per semplicità nel testo si farà riferimento alle due resine come "NC 514S" e "NC 547".

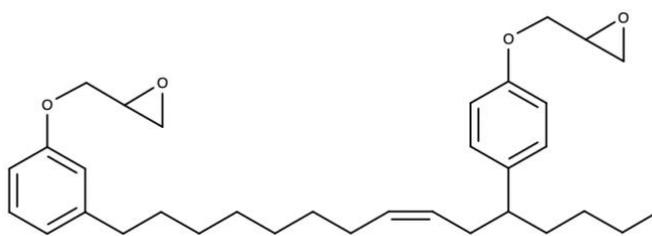


Figura 3.1 Struttura chimica della resina NC 514S

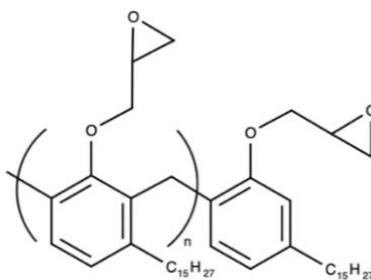


Figura 3.2 Struttura chimica della resina NC 547 (n=2)

Cardolite LITE 513DF è un diluente e modificatore reattivo epossidico a bassa viscosità e alto contenuto biologico, con peso equivalente epossidico (EEW) pari a 276 g/mol. È un'ottima alternativa ai diluenti difunzionali a base di petrolio, ha una lunga catena laterale alifatica idrofobica che fornisce un'eccellente resistenza all'acqua e agli shock termici. La struttura chimica specifica di Cardolite LITE 513DF purtroppo non è stata fornita dalla casa produttrice; la linea Ultra LITE di Cardolite, da cui è derivato il diluente da noi utilizzato, ha la struttura chimica monofunzionale riportata in **Figura 3.3**. Per semplicità si farà riferimento al diluente come "513DF".

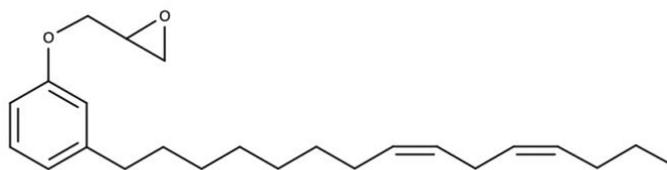


Figura 3.3 Struttura chimica della serie Cardolite ultra LITE 513

Per entrambe le resine a base di cardanolo, NC 514S e NC 547, viene consigliato da parte della casa produttrice l'utilizzo in mescole con resine epossidiche tradizionali. Per questa tesi è stata utilizzata una resina epossidica commerciale a base di diglicidil etere di bisfenolo A (DGEBA) (**Figura 3.4**) prodotta da Sigma-Aldrich[®], con un peso equivalente epossidico (EEW) di 190 g/mol, allo scopo di confrontare il ciclo di cura e la caratterizzazione di materiali interamente o parzialmente biobased.

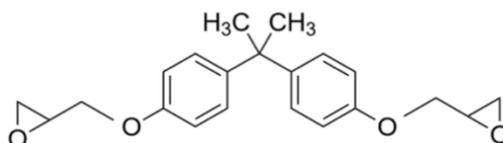


Figura 3.4 Struttura chimica della resina epossidica DGEBA

L'agente reticolante utilizzato è Amicure CG-1200F, prodotto da Evonik; è un grado micronizzato di diciandiamide contenente l'1,5% di un additivo inerte per inibire la formazione di grumi e migliorarne la manipolazione; viene commercializzato in forma di polvere. La struttura chimica è riportata in **Figura 3.5**.

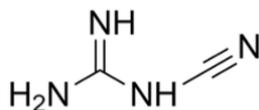


Figura 3.5 Struttura chimica di Amicure CG-1200F

Amicure CG-1200F è progettato per l'uso come agente indurente latente per resine epossidiche. Le particelle fini garantiscono una maggior reattività; la temperatura di attivazione può essere variata da 180 °C a 95 °C selezionando un adeguato accelerante. La scheda dati di Evonik fornisce, per una resina DGEBA indurita con l'agente reticolante Amicure CG-1200F, le temperature di transizione vetrosa (T_g) misurate con DSC con una rampa -7 °C/min (**Tabella 3.1**).

Composizione	T_g
Amicure CG-1200F	121 °C
Amicure CG-1200F quando accelerata con Ancamine 2441	130 °C

Tabella 3.1 Performance dell'agente reticolante Amicure CG1200F in una tipica mescola con DGEBA

Il ciclo di cura utilizzato in assenza di accelerante è di 1-2 ore a 180 °C.

Sempre nella scheda dati Evonik per l'agente reticolante Amicure CG-1200F viene consigliato come accelerante il prodotto Evonik in polvere Ancamine 2441, una poliammina modificata progettata per l'uso come agente indurente latente per formulazioni adesive monocomponenti che però può essere utilizzata anche come acceleratore della diciandiamide. Purtroppo, non è fornita la struttura chimica dalla casa produttrice. Utilizzando per 100 parti di resina DGEBA con EEW pari a 190 g/mol, da 4 a 15 parti di diciandiamide e da 2 a 5 parti di Ancamine 2441, viene suggerito un ciclo di cura di 30 minuti a 140°C, ottenendo la T_g riportata in **Tabella 3.1**. In questo lavoro, al fine di ridurre la temperatura nel ciclo di indurimento si è quindi utilizzato, in combinazione con l'indurente Amicure CG-1200F, l'accelerante Ancamine 2441.

Il rinforzo utilizzato per questo studio è la cellulosa microfibrillata Exilva[®] F 01-V prodotta da Borregaard; viene ottenuta dall'abete rosso, è costituita da fibre con dimensioni laterali su scala nanometrica e lunghezze fino a scala micron. Viene fornita sotto forma di microfibrille di cellulosa al 10% in massa in sospensione acquosa (MFC). La struttura chimica della cellulosa è rappresentata in **Figura 3.1**. Ci riferiremo alla cellulosa microfibrillata come "MFC".

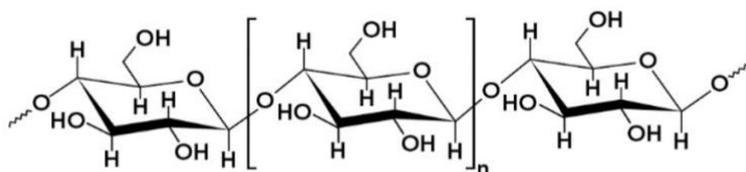


Figura 3.6 Struttura chimica della cellulosa

Per la produzione degli stampi utilizzati per la preparazione dei provini è stata utilizzata la gomma siliconica Neukasil RTV 10 con l'agente reticolante Neukasil crosslinker C5 in rapporto 97,5:2,5 in peso. Entrambi sono prodotti da Altropol, GmbH.

Per la reticolazione del pezzo stampato mediante stampa 3D è stata utilizzata una soluzione 0,5 M in etanolo di 2-etil-4-metilimidazolo, catalizzatore reattivo a bassa temperatura, prodotto da Sigma-Aldrich[®]. La soluzione è stata spruzzata mediante un erogatore spray sulla superficie esterna del pezzo.

3.2. Metodi

3.2.1. Preparazione dei campioni

Sono state preparate più formulazioni a partire da DGEBA e dalle resine epossidiche derivate dal cardanolo.

Per lo studio preliminare sul ciclo di cura è stata preparata della resina commerciale DGEBA con rapporto in peso di agente reticolante e accelerante 100:8:8, suggerito dalla scheda tecnica fornita da produttore.

I rapporti in massa di epossido, agente reticolante e accelerante da utilizzare per ciascuna resina o miscela sono stati poi calcolati a partire da quelli forniti per DGEBA dalle schede dati dell'agente reticolante e dell'accelerante. Sostituendo DGEBA con un'altra resina con peso equivalente di epossido diverso, infatti, i quantitativi di agente reticolante e accelerante vanno aggiustati di conseguenza. Un peso equivalente di epossido maggiore richiederà quantitativi

minori di agente reticolante e accelerante; il peso di Amicure CG-1200F e Ancamine 2441 per le resine viene ricavato con l'**Equazione 3.1**.

$$phr_1 = \frac{EEW_{DGEBA} \cdot phr_0}{EEW_{Cardolite}}$$

Equazione 3.1 phr per l'agente reticolante o accelerante al variare del peso equivalente di epossido

dove phr_1 si riferisce al peso dell'agente reticolante o dell'accelerante che andrà aggiunto alla formulazione della resina con peso equivalente di epossido diverso da quello di DGEBA e phr_0 è il quantitativo in peso di agente reticolante o accelerante aggiunto a DGEBA, fornito dalle schede dati.

Dall'**Equazione 3.1** si deduce che tenendo fisse le quantità di reticolante e accelerante utilizzate per reticolare 100 parti di DGEBA, si può calcolare la quantità di resina biobased da reticolare mantenendo lo stesso rapporto fra gruppi epossidici e amminici (**Equazione 3.2**):

$$m_{Resina} = \frac{EEW_{Resina} \cdot m_{DGEBA}}{EEW_{DGEBA}} = \frac{EEW_{Resina} \cdot 100}{EEW_{DGEBA}}$$

Equazione 3.2 massa di resina contenete un numero di gruppi epossidici pari a quelli di 100 parti di DGEBA

Nel seguito di questa tesi, nelle tabelle indicanti la composizione delle resine e quando sono indicati rapporti in phr fra resina, indurente e accelerante, la massa di resina calcolata con l'**Equazione 3.2** verrà indicata con 100*. Per le mescole EEW_{Resina} è calcolato come media pesata degli EEW delle resine componenti la mescola.

Sono state preparate due mescole di DGEBA con resina NC 547: una con rapporto 1:1 tra i gruppi epossidici della resina NC 547 e quelli di DGEBA ed una con rapporto 7:3 tra i gruppi epossidici delle medesime resine. La formulazione di queste mescole è stata attuata come spiegato sopra tenendo conto della necessità di compensare l'EEW più alto di NC 547 rispetto a DGEBA: è stato calcolato il rapporto tra il peso equivalente epossidico di NC 547 e il peso equivalente epossidico di DGEBA, da cui poi è stato calcolato l'equivalente in peso di ciascuna resina da aggiungere nelle formulazioni per ottenere i rapporti 1:1 e 7:3 tra gruppi epossidici. Il rapporto in massa di agente reticolante e accelerante nelle formulazioni è stato calcolato sulla base del rapporto 100:8:8 utilizzato per DGEBA. Per la frazione di DGEBA nella mescola è stato calcolato il peso di agente reticolante ed accelerante con rapporto in peso 100:8:8, mentre per la frazione di NC 547 il rapporto in peso di agente reticolante ed accelerante è stato calcolato tramite Error! Reference source not found.. Le due mescole di NC 547 e DGEBA sono state preparate anche con il 3% in peso secco di microfibrille di cellulosa.

Per lo studio del ciclo di cura per le resine biobased sono state preparate le formulazioni in **Tabella 3.2**.

Composizioni	I	II	III
Resina	100*	100*	100*
Amicure CG 1200	6	8	8
Ancamine 2441	8	8	8

Tabella 3.2 Composizione in phr (parti per 100 parti di resina)

Per le Composizioni I le resine utilizzate sono NC 514S e due mescole con rapporto di gruppi epossidici 1:1 di NC 547 + NC 514S e NC 547 + 513DF.

Per le Composizioni II le resine utilizzate sono NC 514S, NC 547 e due mescole con rapporto di gruppi epossidici 1:1 di NC 547 + NC 514S e NC 547 + 513DF.

Per le Composizioni III è stata utilizzata la resina NC 547 tal quale (0% MFC) e con 1%, 3%, 5%, 10% e 15% in peso di microfibrille secche.

Tutti i materiali sono stati prodotti con la stessa metodologia: la resina è stata unita alle polveri (agente reticolante e accelerante) e, dove presenti, alle microfibrille, in contenitori da 150 mL in HDPE.

Le resine e i compositi da esse derivati non sono stati mescolati manualmente ma attraverso l'utilizzo del miscelatore centrifugo planetario Thinky mixer (ARE-250 CE, Thinky Corporation, Giappone) che presenta la possibilità di impostare sia il tempo che la velocità di rivoluzione degli step di mixing e di defoaming a cui si vuole sottoporre il campione. Per questo studio sono state utilizzate le stesse impostazioni per tutti i materiali:

- Mixing: 1 minuto a 2000 rpm
- Defoaming: 1 minuto a 1500 rpm

Quando all'interno del lavoro di tesi ci si riferisce all'utilizzo del Thinky Mixer è necessario sempre considerare l'utilizzo delle impostazioni sopra riportate.

Prima dell'indurimento le mescole sono state conservate a temperatura ambiente.

3.2.2. Processo di evaporazione dell'acqua per i materiali contenenti MFC

Nel caso dei campioni contenenti microfibrille di cellulosa è necessaria, prima di procedere con la reticolazione del campione, l'evaporazione dell'acqua. Infatti, le MFC sono utilizzate sotto forma di sospensione acquosa, al 10% in massa. L'evaporazione avviene sempre in forno classico, i cicli di evaporazione riferiti ai campioni sono riportati nella **Tabella 3.3**. A seguito di ogni ora di evaporazione i campioni vengono posti nel Thinky mixer e sottoposti a mixing e defoaming con le impostazioni sopra riportate. Lo step al Thinky mixer è necessario per facilitare l'evaporazione dell'acqua dai campioni, inoltre lo step di defoaming, grazie anche all'alta temperatura della resina appena rimossa dal forno, permette di liberare le bolle d'aria presenti nel campione, permettendo così di ottenere, a seguito della reticolazione, campioni con meno bolle d'aria al loro interno.

Composizioni	Ciclo di evaporazione
III	4 ore a 120 °C
NC 547 + DGEBA (7:3) 100*:8:8 con 3% MFC	8 ore a 80 °C
NC 547 + DGEBA (1:1) 100*:8:8 con 3% MFC	8 ore a 80 °C

Tabella 3.3 Cicli di evaporazione per i campioni

Le Composizioni III che hanno subito il ciclo di evaporazione di 4 ore a 120 °C sono state poste all'interno del forno in un piatto di vetro di diametro di 16,5 cm; Per tutti gli altri si sono utilizzati contenitori per unguenti da 12 mL.

La percentuale di acqua evaporata è stata monitorata ogni ora per tutti i campioni: conoscendo la percentuale in massa di MFC, e quindi la massa di acqua presente nel campione, dalla differenza di peso del campione prima e dopo evaporazione è stato possibile calcolare la percentuale di acqua rimossa.

3.2.3. Processo di indurimento

Il processo di indurimento è stato condotto in un forno classico (Laiss, Mod. 2100). L'avanzamento della reazione di reticolazione è stato studiato in modo qualitativo e quantitativo. Al termine di ogni step del ciclo termico a cui i materiali sono stati sottoposti, si sono osservate la viscosità e la consistenza del campione ed è stata prelevata una piccola quantità di campione da sottoporre a successive caratterizzazioni, al fine di monitorare l'andamento della reazione nel tempo e al variare della temperatura.

Per questo studio di tesi è stato studiato l'andamento della reticolazione per tre cicli termici a cui sono state sottoposte le Composizioni (**Tabella 3.4**).

- Ciclo 1: 2 ore a 120 °C, 4 ore a 150 °C
- Ciclo 2: 2 ore a 100 °C, 2 ore a 120 °C, 3 ore a 140 °C, 1 ora a 150 °C
- Ciclo 3: 4 ore a 150 °C

Composizioni	Ciclo di indurimento
Mescole di NC 547 e DGEBA	Ciclo 1
I	Ciclo 2
II	Ciclo 2
III	Ciclo 3

Tabella 3.4 Composizioni sottoposte ai cicli termici

3.2.4. Metodi di caratterizzazione

Percentuale di insolubile (%Gel)

È una prova sperimentale di tipo gravimetrico utilizzata per valutare la percentuale di insolubile nel campione a seguito dell'indurimento. Questo tipo di test permette, indirettamente, di valutare il grado di reticolazione a seguito del ciclo di cura; il campione viene lasciato in immersione in un appropriato solvente, il quale dissolve il monomero non reticolato: dal confronto fra peso iniziale e finale del campione è possibile determinare la percentuale di monomero reticolato. Operativamente si procede pesando e registrando il peso (P_0) dei campioni prima della prova, si cerca di mantenere il peso in un range che varia tra 190 mg e 200 mg circa. I campioni, prima di essere pesati, vengono sminuzzati grossolanamente

attraverso l'utilizzo di una lametta, per aumentarne la superficie specifica esposta al solvente. Successivamente i campioni sminuzzati vengono posti in retine metalliche dal peso noto, ciò permette di contenere il materiale evitando perdite e garantendo di conseguenza dati con maggiore attendibilità. Le retine contenenti i campioni sono immerse per 24 ore in una quantità nota di solvente, per questo studio 10 mL di acetone. A seguito delle 24 ore di immersione le retine con i campioni vengono rimossi dal solvente e lasciati ad asciugare per altre 24 ore sotto cappa, dopodiché si effettua la registrazione finale del peso dei campioni (P_1). Il %Gel è calcolato secondo la formula riportata nell'**Equazione 3.3**.

$$\%Gel = \frac{P_1}{P_0} \cdot 100$$

Equazione 3.3 Calcolo del % Gel

Dove P_0 è il peso iniziale del campione, registrato prima dell'inizio della prova e P_1 è il peso del campione registrato a fine prova.

