

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Processi di fotopolimerizzazione per
l'ottenimento di un nanocomposito a base
cellulosica**



Relatore

prof. Roberta Maria Bongiovanni
dr. Sara Dalle Vacche

Candidato

Simone Lessone

Dicembre 2017

Indice

Introduzione	I
1. Generalità	1
1.1 Polimerizzazione radicalica.....	3
1.1.1 Stadio di inizio	3
1.1.2 Stadio di propagazione	3
1.1.3 Trasferimento di catena e terminazione	4
1.1.4 Equazioni cinetiche	5
1.2 Cinetica di fotopolimerizzazione	6
1.2.1 Il modello autocatalitico.....	10
1.3 Nozioni fondamentali sui polimeri ramificati	11
1.4 Comonomeri.....	14
1.5 Cellulosa nano-fibrillata (NFC) per superfici superamphiphobic	14
2. Parte Sperimentale.....	17
2.1 Materiali	17
2.2 Metodi	20
2.2.1 Preparazione delle formulazioni.....	24
2.2.2 Nanocomposito NFC + HBP.....	25
3. Risultati e discussione	29
3.1 Fotocalorimetria a scansione differenziale (foto-DSC)	29
3.1.1 Foto-DSC HBP.....	29
3.1.2 Foto-DSC - Aggiunta del comonomero siliconico.....	32
3.1.3 Foto-DSC - Aggiunta del comonomero fluorurato	36
3.2 Analisi fotoreologica	44
3.3 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in tempo reale.....	54
3.4 Nanocomposito NFC + HBP	57
3.4.1 Fogli di NFC.....	58
3.4.2 Aerogel a base NFC	61
Conclusioni.....	69
Bibliografia.....	71

Introduzione

La crescente consapevolezza dei problemi ambientali abbinata all'elevata domanda di fonti alternative alle classiche risorse fossili non rinnovabili, ha portato ad un'intensificazione della ricerca sui materiali rinnovabili derivanti da biomasse, come ad esempio la cellulosa.

L'utilizzo di materiali derivanti dalla cellulosa in ambito tecnologico si è consolidato nel corso del tempo, passando da un utilizzo quasi inconsapevole fino ad una piena conoscenza delle potenzialità del materiale. Sebbene questi materiali a base cellulosica offrano numerosi vantaggi, nell'utilizzo in applicazioni più avanzate come nanocompositi, proprietà come l'omogeneità e la durabilità della superficie devono essere migliorate. Uno dei modi per aumentare le prestazioni tecnologiche di questi materiali è l'utilizzo della cellulosa in forma "nano": la cellulosa nano-fibrillata (NFC), disponibile sul mercato dagli anni '80. La produzione di NFC consiste nella delaminazione delle fibre cellulosiche in omogeneizzatori operanti ad alta pressione; una volta delaminata, la nanocellulosa si presenta sotto forma di un gel trasparente ed altamente viscoso costituito da filamenti lunghi da 1 a 2 μm (dal diametro di circa 5-20 nm).

Tra le numerose possibili applicazioni, la nanocellulosa può essere utilizzata ad esempio come rinforzo in matrici polimeriche: nel campo dei "green composites" le fibre naturali sono spesso considerate dei validi componenti strutturali per il loro costo contenuto, la loro bassa densità ed ovviamente per la loro eco-compatibilità.

Questo lavoro di tesi riguarda lo sviluppo di un composito NFC-matrice polimerica con superficie oleo e idrorepellente, ovvero in grado di repellere rapidamente sia liquidi organici sia acqua e realizzare angoli di contatto statici per acqua e olio superiori a 150° e sliding angle inferiori a 10° (*superamphiphobic surface*) (Chu e Seeger, 2014). Queste caratteristiche portano a diversi effetti positivi quali carattere autopulente e proprietà antibatteriche ed aumentata resistenza ai fenomeni corrosivi.

L'attività di ricerca si è focalizzata sulla preparazione e caratterizzazione di una matrice polimerica fotopolimerizzabile formata da un polimero appartenente alla classe dei polimeri iper-ramificati (*hyperbranched polymers*) contenente gruppi acrilati. Questo poliestere acrilato è stato scelto per la sua elevata reattività, la sua bassa viscosità e per le buone proprietà meccaniche post-curing. I polimeri iper-ramificati sono caratterizzati dall'aver almeno un punto sulla catena principale dove una seconda catena monomerica si dirama dalla prima; in particolare, l'iper-ramificazione implica un grande numero di ramificazioni.

I gruppi acrilati presenti nella matrice polimerica consentono un'elevata velocità di *curing* anche a temperature prossime a quella ambiente: il sistema impiega all'incirca 20 secondi sotto l'azione dei raggi UV per raggiungere elevati valori di conversione.

Per assicurare un'adeguata energia superficiale, alla resina sono stati addizionati dei comonomeri di tipo fluorurato o silconico: questi durante il *curing* migrano verso la superficie abbassando la tensione superficiale del composto finale. Sono stati utilizzati due tipi di tensioattivi nelle formulazioni: uno silconico e uno fluorurato.

La rugosità superficiale, altra proprietà fondamentale per raggiungere la non bagnabilità, è invece ottenuta con l'utilizzo della cellulosa nano-fibrillata (NFC) come template per il composito. La NFC consente la preparazione di superfici altamente texturizzate grazie alla sua

struttura di tipo villosa. La natura intrinsecamente idrofilica e oleofila della cellulosa ha richiesto però ulteriori modifiche e sviluppi rispetto alla sua forma originaria.

Il processo di fotopolimerizzazione è stato studiato mediante misure fotocalorimetriche, fotoreologiche e di spettroscopia infrarossa, per valutare l'influenza sulla cinetica dell'intensità dell'irraggiamento e l'aggiunta dei comonomeri in diverse concentrazioni. Le diverse superfici preparate a base di NFC sono state caratterizzate tramite misurazione di angoli di contatto statici per acqua e olio di oliva e con analisi al microscopio elettronico a scansione per valutarne la morfologia.

Il lavoro è strutturato in quattro capitoli. Il primo capitolo presenta le generalità sui processi di fotopolimerizzazione e la loro cinetica, sui polimeri iper-ramificati e sui compositi a base cellulosa. Il secondo capitolo espone la parte sperimentale: materiali e metodi utilizzati per la caratterizzazione della resina e per la preparazione delle superfici. Il terzo capitolo raccoglie e discute i risultati ottenuti. Infine nelle conclusioni sono riassunti i principali risultati raggiunti.