Swelling

La prova di swelling viene eseguita per determinare la quantità di acqua inglobata, in condizioni specifiche, all'interno del reticolo dei campioni. I campioni vengono pesati e posti in becker contenenti 25 mL di acqua deionizzata. Il momento in cui i campioni vengono inseriti in acqua è registrato come tempo zero (t_0). Successivamente i campioni vengono estratti e pesati ad intervalli di 15 minuti per la prima ora, una volta ogni ora fino alla quarta ora, dopo 24 ore e 48 ore e infine si registra il peso dei campioni dopo una settimana dall'inizio della prova. Dalle misure ottenute si ricava il massimo valore di rigonfiamento all'equilibrio S (swelling ratio) espresso tramite l'**Equazione 3.4**.

$$S = \frac{P_s - P_r}{P_r} \cdot 100$$

Equazione 3.4 Calcolo dello swelling ratio

Dove P_s è il peso del campione prima della prova a t_0 e P_r è il peso del campione con massimo rigonfiamento.

FTIR

Al termine di ogni step intermedio dei cicli termici è eseguita la spettroscopia IR in trasformata di Fourier (FTIR) tramite uno spettrofotometro FTIR Nicolet iS 50 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham). L'analisi è stata eseguita in modalità ATR (Attenuated Total Reflectance), nell'intervallo $550-4000 \text{ cm}^{-1}$, con 32 scansioni e una risoluzione di 4 cm^{-1} . L'analisi tramite FTIR fornisce uno spettro nel campo degli infrarossi, tale spettro rappresenta l'intensità dell'assorbimento IR in funzione del numero d'onda. Gli spettri dei campioni raccolti durante il processo di reticolazione permettono di monitorare l'andamento della reazione di reticolazione. Nel caso di questo studio è stata monitorata l'intensità del segnale corrispondente al gruppo epossidico, individuato a 910 cm^{-1} ; ci si aspetta quindi che a conversione completa il picco relativo al gruppo epossidico sparisca. La diminuzione nel tempo dell'assorbanza a 910 cm^{-1} è quindi un indicatore del grado di reticolazione della resina. La conversione (η) della reazione di reticolazione viene calcolata tramite l'**Equazione 3.5**.

$$\eta = \left(1 - \frac{A_{910 \text{ cm}^{-1}}^t / A_{1580 \text{ cm}^{-1}}^t}{A_{910 \text{ cm}^{-1}}^0 / A_{1580 \text{ cm}^{-1}}^0} \right)$$

Equazione 3.5 Calcolo della conversione del processo di reticolazione

Il rapporto ha come numeratore l'area del picco del gruppo epossidico al tempo t, normalizzato in base all'area, misurata sempre al tempo t, del picco di riferimento relativo ad un gruppo funzionale che non varia durante il processo di reticolazione. Nel nostro caso scegliamo il picco caratteristico relativo allo stretching del legame C=C del gruppo aromatico a 1580 cm⁻¹. Al denominatore si ha l'area del gruppo epossidico misurata al tempo zero, normalizzata in base all'area del picco del gruppo di riferimento, sempre misurata al tempo zero. I campioni liquidi sono stati posti direttamente sul cristallo ATR; per i materiali semi-induriti o induriti negli stampi il lato analizzato dei campioni è stato quello a contatto con l'aria e non quello a contatto con lo stampo. Per tutti i materiali sono stati registrati tre spettri per ogni step del ciclo termico al fine di valutare la ripetibilità delle misure.

Prove di trazione

Le prove meccaniche di trazione sono state eseguite con il dinamometro Instron Series 2710-11x Screw Action Grips (Illinois Tool Work Inc., USA), con una cella con carico massimo applicabile di 500 N e velocità di deformazione di 10 mm/min. Sono state effettuate 8 misurazioni per ciascun tipo di campione; i provini testati presentano la classica forma ad osso di cane con un tratto utile di 64 cm (la larghezza e lo spessore per ciascun provino sono state misurate tramite un calibro digitale). Le prove sono state condotte fino alla rottura dei provini e il modulo di Young (E) dei provini è stato calcolato come coefficiente angolare del tratto lineare della curva sforzo-deformazione a trazione. Sono stati calcolati anche lo sforzo in trazione massimo e la deformazione a trazione massima raggiunti.

Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

L'analisi termica dei campioni è stata effettuata tramite lo strumento DSC Q20 (TA Instruments, USA). Per ogni campione sono state eseguite tre rampe di temperatura, due di riscaldamento e una di raffreddamento, con una velocità di riscaldamento/raffreddamento di 10 °C/min. Il metodo utilizzato per l'esecuzione delle rampe è il seguente:

- Isoterma -70 °C per cinque minuti
- Da -70 °C a 230 °C a 10 °C/min
- Isoterma 230 °C per due minuti
- Da 230 °C a -70 a 10 °C/min
- Isoterma -70 °C per cinque minuti
- Da -70 °C a 230 °C a 10 °C/min

Tramite l'analisi DSC è possibile determinare la temperatura di transizione vetrosa al punto di flesso nel primo riscaldamento.

Caratterizzazione reologica

L'analisi reologica permette la definizione delle proprietà viscoelastiche dei materiali in fase liquida/solida; la caratterizzazione di tali proprietà è stata effettuata tramite il reometro modulare compatto MCR 702e (Anton Paar, GmbH) con geometria a piatti paralleli del diametro di 25 mm.

La classificazione dei fluidi avviene tramite i test di flusso che permettono di correlare la viscosità alla velocità di taglio applicata e di definire così il comportamento del materiale; in funzione della relazione tra shear rate e shear stress (**Equazione 3.6**) possono essere infatti individuati comportamenti caratteristici in cui ricadono tutti i materiali.

$$\frac{\text{Stress}}{\text{Shear rate}} = \text{Viscosity}$$

Equazione 3.6 Relazione tra shear rate e shear stress

La viscoelasticità dei materiali viene studiata tramite test in oscillazione, basati sull'applicazione di oscillazioni (stress o deformazioni) sinusoidali di 1 Hz e 10 Hz; la risposta del campione è monitorata confrontandone l'ampiezza e lo sfasamento con quello della forzante. Per questo lavoro di tesi si è definito il comportamento viscoelastico del materiale e la sua variabilità in dipendenza dell'ampiezza di sollecitazione (amplitude sweep).

Nell'amplitude sweep test si misura la variazione del modulo complesso del materiale, che ne definisce il comportamento generale e la resistenza alla deformazione, in funzione di diverse ampiezze di sollecitazione, a temperatura e frequenza costante.

Le composizioni sottoposte allo studio reologico sono quasi tutte le Composizioni III: NC 547 100*:8:8 con 0%, 1%, 3%, 5% e 10% di MFC.

Analisi dinamo-meccanica (DMA)

L'analisi dinamo-meccanica è una tecnica di caratterizzazione meccanica che misura la sollecitazione in funzione della deformazione o della forza in funzione dello spostamento. La caratterizzazione viene effettuata tramite il Dynamic Mechanical Analyzer MCR 702e con chiller ad aria compressa (Anton Paar, GmbH). Il test a trazione viene svolto applicando una rampa di temperatura che parte da -60 °C e arriva a 160 °C, con una velocità di riscaldamento di 2 °C/min. La misura fornisce il modulo conservativo e dissipativo del materiale e il fattore di perdita, rapporto tra i due moduli. È possibile calcolare la T_g del materiale prendendo il picco del fattore di perdita oppure dall'intersezione delle rette di interpolazione della parte lineare del modulo conservativo e dissipativo. In questo lavoro di tesi è stato utilizzato il primo metodo.

Analisi con microscopio ottico

Sono state registrate, tramite il microscopio ottico Olympus BX53M con ingrandimento 10x, immagini della sezione dei campioni ottenuta tagliando una slice dal campione reticolato.

3.2.5. Stampa 3D

È stata utilizzata una stampante 3D Artillery Sidewinder SW-X2 Black per FDM (Fused Deposition Modelling) adattata per LDM (Liquid Deposition Modelling) utilizzando un estrusore per paste argillose. Attraverso il software Prusa Slicer sono stati impostati i parametri di stampa e sono stati esportati i file g-code utilizzati per i processi di stampa. L'ugello utilizzato per la stampa presenta diametro di 0,7 mm e la larghezza dell'estrusione è di 0,75 mm; la stampa è stata portata a termine con i seguenti parametri:

- Riempimento: 30 %
- Altezza layer: 0,59 mm
- Velocità del movimento di stampa: 5 mm/s

La velocità di estrusione è stata regolata in base alla viscosità del materiale e alla velocità del movimento di stampa.

4. Risultati

In questo capitolo sono descritti e discussi i principali risultati ottenuti. Lo scopo del lavoro sperimentale consiste nella formulazione, definizione del ciclo termico di indurimento e caratterizzazione delle resine biobased e dei loro compositi.

4.1. Studio della reticolazione

4.1.1. Reticolazione di un sistema di riferimento a base di DGEBA

Come riferimento per le successive prove di reticolazione di resine biobased, è stata effettuata un'indagine preliminare sulla reticolazione della resina epossidica DGEBA ($EEW = 190 \text{ g eq}^{-1}$) con il sistema indurente selezionato, composto da un agente reticolante latente (diciandiammide) ed un accelerante, entrambi commerciali. Il rapporto in peso fra resina, agente reticolante e accelerante utilizzato è stato scelto in base alle indicazioni riportate sulle schede tecniche fornite dal produttore, ed è riportato in **Tabella 4.1**.

Reagenti	DGEBA	Amicure CG 1200	Ancamine 2441
Composizione (phr)	100	8	8

Tabella 4.1 Composizione in peso (phr = parti per 100 parti di resina epossidica)

La formulazione è stata sottoposta a indurimento in forno a temperatura iniziale di $80 \text{ }^\circ\text{C}$; successivamente la temperatura viene aumentata di $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ogni 30 minuti fino ad arrivare ad avere il completo indurimento della resina a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ dopo 2 ore. All'inizio del ciclo di indurimento viene prelevato un campione di resina da sottoporre a caratterizzazione FTIR in modalità ATR, tale operazione viene ripetuta ogni 30 minuti fino alla fine del ciclo di indurimento. L'analisi degli spettri ottenuti permette di calcolare il grado di reticolazione attraverso la misura della conversione del gruppo epossidico (**Equazione 3.5**). Nella **Figura 4.1** è presentato l'andamento della conversione nel tempo all'aumentare della temperatura: alla fine del ciclo di indurimento la conversione è risultata del 99 %. Tale risultato indica l'apertura di tutti i gruppi epossidici, indicativa della completa reticolazione del campione, come si può vedere dalla sparizione del gruppo epossidico nello spettro IR visibile in **Figura 4.2**.

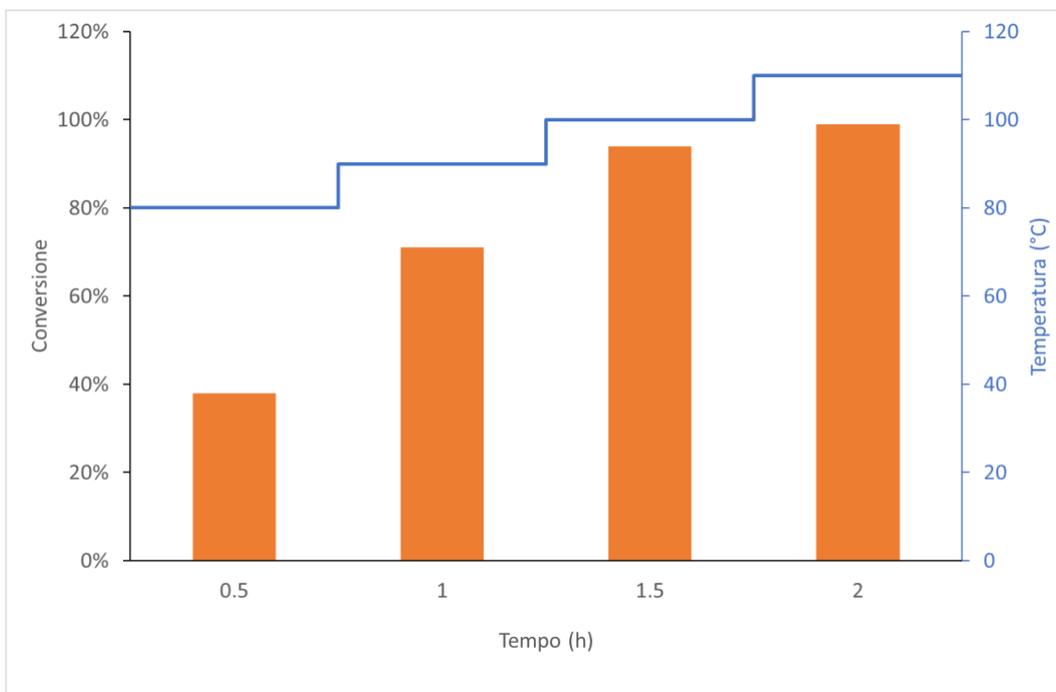


Figura 4.1 Conversione e temperatura in funzione del tempo per DGEBA con rapporto 100:8:8

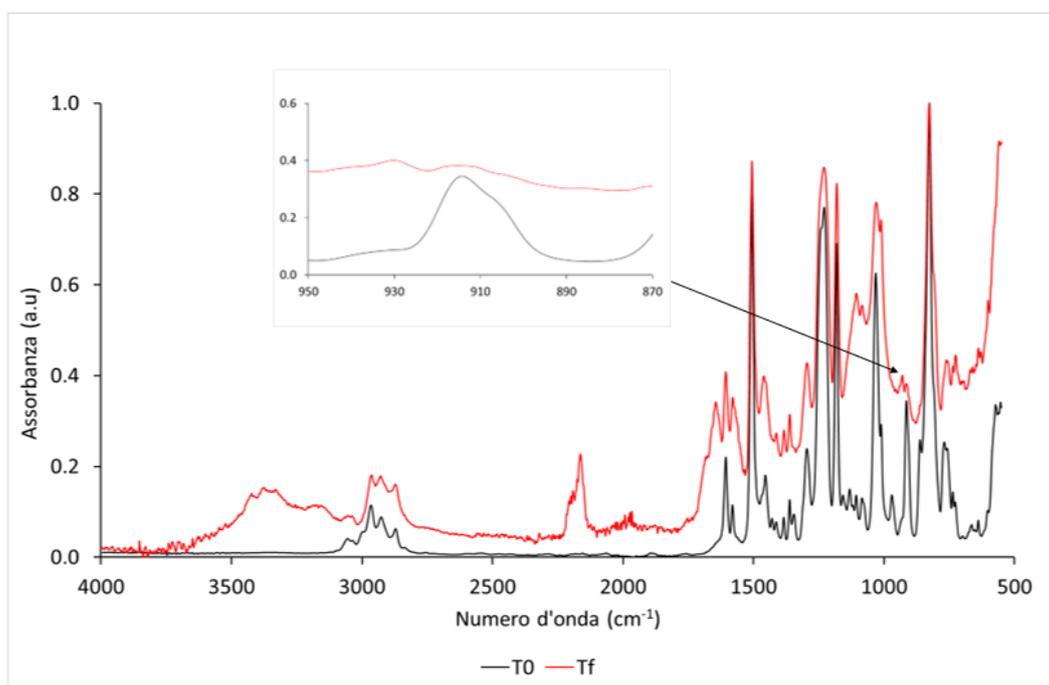


Figura 4.2 Spettro FTIR per DGEBA 100:8:8 a inizio (T0) e fine (Tf) del ciclo di indurimento

4.1.2. Reticolazione di mescole di DGEBA e resina NC 547 e loro compositi

Per valutare la variazione nelle prestazioni relative alla reticolazione dovuta all'apporto della resina biobased, si è deciso di formulare due mescole di NC 547 con DGEBA. In particolare, si è deciso per una miscela con rapporto 1:1 tra i gruppi epossidici apportati dalla resina NC 547 e quelli apportati da DGEBA ed una miscela con rapporto 7:3 tra i gruppi epossidici delle medesime resine. Il rapporto in massa di agente reticolante e accelerante nelle formulazioni è

stato ricalcolato sulla base del rapporto 100:8:8 per DGEBA (**Equazione 3.1**) tenendo conto dell'EEW = 738 g/mol della resina biobased.

Considerando che la resina DGEBA con rapporto 100:8:8 in massa di agente reticolante ed accelerante raggiunge il 99% di conversione dopo due ore, ed attendendosi una diminuzione della reattività dovuta alla presenza della resina NC 547, le mescole sono state inizialmente sottoposte ad uno step di riscaldamento per 2 ore a 120 °C. Essendo risultata molto bassa la conversione al termine di questo step, sono state sottoposte a riscaldamento per ulteriori 4 ore a 150 °C. Dunque, il ciclo complessivo di reticolazione a cui sono stati sottoposti successivamente le mescole di NC 547 e DGEBA (ciclo 1) è stato di:

- 2 ore a 120 °C
- 4 ore a 150 °C

L'analisi di spettroscopia a infrarosso in trasformata di Fourier (FTIR) per monitorare la reticolazione e per calcolare la conversione ottenuta è stata effettuata ogni ora durante il ciclo di reticolazione. Dalla **Figura 4.3** possiamo vedere come i risultati in termini di conversione siano stati inferiori rispetto a quelli ottenuti per DGEBA, nonostante siano state aumentate sia la temperatura sia la durata del ciclo di indurimento. La conversione finale raggiunge un valore massimo che si attesta attorno al 50 % circa per la mescola con rapporto 1:1 tra gruppi epossidici e al 40 % per quella con rapporto 7:3 tra gruppi epossidici. Le lunghe catene laterali e la minore reattività dei gruppi epossidici della resina biobased hanno reso, come atteso, la reticolazione meno efficiente; inoltre, la conversione FTIR viene sottostimata a causa della presenza di legami laterali C=C nella resina NC 547 che assorbono attorno a 910 cm⁻¹ e danno quindi un segnale che si sovrappone al picco dell'eossido.

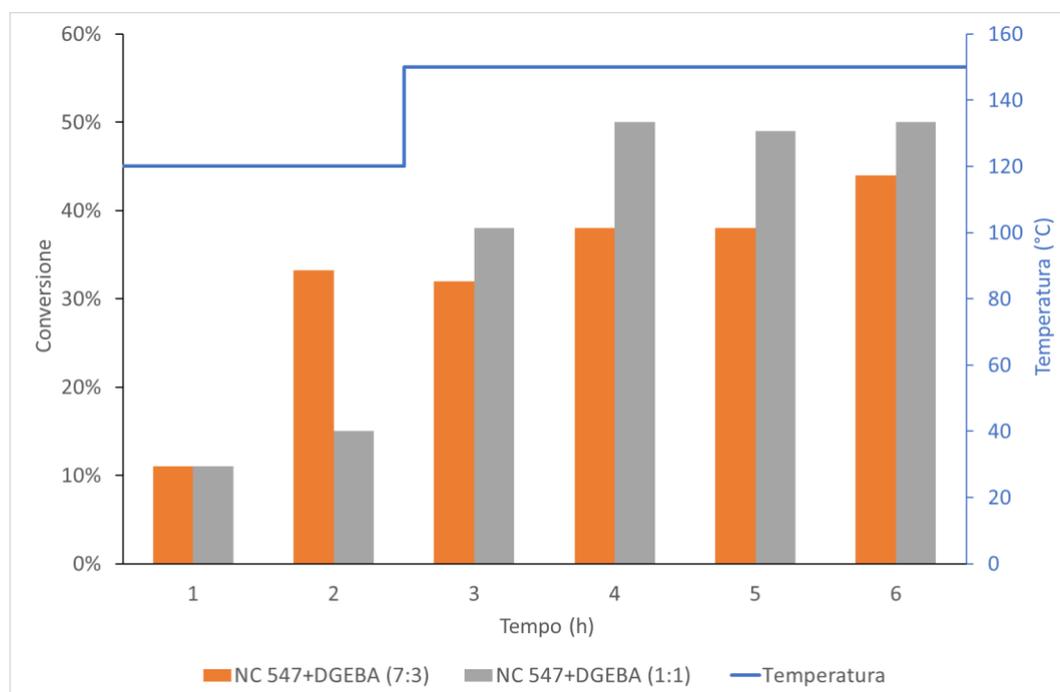


Figura 4.3 Andamento della conversione in funzione di tempo e temperatura per le mescole di NC 547 e DGEBA

Le due formulazioni sono state anche prodotte con il 3% in peso secco di microfibrille: sono state sottoposte a evaporazione dell'acqua in forno classico ad 80 °C per 8 ore e a seguito di ogni ora di evaporazione si è proceduto alla miscelazione in Thinky mixer. Il risultato dell'evaporazione dell'acqua è riportato in **Tabella 4.2**.

3% MFC	Tempo (h)	H ₂ O evaporata
NC 547 + DGEBA (1:1)	8	82%
NC 547 + DGEBA (7:3)	8	80%

Tabella 4.2 Evaporazione dell'acqua dopo 8h per le mescole di NC 547 e DGEBA con il 3% di MFC

Le formulazioni contenenti il 3% di microfibrille sono state sottoposte allo stesso ciclo termico utilizzato precedentemente per quelle senza le MFC; le conversioni ottenute (**Figura 4.4**) hanno andamento simile per entrambi i rapporti dei gruppi epossidici e raggiungono un valore massimo anche in questo caso attorno al 50%.

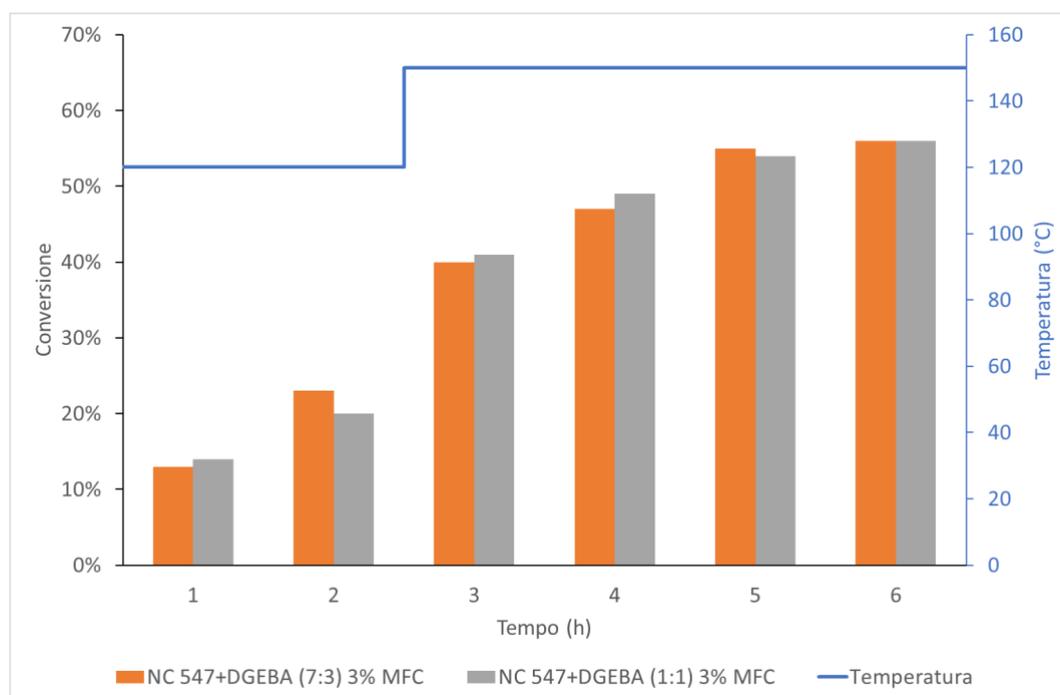


Figura 4.4 Andamento della conversione in funzione di tempo e temperatura per le mescole di NC 547 e DGEBA con il 3% di MFC

È stato eseguito un confronto tra la percentuale di insolubile delle mescole di NC 547 e DGEBA sottoposte al ciclo 1 tal quali e con il 3% di MFC (**Figura 4.5**). In entrambi i casi si può vedere come la percentuale di insolubile aumenti al crescere della percentuale di DGEBA nella mescola. Questi risultati concordano con quelli ottenuti in termini di conversione e confermano come i gruppi epossidici di DGEBA abbiano maggiore reattività rispetto a quelli biobased. L'inserimento di MFC aumenta la percentuale di insolubile dei campioni.

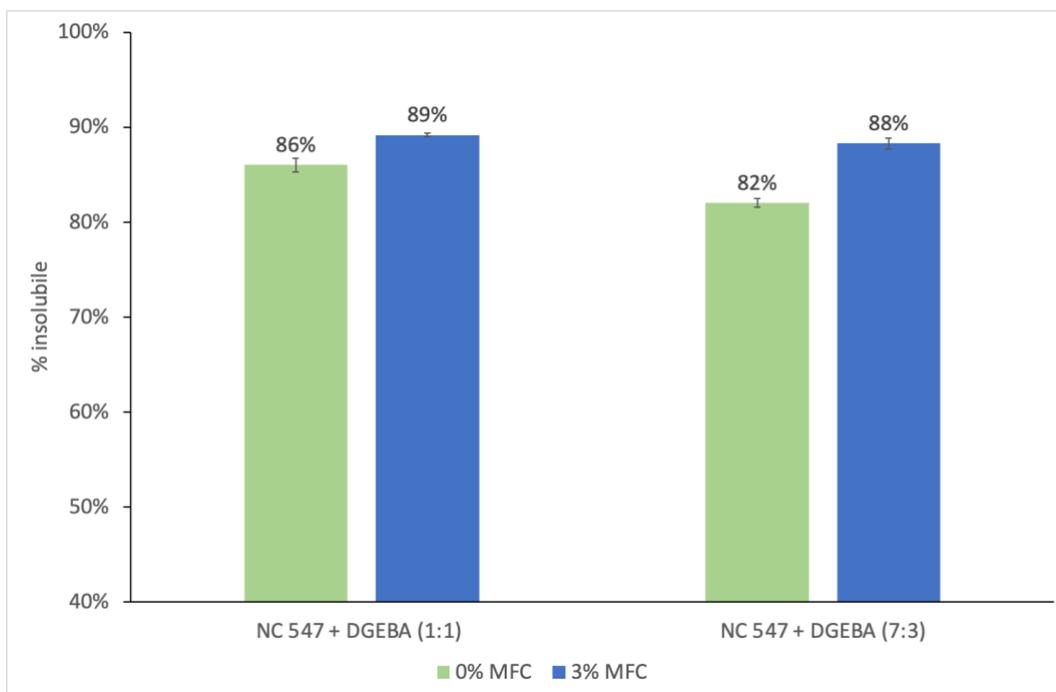


Figura 4.5 Confronto tra la percentuale di insolubile delle mescole di NC 547 e DGEBA con e senza MFC

4.1.3. Reticolazione di resine biobased

È stata studiata poi la reticolazione di più formulazioni a partire da tre resine epossidiche derivate dal cardanolo: NC 547 con un peso equivalente di gruppi epossidici (EEW) di 738 g/mol, NC 514S con un peso equivalente di gruppi epossidici (EEW) di 438 g/mol e 513DF lite con un peso equivalente di gruppi epossidici (EEW) di 276 g/mol. Come agente reticolante e accelerante si sono usati rispettivamente Amicure CG 1200F e Ancamine 2441. La composizione della resina in phr (parti per 100 parti di resina) utilizzata per le formulazioni è riportata in **Tabella 4.3**. Rispetto alla formulazione indicata in tabella, la quantità effettiva di resina è calcolata tenendo conto dell'EEW delle resine con l'**Equazione 3.2**.

Composizioni	I	II
Resina	100*	100*
Amicure CG 1200	6	8
Ancamine 2441	8	8

Tabella 4.3 Composizione in phr delle formulazioni. 100* indica la massa di resina contenente lo stesso numero di gruppi epossidici di 100 parti di DGEBA

Per la composizione I indicata in **Tabella 4.3** sono state preparate tre formulazioni utilizzando come parte di resina: NC 514S, una mescola di NC 547 + NC 514S con rapporto di gruppi epossidici 1:1 e una mescola di NC 547 + 513DF con rapporto di gruppi epossidici 1:1. Ci si riferirà a questi campioni come Composizioni I.

Per la composizione II indicata in **Tabella 4.3** sono state preparate quattro formulazioni utilizzando come parte di resina: NC 514S, NC 547, una mescola di NC 547 + NC 514S con

rapporto di gruppi epossidici 1:1 e una mescola di NC 547 + 513DF con rapporto di gruppi epossidici 1:1. Ci si riferirà a questi campioni come Composizioni II.

Sono state eseguite misure di calorimetria differenziale a scansione (DSC) per caratterizzare le Composizioni I e II: sono state ricavate in questo modo informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. La caratterizzazione DSC è stata eseguita al fine di stimare la temperatura alla quale le mescole reticolano, e le temperature di transizione vetrosa (T_g) delle resine prima e dopo reticolazione.

Attraverso la caratterizzazione DSC vediamo come per tutte le formulazioni, prima della reticolazione, la temperatura di transizione vetrosa T_g si trovi al di sotto di 50 °C e la reticolazione ha inizio per temperature intorno ai 160 °C (**Figura 4.6, Figura 4.7**).

Solo per la formulazione con NC 514S per entrambe le Composizioni (I e II) è possibile individuare la T_g dopo reticolazione, pari a -15 °C. Per NC 547 e le mescole che la contengono (**Figura 4.7**) la transizione vetrosa avviene su un intervallo di temperature molto ampio; dunque, non risulta rilevabile tramite analisi DSC.

I risultati ottenuti tramite DSC indicano temperature di inizio reticolazione attorno ai 160 °C, tuttavia le temperature utilizzate per i cicli di indurimento in questo lavoro di tesi sono state leggermente inferiori: alcune prove preliminari in cui la reticolazione era stata condotta a 160 °C, hanno prodotto campioni che mostravano degradazione superficiale. Si è stimato che l'applicazione di temperature minori per tempi prolungati fossero sufficienti per la reticolazione delle formulazioni.

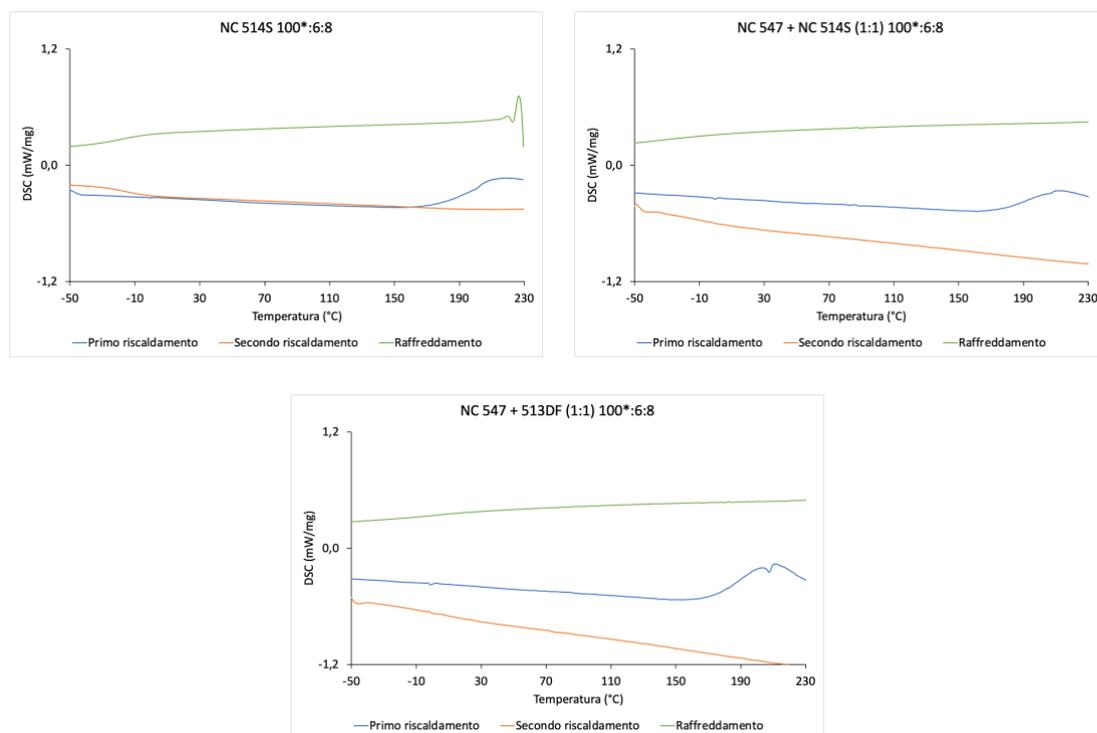


Figura 4.6 Caratterizzazione DSC per le Composizioni I

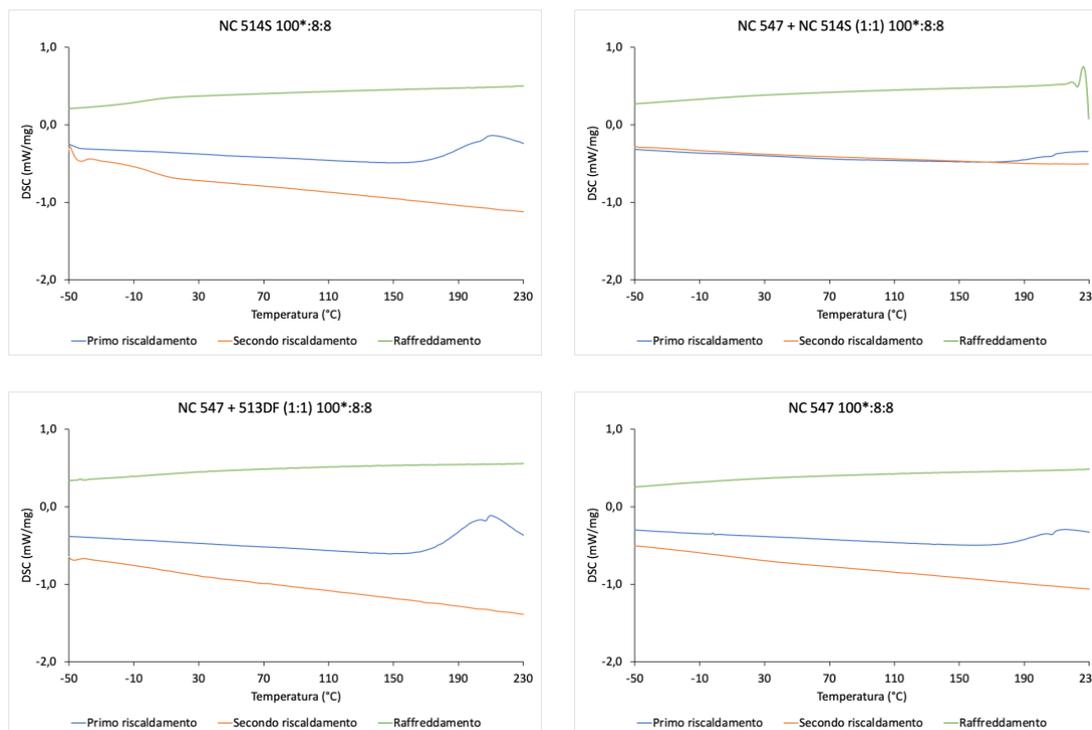


Figura 4.7 Caratterizzazione DSC per le Composizioni II

Per uno studio più approfondito del processo di reticolazione, le Composizioni I e II sono state sottoposte al ciclo di reticolazione 2. Il ciclo termico (ciclo 2) è composto da 6 step isotermi a cui le Composizioni I e II vengono sottoposte:

- t1: 2 ore a 100°C
- t2: t1 + 2 ore a 120 °C
- t3: t2 + 1 ora a 140 °C
- t4: t3 + 1 ora a 140 °C
- t5: t4 + 1 ora a 140 °C
- t6: t5 + 1 ora a 150 °C

Alla fine di ogni step del ciclo termico vengono prelevati dei campioni e sono registrati gli spettri FTIR in ATR. La conversione è calcolata attraverso l'equazione (**Equazione 3.5**).

È bene ricordare che per le mescole contenenti NC 547 la conversione è sottostimata, un confronto diretto fra le varie mescole non è possibile.

I risultati in termini di conversione per le Composizioni I (**Figura 4.8**) sono scarsi, il ciclo termico è stato fermato allo step t5 in quanto tutte le composizioni risultavano poco reticolate. I risultati riportati in **Figura 4.9** per le Composizioni I sottoposte al ciclo 2 confermano il basso grado di reticolazione delle stesse; non è stato inoltre possibile effettuare la caratterizzazione %Gel sulla resina NC 514S in quanto totalmente liquida.

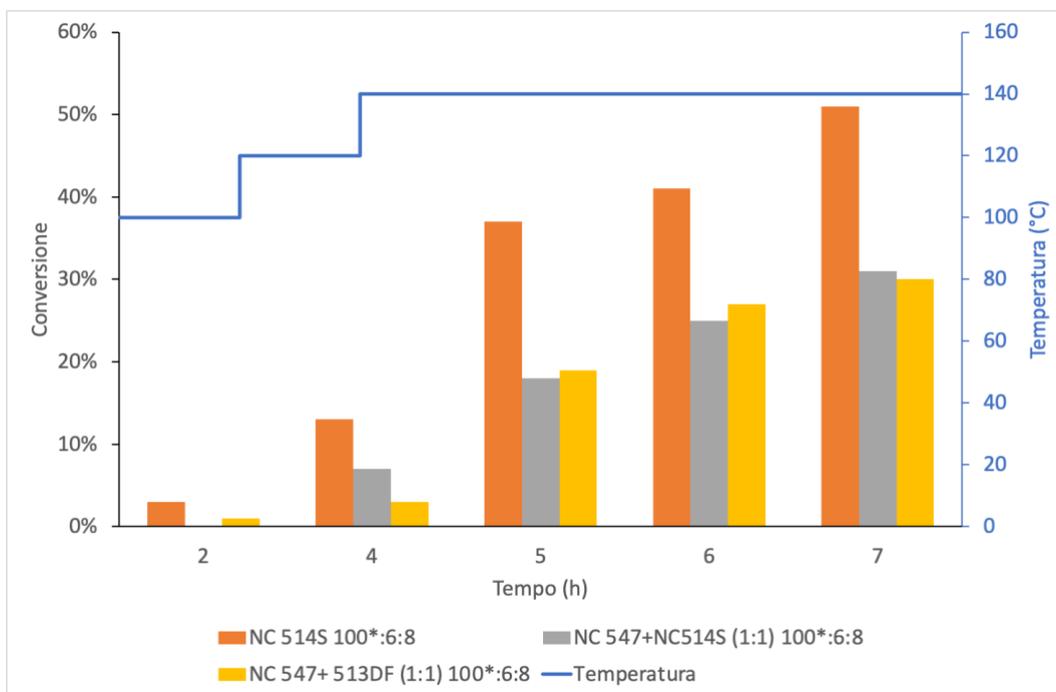


Figura 4.8 Andamento della conversione in funzione di tempo e temperatura per le Composizioni I

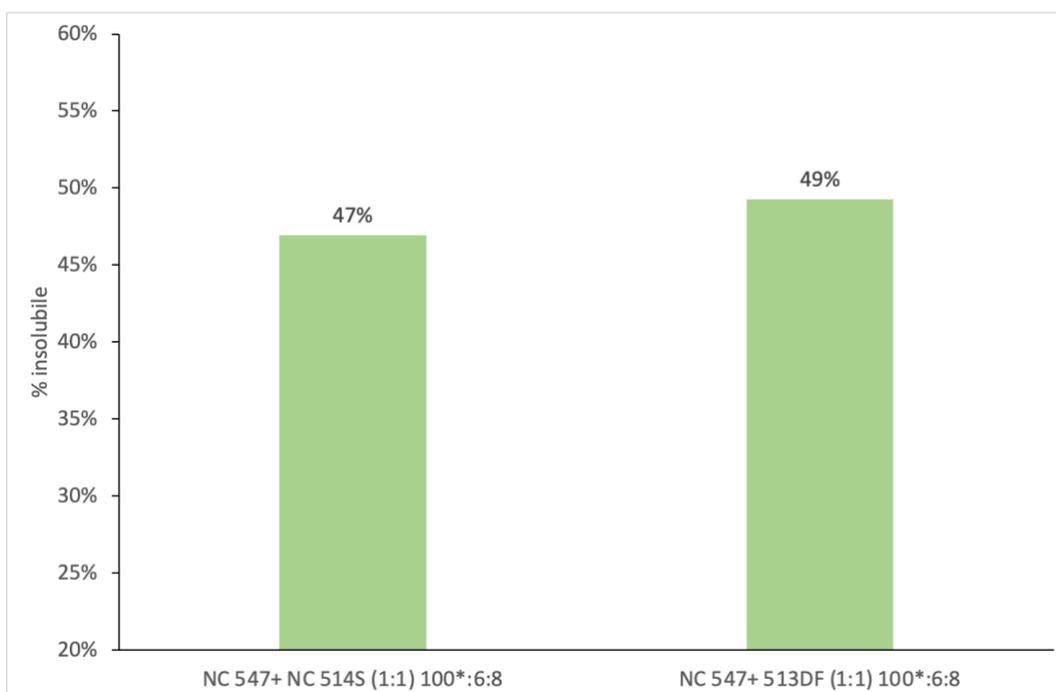


Figura 4.9 % di insolubile nelle Composizioni I

Confrontando le conversioni ottenute per le Composizioni I e II fino a 140 °C (**Figura 4.9**, **Figura 4.10**) possiamo vedere come siano generalmente maggiori per le Composizioni II ; le Composizioni II al termine dello step t5 visivamente presentano reticolazione non completa ma più avanzata rispetto alle Composizioni I. Per le Composizioni II lo step finale a 150 °C porta ad un considerevole aumento della conversione per tutti i campioni analizzati tranne per NC 547, che tuttavia presenta % di insolubile maggiore (**Figura 4.11**); la formulazione con NC 547 presenta i risultati migliori in termini di indurimento, dando provini che possono essere estratti

dagli stampi senza venire deformati ed una superficie poco appiccicosa. La bassa conversione calcolata dall'analisi degli spettri FTIR è probabilmente dovuta alla presenza dei legami laterali C=C di cui abbiamo precedentemente discusso gli effetti.

La Composizione II con resina NC 514S pur presentando i valori più alti di conversione, rimane allo stato liquido.

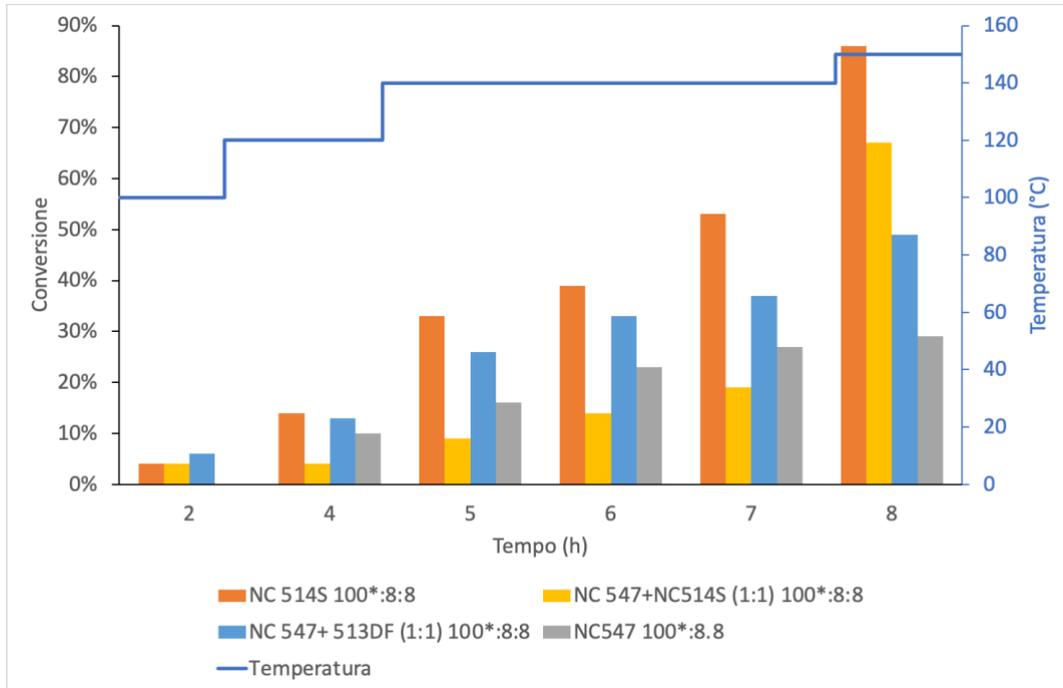


Figura 4.10 Andamento della conversione in funzione di tempo e temperatura per le Composizioni II

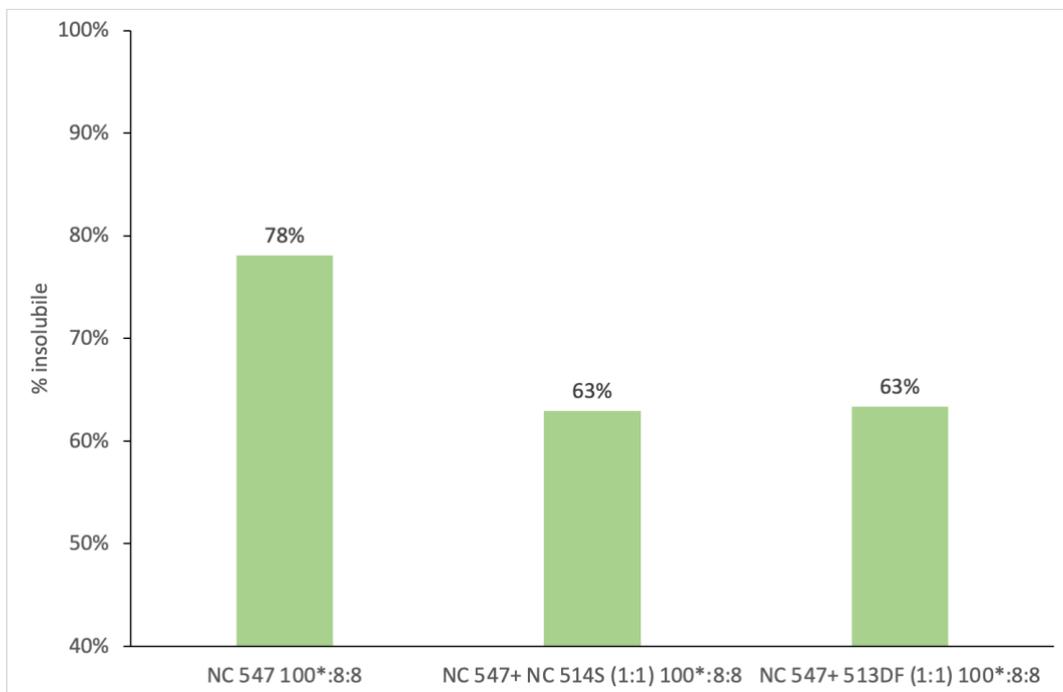


Figura 4.11 % di insolubile nelle Composizioni II sottoposte al ciclo 2

4.1.4. Reticolazione di compositi da resine biobased

Si decide quindi di proseguire utilizzando come matrice per lo studio di compositi la resina NC 547 con rapporto in massa 100*:8:8 di agente reticolante e accelerante e con il seguente ciclo termico: 4 ore a 150 °C (ciclo 3).

Le Composizioni III che scegliamo di caratterizzare sono:

- NC 547 100*:8:8
- NC 547 100*:8:8 con 3% in peso secco di MFC
- NC 547 100*:8:8 con 5% in peso secco di MFC
- NC 547 100*:8:8 con 10% in peso secco di MFC
- NC 547 100*:8:8 con 15% in peso secco di MFC

Tutti i campioni vengono miscelati utilizzando il Thinky Mixer. Nel caso dei campioni con presenti microfibrille di cellulosa (MFC) è necessaria, prima della reticolazione, l'evaporazione dell'acqua introdotta insieme ad esse, per evitare formazione di porosità: è eseguita in forno classico a 120 °C utilizzando un piatto di vetro di diametro di 16,5cm. L'utilizzo di un piatto di vetro permette di ottimizzare l'evaporazione dell'acqua da grandi quantitativi di campione; inoltre, considerando i dati ottenuti dall'analisi DSC e della conversione, si è scelta la temperatura di 120 °C in quanto permette di velocizzare l'evaporazione dell'acqua senza far partire la reazione di reticolazione della resina. Per tutte le formulazioni si raggiunge il 100% di evaporazione dell'acqua dopo 4 ore.

Gli spettri FTIR in ATR dei campioni vengono registrati dopo ogni ora del ciclo termico di reticolazione e la conversione del gruppo epossidico è riportata in **Figura 4.12**.

Dalla **Figura 4.12** si evince come l'inserimento delle microfibrille riduca il grado di conversione raggiunto dalla resina, in particolare è possibile vedere come l'abbassamento della conversione aumenti al crescere della percentuale di microfibrille inserite nella resina.

Il ciclo termico di 4 ore a 150 °C fornisce i migliori risultati rispetto ai cicli precedentemente studiati: i provini ottenuti vengono estratti con facilità dagli stampi e non presentano residui non reagiti di resina.

Per le Composizioni III i risultati ottenuti dalla % di insolubile (**Figura 4.13**) confermano l'andamento già osservato per la conversione: per percentuali alte di microfibrille inserite nel campione (10% e 15%) aumenta la percentuale di monomero non reagito all'interno della resina.

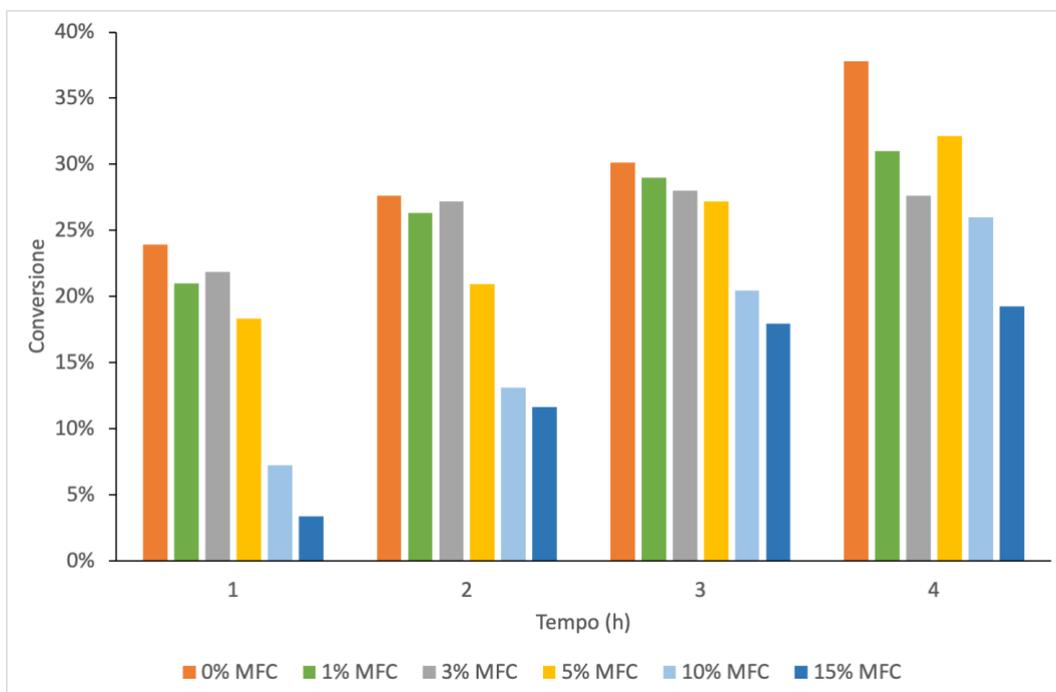


Figura 4.12 Andamento della conversione per le Composizioni III sottoposte al ciclo 3 con diverse % di MFC inserite

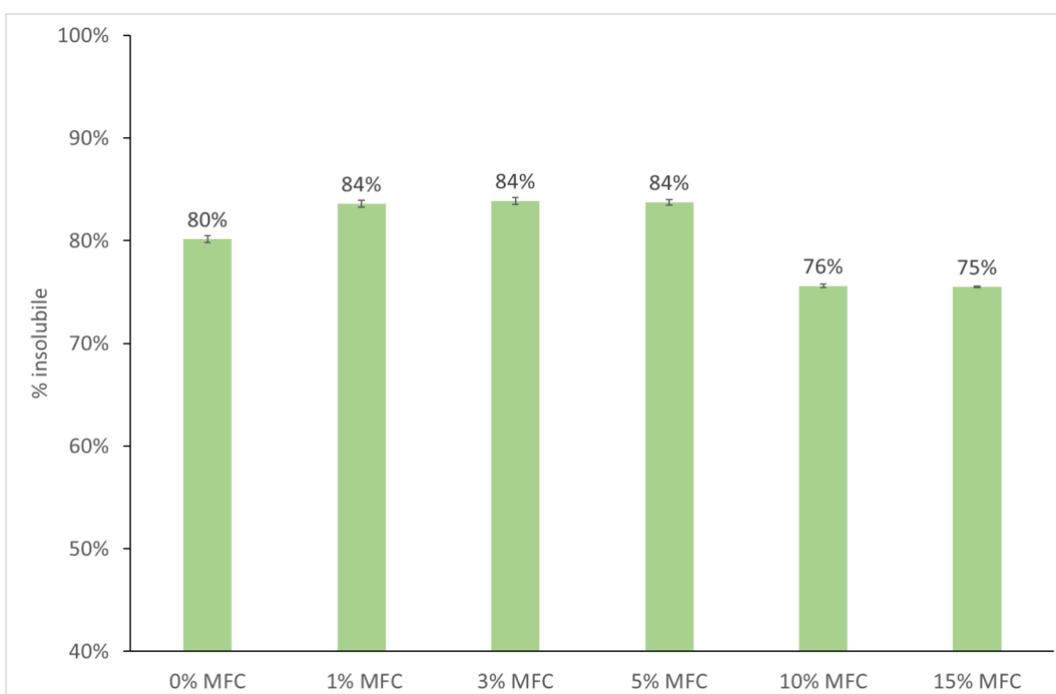


Figura 4.13 % di insolubile nelle Composizioni III sottoposte al ciclo 3 con diverse % di MFC

4.2. Caratterizzazione meccanica e reologica

4.2.1. Analisi con microscopio ottico

Tramite microscopio ottico sono state acquisite immagini in 10x della superficie interna dei campioni dalle Composizioni III (**Figura 4.14**). Dalle immagini è possibile vedere come nel campione con il 15% di microfibrille siano presenti vuoti, ciò accade perché la concentrazione delle microfibrille è troppo alta e di conseguenza la matrice non è più in grado di disperderle omogeneamente; per questo motivo si formano aggregati che producono vuoti all'interno del campione.

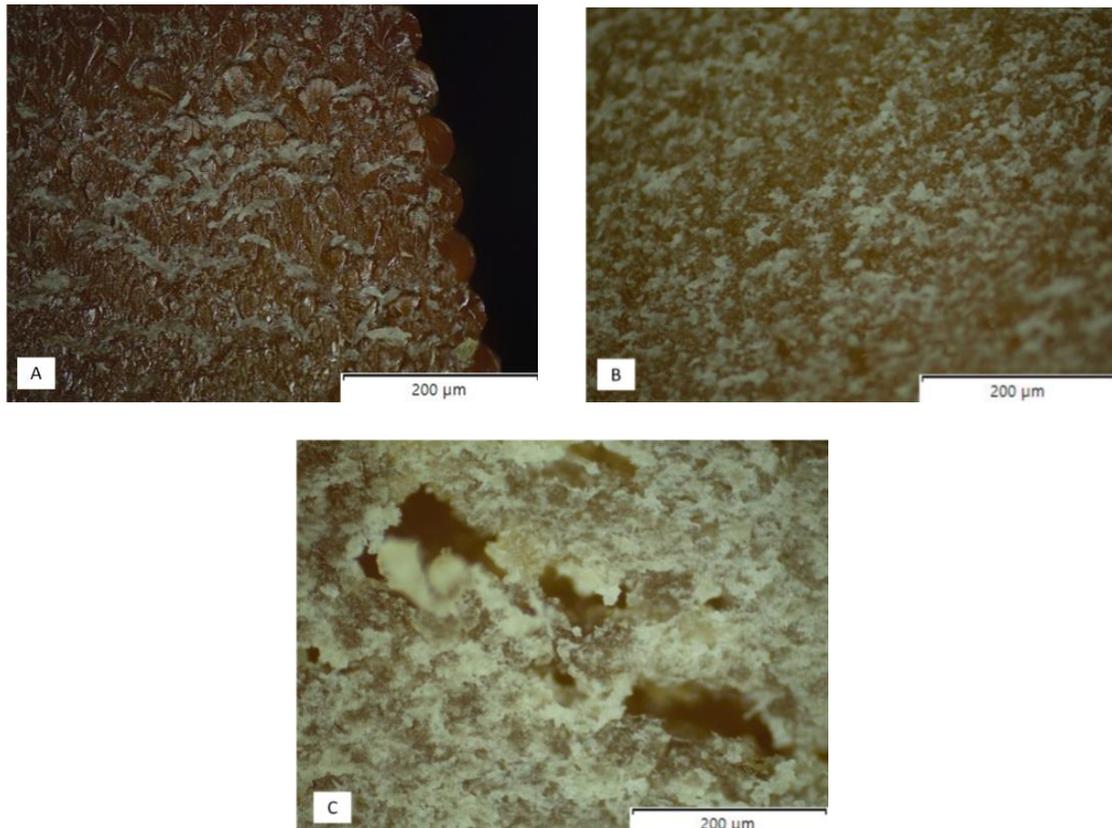


Figura 4.14 Immagini delle Composizioni III sottoposte a ciclo 3: A con 0% di MFC, B con 3% di MFC e C con 15% di MFC

4.2.2. Swelling

La prova di swelling è stata eseguita per determinare la quantità di acqua assorbita, in condizioni specifiche, dai campioni. Per le Composizioni III sottoposte al ciclo 3 i risultati riguardanti l'assorbimento di acqua nel reticolo sono coerenti con la tendenza delle microfibrille all'assorbimento di acqua: all'aumentare della percentuale di microfibrille nel campione aumenta la percentuale di acqua assorbita in funzione del tempo di immersione dei campioni (**Figura 4.15**). In particolare, è possibile vedere un aumento importante dell'assorbimento di acqua per il campione con Composizione III con il 15% di MFC, ciò è correlabile al fatto che, dall'analisi condotta con il microscopio ottico, tale campione presenti vuoti che facilitano l'assorbimento di acqua (**Figura 4.14**).

È stato eseguito un confronto tra i valori di swelling ottenuti per NC 547 sottoposta al ciclo 3 e le mescole di NC 547 e DGEBA sottoposte al ciclo 1 tal quali e con il 3% di MFC (**Figura**

4.16, Figura 4.17). L'assorbimento di acqua per i campioni senza MFC (**Figura 4.16**) risulta simile per le prime 50 ore; successivamente le mescole di NC 547 e DGEBA continuano ad avere andamento comparabile mentre per la resina NC 547 l'assorbimento di acqua subisce un aumento.

L'assorbimento di acqua per i campioni con 3% di MFC (**Figura 4.17**) ha portato a risultati molto diversi rispetto a quelli ottenuti per le resine senza microfibrille, in particolare l'assorbimento di acqua risulta minore all'aumentare della percentuale dei gruppi epossidici biobased nei campioni. L'andamento riportato in **Figura 4.17** è dovuto alla presenza di vuoti nelle mescole di NC 547 e DGEBA: in tali mescole è stato possibile evaporare solo l'80% dell'acqua presente nelle microfibrille, l'acqua residua ha causato la formazione di vuoti all'interno del campione reticolato. L'alta concentrazione di vuoti nei campioni reticolati dalle mescole con NC 547 e DGEBA, ha portato all'assorbimento di una maggiore quantità di acqua rispetto ai campioni di NC 547, per i quali è stato invece possibile ottenere il 100% di evaporazione dell'acqua prima della reticolazione, e che quindi presentavano superfici omogenee e senza vuoti.

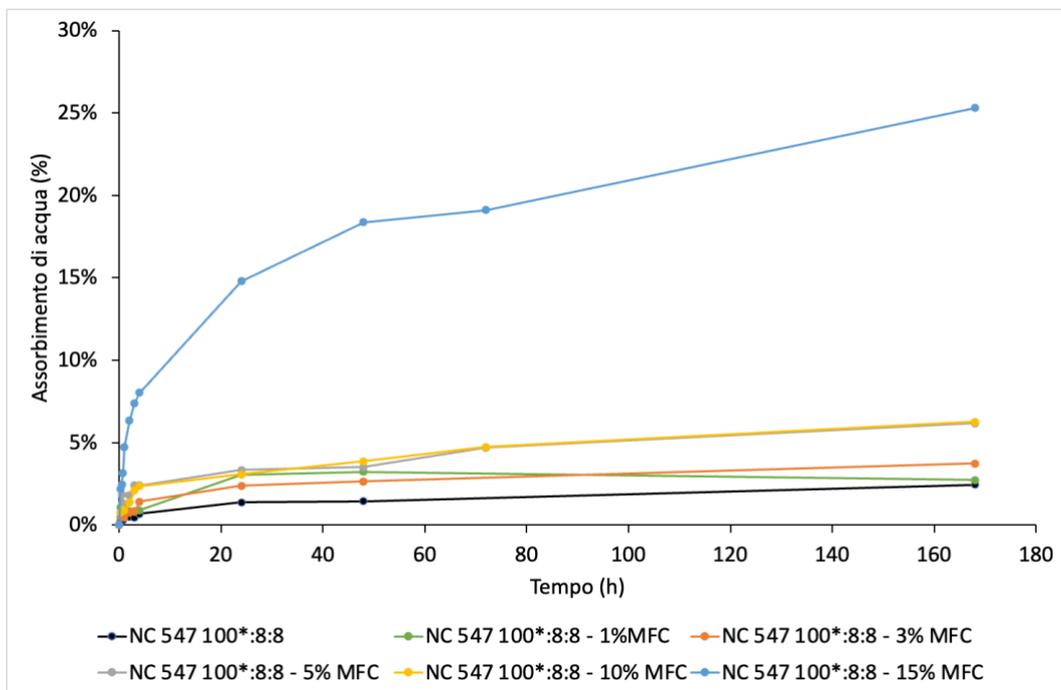


Figura 4.15 Valori di swelling per le Composizioni sottoposte al ciclo 3

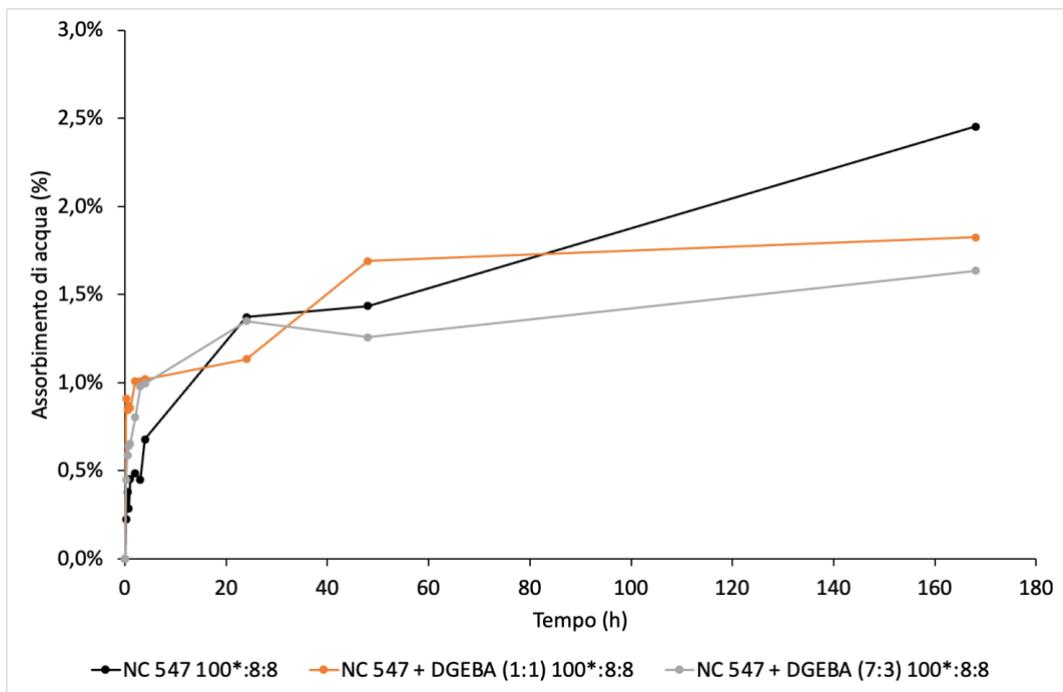


Figura 4.16 Confronto dei valori di swelling per NC 547 e per mescole di NC 547 e DGEBA

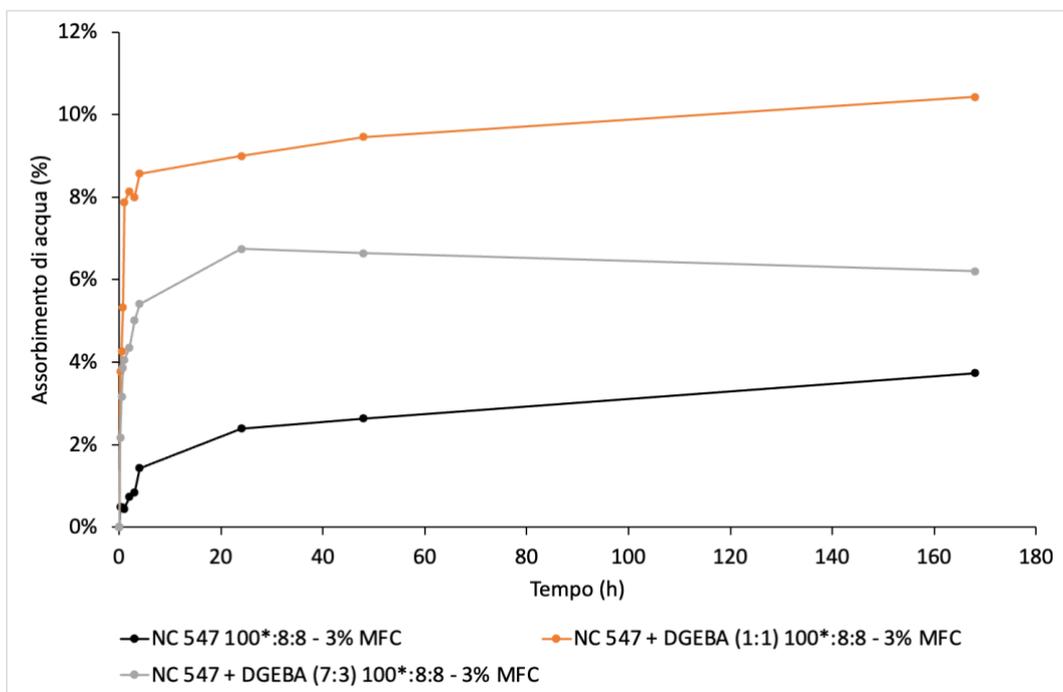


Figura 4.17 Confronto dei valori di swelling per NC 547 e per mescole di NC 547 e DGEBA con 3% di MFC

4.2.3. Prove di trazione

Le prove meccaniche di trazione sono state eseguite con una cella con carico massimo applicabile di 500 N e velocità di deformazione di 10 mm/min. I materiali sottoposti alla prova di trazione sono le Composizioni III sottoposte al ciclo 3. Sono state effettuate 8 misurazioni per ciascun tipo di materiale, i provini testati sono stati prodotti con la classica forma ad osso

di cane (**Figura 4.18**), con un tratto utile di 64 cm; la larghezza e lo spessore per ciascun provino sono state misurate tramite un calibro digitale.

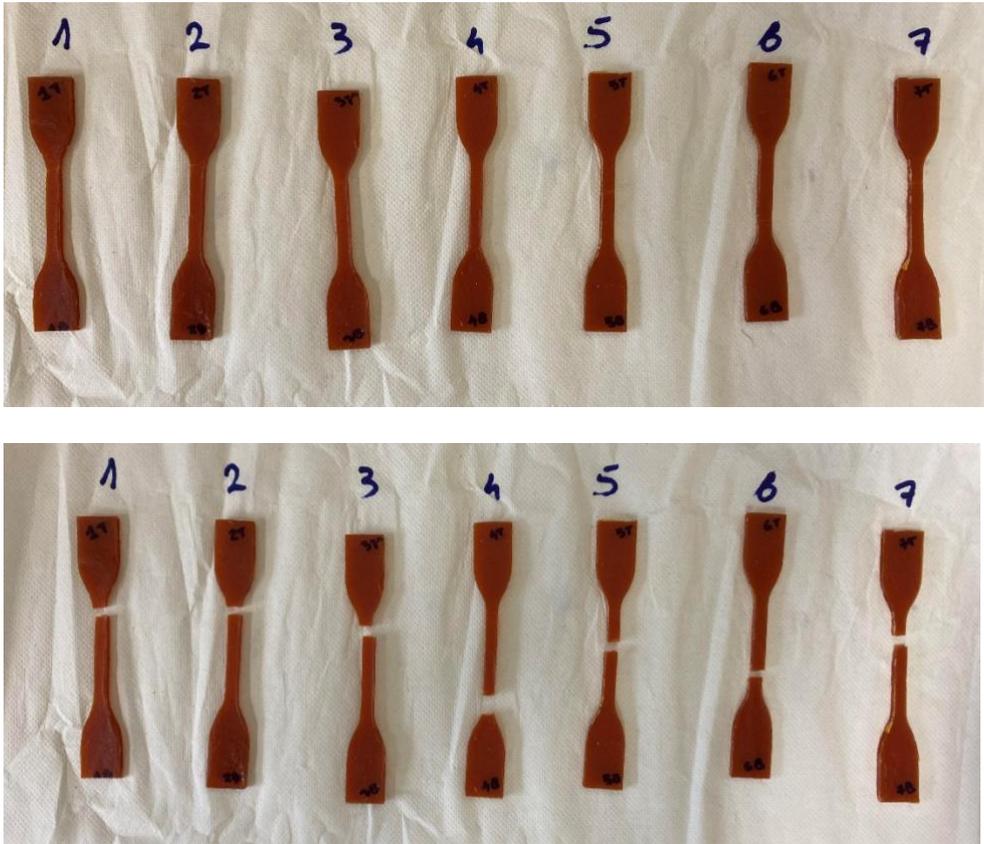


Figura 4.18 Provini ad osso di cane ottenuti dalle Composizioni III sottoposte al ciclo 3 prima e dopo la prova di trazione

Le prove sono state condotte fino a rottura dei provini (**Figura 4.19**) fornendo curve sforzo-deformazione per ogni materiale testato.

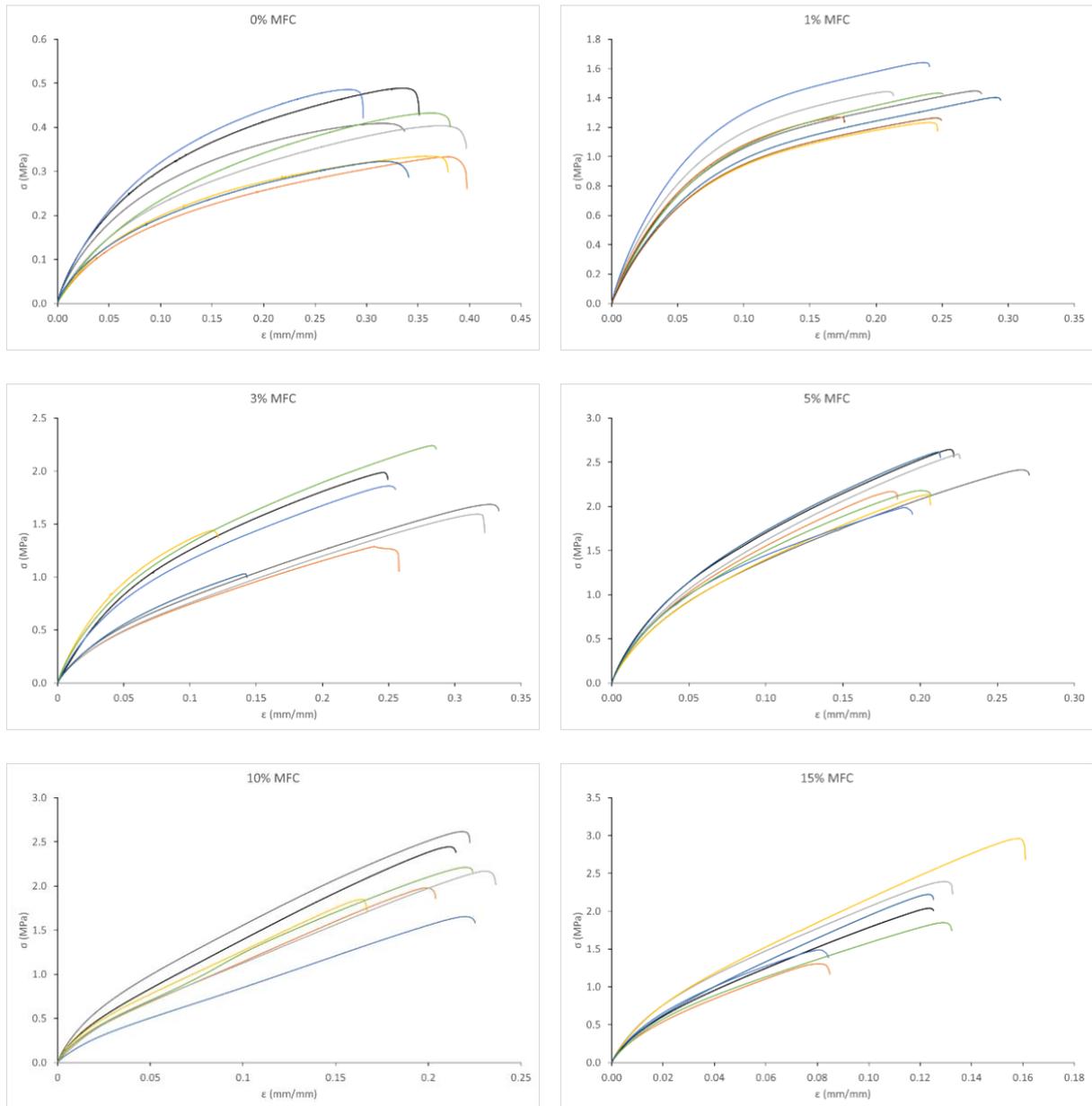


Figura 4.19 Curve sforzo-deformazione per le Composizioni III sottoposte al ciclo 3

Il modulo di Young (E) (**Figura 4.20**) dei provini è stato calcolato come coefficiente angolare del tratto lineare della curva sforzo-deformazione a trazione. È possibile vedere come il modulo elastico cresca al crescere della percentuale di microfibrille contenute nel campione: il campione con 15% di MFC presenta il valore maggiore del modulo elastico.

Sono stati calcolati anche lo sforzo in trazione massimo (σ) e la deformazione a trazione massima (ϵ) (**Figura 4.21**, **Figura 4.22**): dai risultati ottenuti il campione con il 5% di microfibrille subisce deformazione a trazione minore rispetto agli altri campioni pur essendo sottoposto a sforzo massimo a trazione maggiore.

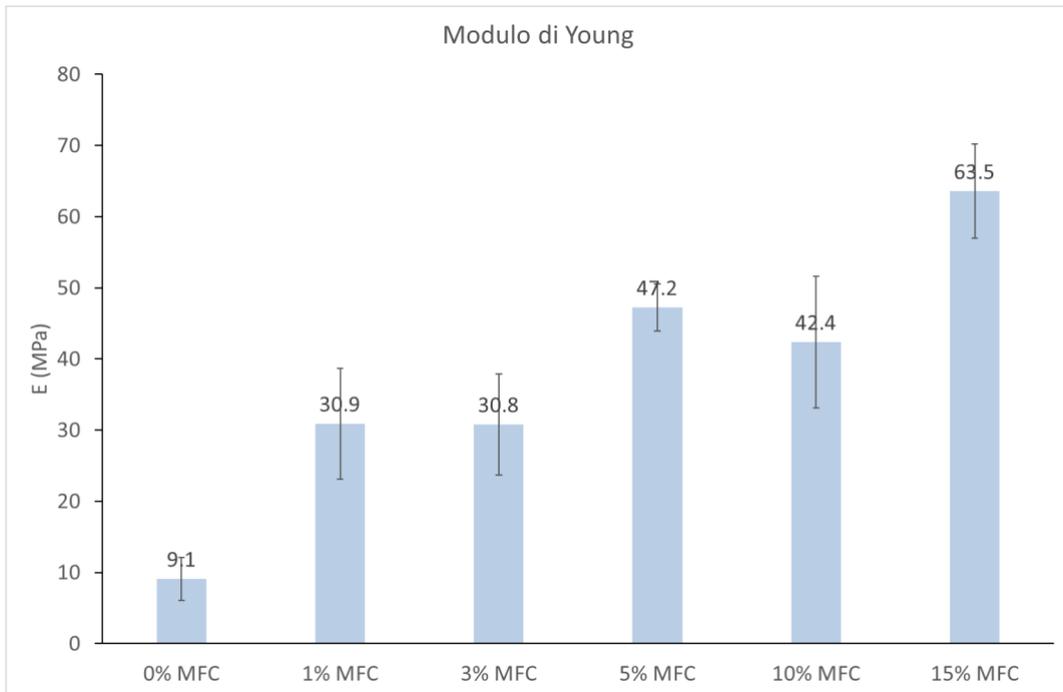


Figura 4.20 Valore del modulo elastico dei campioni ottenuti dalle Composizioni III sottoposte al ciclo 3

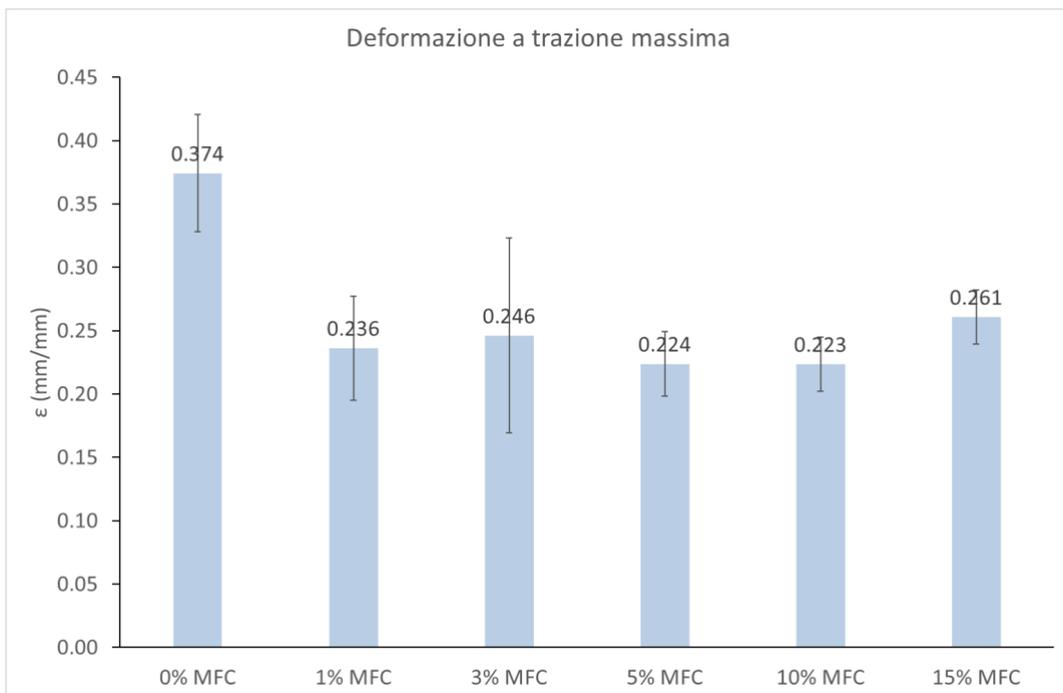


Figura 4.21 Valore della deformazione a trazione massima nei campioni ottenuti dalle Composizioni III sottoposte al ciclo 3

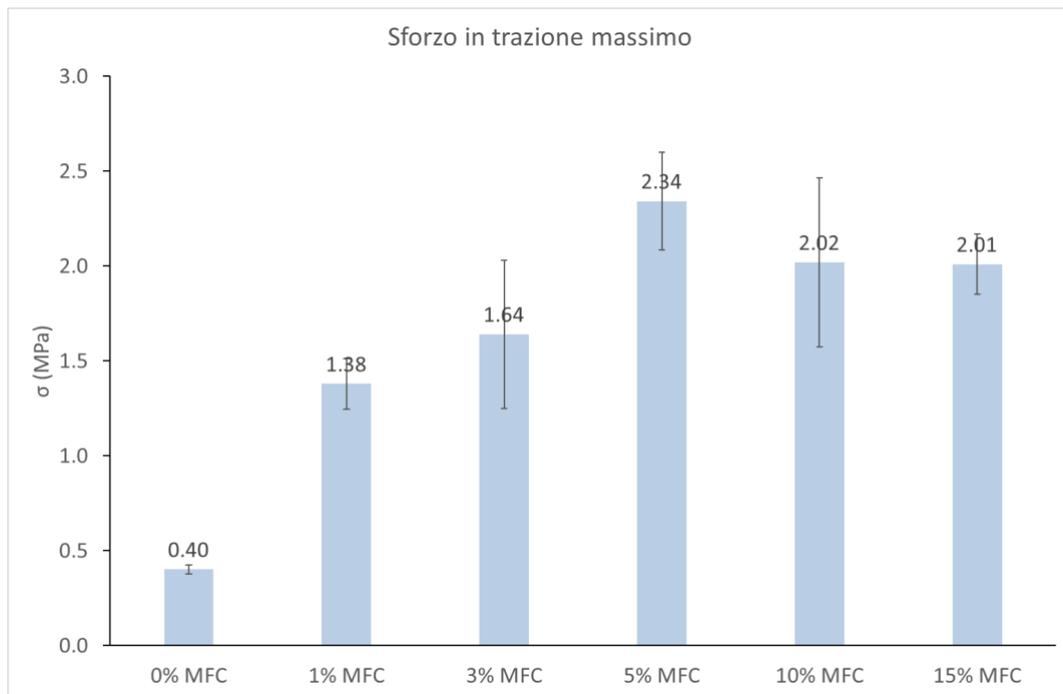


Figura 4.22 Valore dello sforzo a trazione massimo nei campioni ottenuti dalle Composizioni III sottoposte al ciclo 3

4.2.4. Caratterizzazione dinamo-meccanica (DMA)

Dalla caratterizzazione tramite analisi dinamo-meccanica è possibile ricavare la temperatura di transizione vetrosa (T_g) per i materiali analizzati. In **Figura 4.23** è possibile vedere l'andamento del modulo conservativo (E'), dissipativo (E'') e del fattore di perdita ($\tan\delta$) per il campione dalla Composizione III sottoposto al ciclo 3 con 0% di MFC, ovvero per la resina NC 547 con rapporto 100*:8:8 indurita con il ciclo 3. I dati forniti dalla DMA confermano quelli visti in precedenza con l'analisi DSC: la temperatura di transizione vetrosa è in un range tra $-50\text{ }^\circ\text{C}$ e $90\text{ }^\circ\text{C}$. Se consideriamo il picco della curva del fattore di perdita per il calcolo della temperatura di transizione vetrosa, quest'ultima risulta di $40\text{ }^\circ\text{C}$.

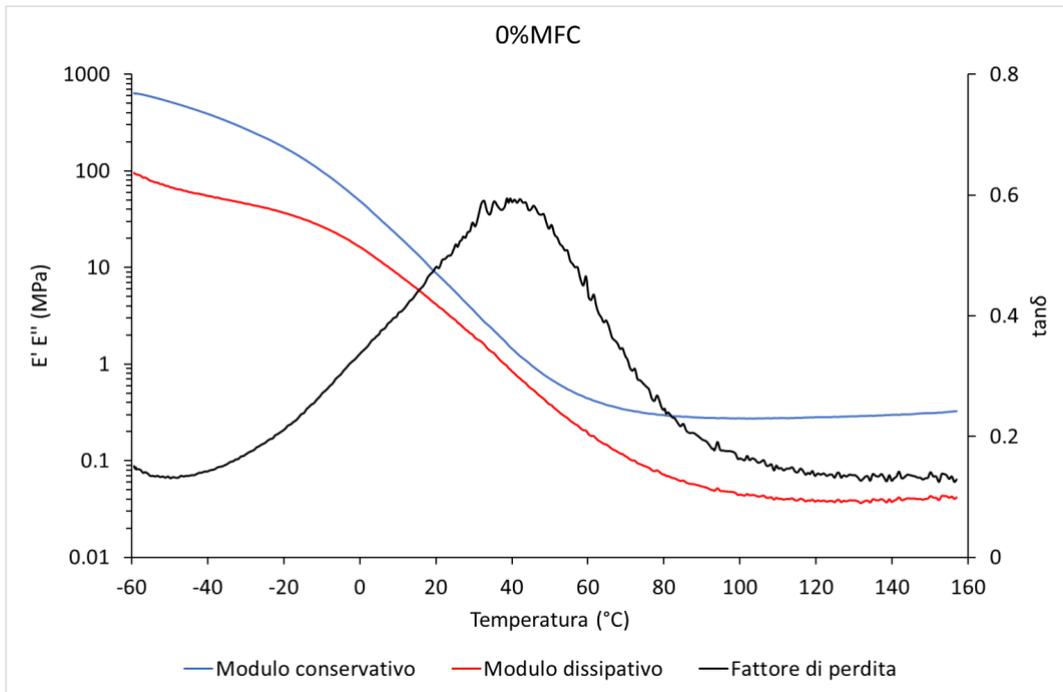


Figura 4.23 Risultati analisi DMA per la Composizione III sottoposta al ciclo 3 con 0% di MFC

Dall'andamento del modulo conservativo e del fattore di perdita (**Figura 4.24**, **Figura 4.25**) per i campioni III è possibile vedere come la temperatura di transizione vetrosa aumenti con l'aggiunta delle microfibrille all'interno dei campioni; i valori della T_g calcolati dai picchi del fattore di perdita sono riportati in **Tabella 4.4**.

È inoltre possibile notare come l'andamento del modulo conservativo (**Figura 4.24**) sia coerente con l'andamento del modulo di Young (**Figura 4.20**) per i campioni analizzati.

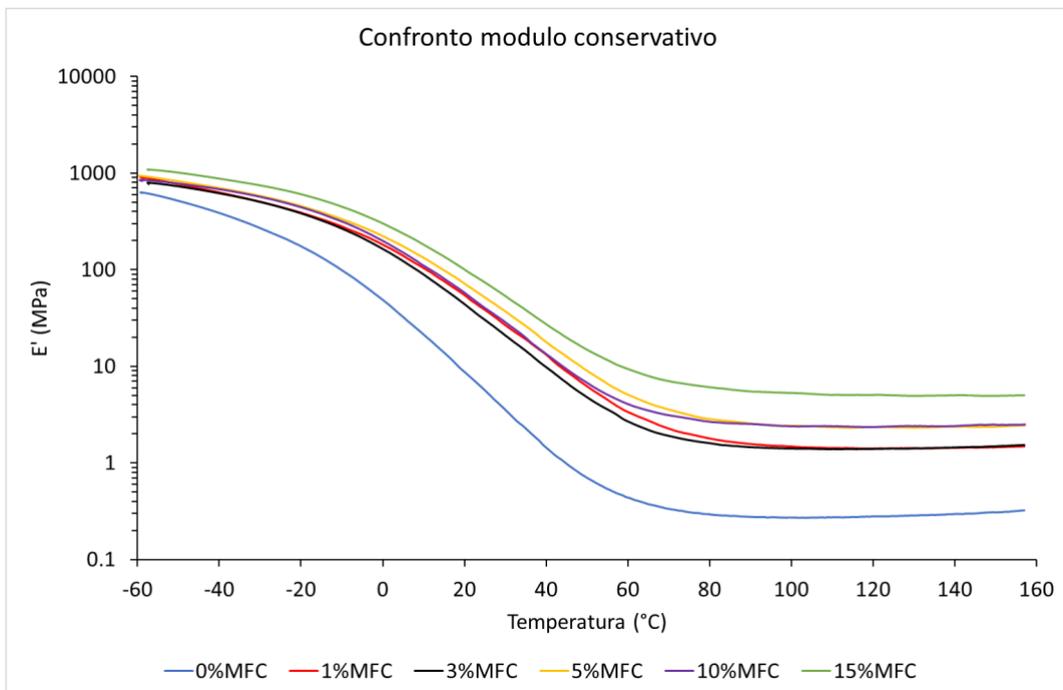


Figura 4.24 Confronto del modulo conservativo per i campioni con Composizione III sottoposti al ciclo 3

	0%	1%	3%	5%	10%	15%
T_g (°C)	40	57	48	54	46	49

Tabella 4.4 Transizione vetrosa per le Composizioni III

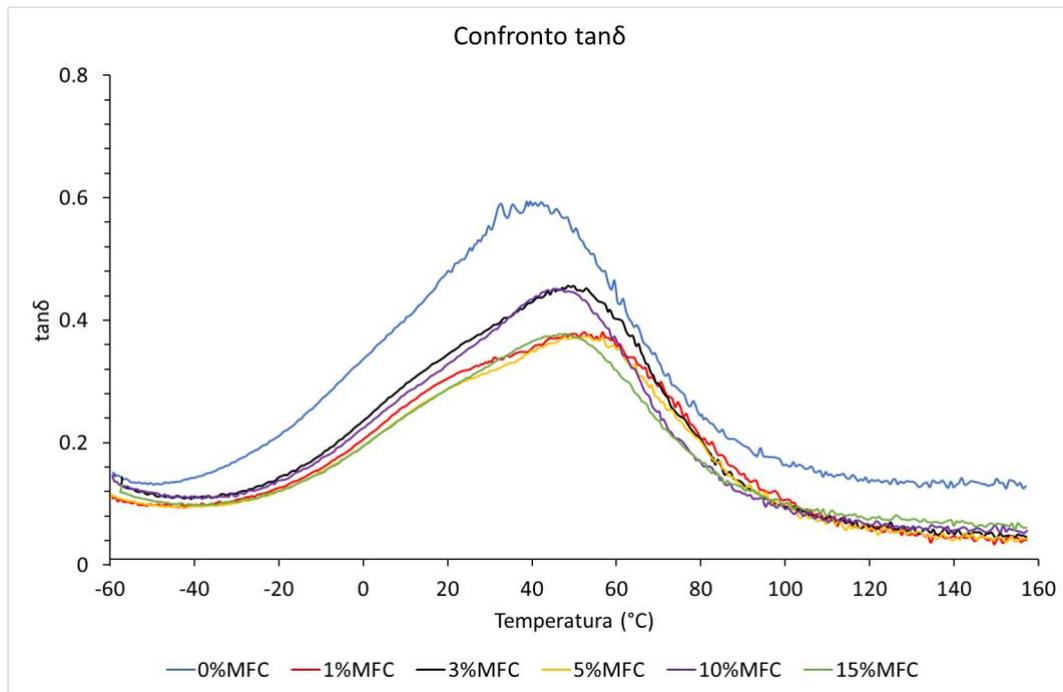


Figura 4.25 Confronto fattore di perdita ($\tan\delta$) per i campioni con Composizione III sottoposti al ciclo 3

4.2.5. Caratterizzazione reologica

La prima caratterizzazione reologica eseguita sui campioni consiste nella determinazione della viscosità, funzione di shear rate e stress. Dalle curve di flusso (**Figura 4.26**) è possibile vedere l'andamento della viscosità in funzione dello shear rate, ciò permette alcune osservazioni sul comportamento reologico dei campioni: il campione senza microfibrille presenta viscosità circa costante all'aumentare dello shear rate; aumentando la percentuale di microfibrille all'interno dei campioni il comportamento reologico diventa pseudo plastico (shear thinning), ovvero la viscosità diminuisce all'aumentare della velocità di deformazione. Questi risultati confermano la caratteristica di modificatori di reologia delle MFC, che utilizzate tal quali presentano appunto comportamento pseudo plastico.

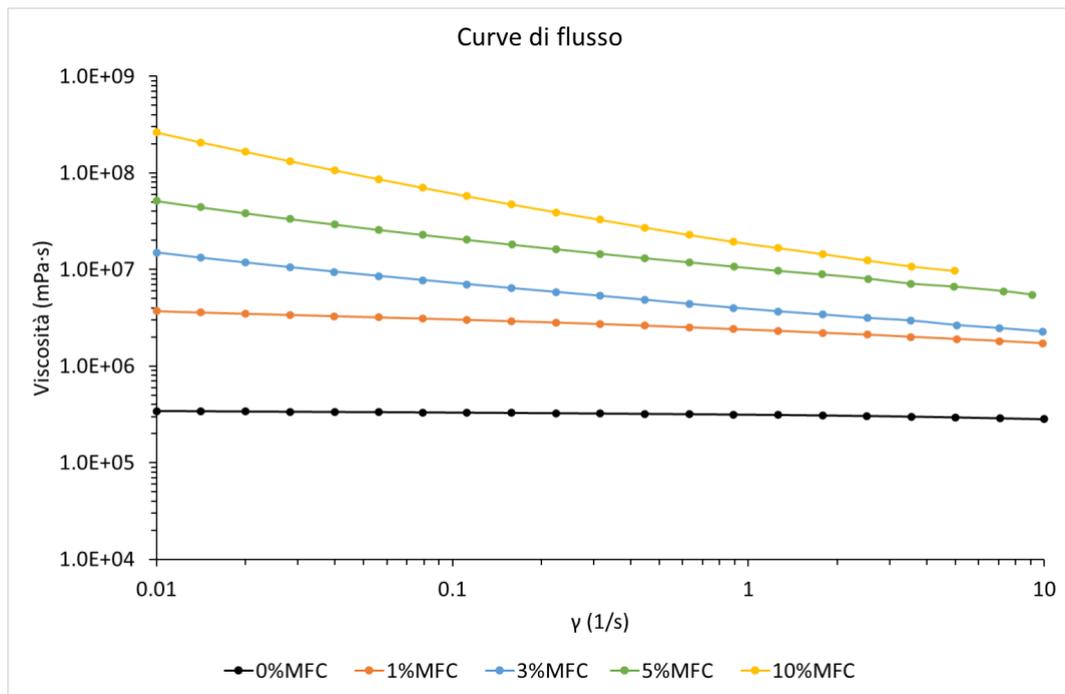


Figura 4.26 Curve di flusso dei campioni con Composizione III

I parametri viscoelastici dei campioni sono stati studiati con dei test in oscillazione (amplitude sweep): sono stati confrontati il modulo conservativo G' e il modulo dissipativo G'' per le Composizioni III (**Figura 4.27**, **Figura 4.28**). In particolare, è possibile vedere una zona viscoelastica lineare in cui la risposta dei campioni può essere considerata lineare (i valori dei moduli G' e G'' sono costanti al variare dell'ampiezza di oscillazione). La zona viscoelastica lineare è tanto più piccola quanto più il materiale ha modulo maggiore. Alla fine della zona lineare il comportamento mostrato dai campioni è pseudo plastico.

Dal confronto di G' e G'' risulta come i campioni con minore concentrazione di MFC si comportino come liquidi in quanto G'' risulta maggiore di G' . Nel campione con il 5% di MFC i valori dei moduli G' e G'' sono molto simili, mentre per i campioni con 10% di MFC il comportamento si inverte a basso shear e i campioni hanno le caratteristiche dei solidi; a shear superiori all'1% invece i campioni con 10% di MFC hanno comportamento da liquidi.

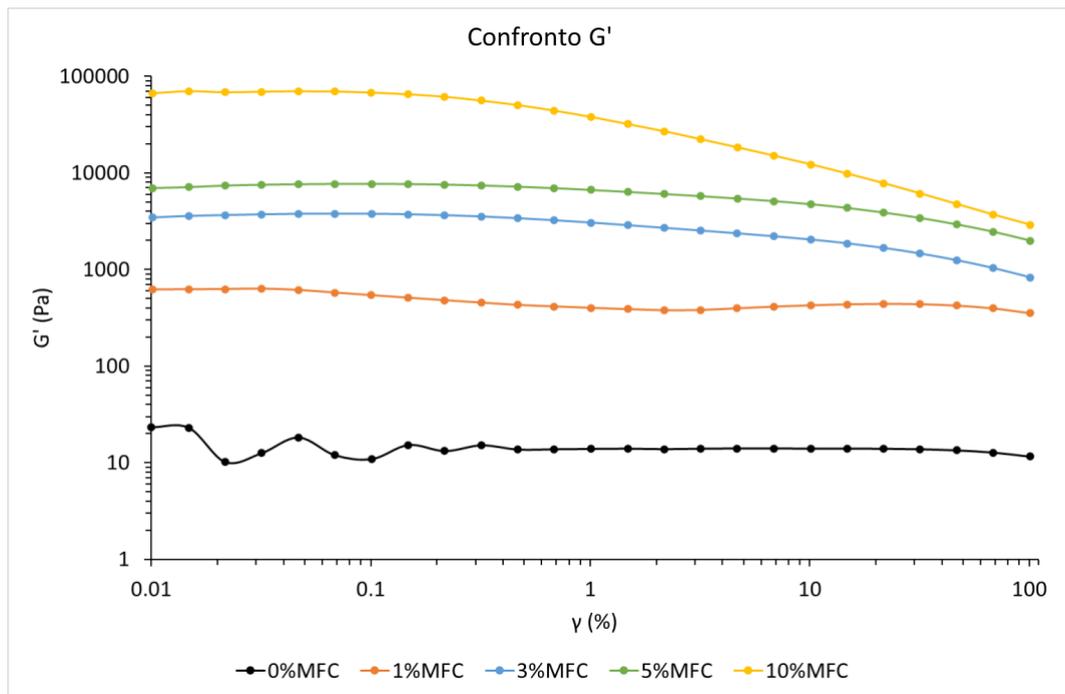


Figura 4.27 Modulo conservativo in funzione dello shear stress per i campioni con Composizione III

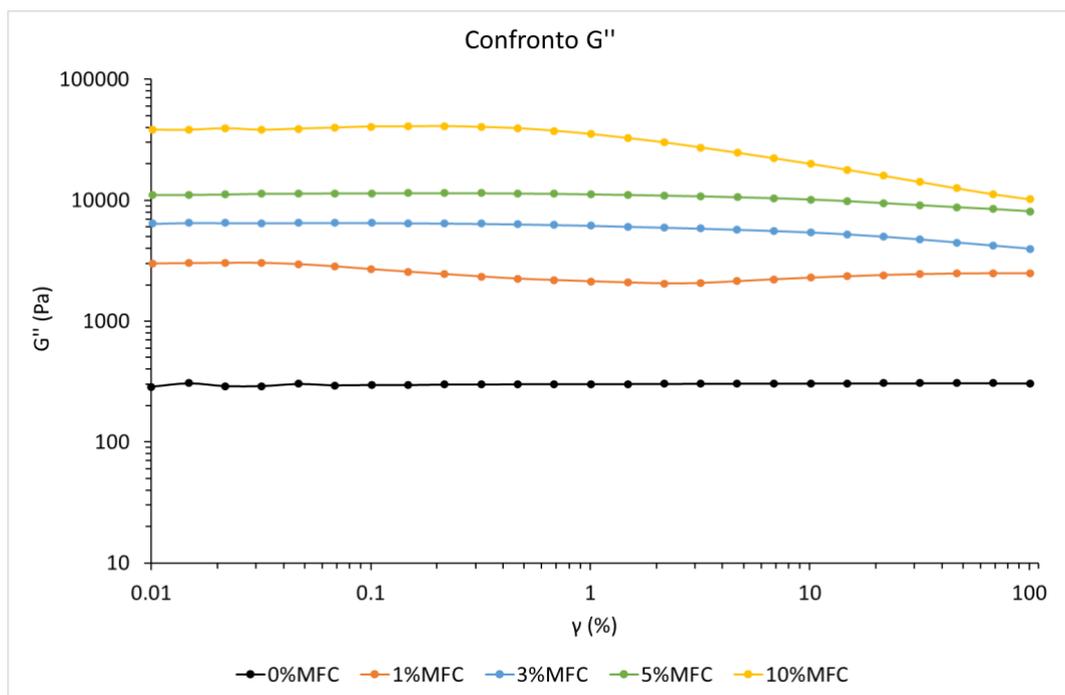


Figura 4.28 Modulo dissipativo in funzione dello shear stress per i campioni con Composizione III

L'ultima caratterizzazione reologica eseguita (**Figura 4.29**) consiste nella misurazione del tempo impiegato dai campioni a tornare alla propria condizione di equilibrio in termini di viscosità a seguito dell'applicazione di deformazione con due shear rate differenti (shear recovery). Tutti i campioni presentano buone proprietà di shear recovery; i campioni con microfibrille presentano due viscosità differenti ai due differenti valori di shear rate come ci si aspetta dai test fatti precedentemente, la variazione di viscosità segue bene la variazione dello shear rate.

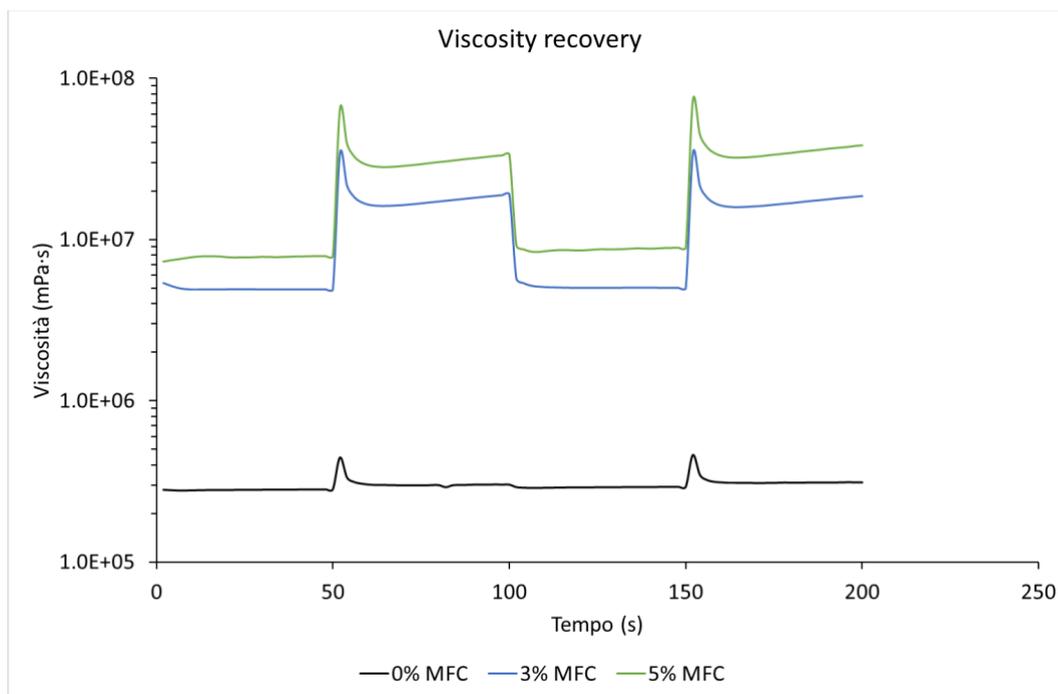


Figura 4.29 Variazione della viscosità nel tempo a seguito di applicazione di shear rate per i campioni con Composizione III sottoposti a ciclo 3

I test reologici forniscono una buona indicazione sulla stampabilità del materiale: le due caratteristiche più importanti perché un materiale sia stampabile sono il comportamento pseudo plastico e un rapido shear recovery. L'aggiunta di microfibrille ai campioni ne modifica il comportamento reologico dando campioni che sotto l'azione di uno shear rate costante si comportano come fluidi pseudo plastici.

4.3. Stampa 3D

Le Composizioni III con 1%, 3% e 5% di MFC sono state le prime con cui è stata tentata la stampa 3D. I campioni stampati con l'1% e il 3% dopo qualche minuto dalla deposizione hanno perso la geometria imposta dall'estrusione poiché la viscosità troppo bassa dei materiali ha impedito ai primi layer di sopportare il peso dei layer superiori portando al collasso. Il campione con il 5% ha presentato caratteristiche migliori in termini di fedeltà rispetto alla geometria imposta dalla stampa; tuttavia, l'alta viscosità e l'adesività della formulazione ha ostacolato l'estrusione, portando ad un flusso non omogeneo e conseguentemente a difficoltà nella stampa e a difetti nelle geometrie del pezzo. Vista l'impossibilità di stampare il composito totalmente biobased, è stato deciso di aggiungere DGEBA con effetto di plasticizzante reattivo. Per la stampa è stata quindi utilizzata una miscela di NC 547 e DGEBA con rapporto 1:1 di gruppi epossidici, equivalente a circa il 20% in peso di DGEBA, (100*:8:8) e il 7% in peso secco di MFC. L'introduzione di DGEBA ha abbassato l'adesività e la viscosità della miscela permettendo la stampa di pezzi abbastanza complessi in grado di mantenere la geometria nel tempo (**Figura 4.30**). Prima del processo di reticolazione è stata spruzzata sul pezzo stampato una soluzione alcolica di 2-etil-4-metilimidazolo 0,5 M, catalizzatore reattivo a bassa temperatura, per facilitare la reticolazione dello strato esterno. Il ciclo di cura utilizzato per il processo di reticolazione del pezzo stampato è il ciclo 1. Lo step a 120 °C permette la

reticolazione della parte di DGEBA consentendo al materiale una volta portato a 150 °C di mantenere la forma senza collassare. In **Figura 4.31** è riportato il pezzo stampato al termine del ciclo 1.



Figura 4.30 Piramide con base a stella ottenuta attraverso il processo di stampa 3D della miscela di NC 547 e DGEBA con 7% di MFC: a sinistra il processo di stampa e a destra il pezzo al termine del processo



Figura 4.31 Piramide con base a stella dopo reticolazione tramite il ciclo 1

5. Conclusioni

Al fine di produrre con successo compositi biobased con microfibrille di cellulosa è necessario poter evaporare la frazione acquosa in cui le microfibrille si trovano disperse.

In questo lavoro di tesi, i dati raccolti hanno dimostrato come sia possibile, tramite l'utilizzo di agenti reticolanti e acceleranti latenti, evaporare il 99% dell'acqua prima della reticolazione della resina, ottenendo campioni dalla superficie liscia e omogenea.

L'utilizzo di microfibrille come fase di rinforzo ha inoltre portato notevoli miglioramenti delle proprietà termiche, meccaniche e reologiche della resina.

Le prove meccaniche hanno dimostrato come la fase rinforzante cellulosica porti un aumento nel modulo elastico e nello sforzo a trazione massimo sopportato dai campioni, mentre diminuisce la deformazione a trazione massima.

Con l'aggiunta di microfibrille di cellulosa cresce la percentuale di insolubile all'interno della resina e la temperatura di transizione vetrosa aumenta di circa 10 °C rispetto a quella della resina reticolata, ciò garantisce maggiore stabilità termica e chimica.

In ultima analisi, le microfibrille di cellulosa modificano il comportamento reologico delle resine, rendendole adatte alle applicazioni quali la stampa 3D.

La possibilità della modellazione 3D di questi materiali in mescole con DGEBA li rende particolarmente interessanti, ulteriori studi dovranno essere condotti per l'ottimizzazione della stampa di questi materiali e per la caratterizzazione dei pezzi stampati.

6. Bibliografia

- Al-Saleh, M.H., Sundararaj, U., 2009. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon* 47, 2–22. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.039>
- Aulin, C., Gällstedt, M., Lindström, T., 2010. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose* 17, 559–574. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9393-y>
- Azizi Samir, M.A.S., Alloin, F., Dufresne, A., 2005. Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules* 6, 612–626. <https://doi.org/10.1021/bm0493685>
- Baroncini, E.A., Kumar Yadav, S., Palmese, G.R., Stanzione, J.F., 2016. Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents. *J. Appl. Polym. Sci.* 133, app.44103. <https://doi.org/10.1002/app.44103>
- Bello, S.A., Agunsoye, J.O., Hassan, S.B., Kana, M.G.Z., Raheem, I.A., 2015. Epoxy Resin Based Composites, Mechanical and Tribological Properties: A Review 37.
- Bilyeu, B., Brostow, W., Menard, K.P., 1999. EPOXY THERMOSETS AND THEIR APPLICATIONS I: CHEMICAL STRUCTURES AND APPLICATIONS 21.
- Brostow, W., Goodman, S.H., Wahrmund, J., 2014. 8 - Epoxies, in: Dodiuk, H., Goodman, S.H. (Eds.), *Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition)*. William Andrew Publishing, Boston, pp. 191–252. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3107-7.00008-7>
- Caillol, S., 2018. Cardanol: A promising building block for biobased polymers and additives. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 14, 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.05.002>
- Dalle Vacche, S., Karunakaran, V., Ronchetti, S.M., Vitale, A., Bongiovanni, R., 2021. Nanocellulose from Unbleached Hemp Fibers as a Filler for Biobased Photocured Composites with Epoxidized Cardanol. *J. Compos. Sci.* 5, 11. <https://doi.org/10.3390/jcs5010011>
- Darroman, E., Bonnot, L., Auvergne, R., Boutevin, B., Caillol, S., 2015. New aromatic amine based on cardanol giving new biobased epoxy networks with cardanol. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 117, 178–189. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400248>
- den Braver-Sewradj, S.P., van Spronsen, R., Hessel, E.V.S., 2020. Substitution of bisphenol A: a review of the carcinogenicity, reproductive toxicity, and endocrine disruption potential of alternative substances. *Crit. Rev. Toxicol.* 50, 128–147. <https://doi.org/10.1080/10408444.2019.1701986>
- Dimic-Misic, K., Gane, P.A.C., Paltakari, J., 2013. Micro- and Nanofibrillated Cellulose as a Rheology Modifier Additive in CMC-Containing Pigment-Coating Formulations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 16066–16083. <https://doi.org/10.1021/ie4028878>
- Feng, C.-W., Keong, C.-W., Hsueh, Y.-P., Wang, Y.-Y., Sue, H.-J., 2005. Modeling of long-term creep behavior of structural epoxy adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.* 25, 427–436. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2004.11.009>
- Fernandes, S.C.M., Freire, C., Silvestre, A., Neto, C., Gandini, A., Berglund, L., Salmén, L., 2010. Transparent chitosan films reinforced with a high content of nanofibrillated cellulose. *Carbohydr. Polym.* 81, 394–401. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.02.037>
- Gert, E.V., Torgashov, V.I., Zubets, O.V., Kaputskii, F.N., 2005. Preparation and Properties of Enterosorbents Based on Carboxylated Microcrystalline Cellulose. *Cellulose* 12, 517–526. <https://doi.org/10.1007/s10570-005-7134-4>
- Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J., 2010. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chem. Rev.* 110, 3479–3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>
- Harvey, B.G., Sahagun, C.M., Guenther, A.J., Groshens, T.J., Cambrea, L.R., Reams, J.T., Mabry, J.M., 2014. A High-Performance Renewable Thermosetting Resin Derived from Eugenol. *ChemSusChem* 7, 1964–1969. <https://doi.org/10.1002/cssc.201400019>

Hayes, B., Seferis, J., Anderson, E., Angal, J., 1997. Novel elastomeric modification of epoxy/carbon fiber composite systems. *J. Adv. Mater.*

Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, A., Iwata, T., 2009. Elastic Modulus of Single Cellulose Microfibrils from Tunicate Measured by Atomic Force Microscopy. *Biomacromolecules* 10, 2571–6. <https://doi.org/10.1021/bm900520n>

Kanehashi, S., Yokoyama, K., Masuda, R., Kidesaki, T., Nagai, K., Miyakoshi, T., 2013. Preparation and characterization of cardanol-based epoxy resin for coating at room temperature curing. *J. Appl. Polym. Sci.* 130, 2468–2478. <https://doi.org/10.1002/app.39382>

Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J., 2012. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.* 90, 735–764. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>

Liu, W., Chen, T., Fei, M., Qiu, R., Yu, D., Fu, T., Qiu, J., 2019. Properties of natural fiber-reinforced biobased thermoset biocomposites: Effects of fiber type and resin composition. *Compos. Part B Eng.* 171, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.04.048>

Loos, A.C., Springer, G.S., 1983. Curing of Epoxy Matrix Composites. *J. Compos. Mater.* 17, 135–169. <https://doi.org/10.1177/002199838301700204>

Memon, H., Wei, Y., Zhu, C., 2022. Recyclable and reformable epoxy resins based on dynamic covalent bonds – Present, past, and future. *Polym. Test.* 105, 107420. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107420>

Nair, S., Dartiailh, C., Levin, D., Yan, N., 2019. Highly Toughened and Transparent Biobased Epoxy Composites Reinforced with Cellulose Nanofibrils. *Polymers* 11, 612. <https://doi.org/10.3390/polym11040612>

Nikafshar, S., Zabihi, O., Hamidi, S., Moradi, Y., Barzegar, S., Ahmadi, M., Naebe, M., 2017. A renewable bio-based epoxy resin with improved mechanical performance that can compete with DGEBA. *RSC Adv.* 7, 8694–8701. <https://doi.org/10.1039/C6RA27283E>

Okahisa-Kobayashi, Y., Yoshida, A., Miyaguchi, S., Yano, H., 2009. Optically transparent wood–cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. *Compos. Sci. Technol. - Compos. SCI TECHNOL* 69, 1958–1961. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.04.017>

Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O., Lindström, T., 2007. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels. *Biomacromolecules* 8, 1934–1941. <https://doi.org/10.1021/bm061215p>

Park, S., Jin, F., Lee, J., 2004. Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil. *Macromol. Rapid Commun.* 25, 724–727. <https://doi.org/10.1002/marc.200300191>

Qi, Y., Weng, Z., Zhang, K., Wang, J., Zhang, S., Liu, C., Jian, X., 2020. Magnolol-based bio-epoxy resin with acceptable glass transition temperature, processability and flame retardancy. *Chem. Eng. J.* 387, 124115. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124115>

Saïd Azizi Samir, M.A., Alloin, F., Paillet, M., Dufresne, A., 2004. Tangling Effect in Fibrillated Cellulose Reinforced Nanocomposites. *Macromolecules* 37, 4313–4316. <https://doi.org/10.1021/ma035939u>

Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., 2010. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers* 2, 728–765. <https://doi.org/10.3390/polym2040728>

Siró, I., Plackett, D., 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* 17, 459–494. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>

Stemmelen, M., Lapinte, V., Habas, J.-P., Robin, J.-J., 2015. Plant oil-based epoxy resins from fatty diamines and epoxidized vegetable oil. *Eur. Polym. J.* 68, 536–545. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.062>

Technology Needs To Support Advanced Composites in the UK, n.d.

Tee, Z.Y., Yeap, S.P., Hassan, C.S., Kiew, P.L., 2022. Nano and non-nano fillers in enhancing mechanical properties of epoxy resins: a brief review. *Polym.-Plast. Technol. Mater.* 61, 709–725. <https://doi.org/10.1080/25740881.2021.2015778>

The recovery and reuse of thermosetting plastics - Camec [WWW Document], n.d. URL <https://www.camec.net/en/blog/the-recovery-and-reuse-of-thermosetting-plastics> (accessed 2.6.24).

TSAI, W.-T., 2006. Human Health Risk on Environmental Exposure to Bisphenol-A: A Review. *J. Environ. Sci. Health Part C* 24, 225–255. <https://doi.org/10.1080/10590500600936482>

Turbak, A.F., Snyder, F.W., Sandberg, K.R., 1983. Microfibrillated cellulose. US4374702A.

Vitale, A., Molina-Gutiérrez, S., Li, W.S.J., Caillol, S., Ladmiral, V., Lacroix-Desmazes, P., Dalle Vacche, S., 2022. Biobased Composites by Photoinduced Polymerization of Cardanol Methacrylate with Microfibrillated Cellulose. *Materials* 15, 339. <https://doi.org/10.3390/ma15010339>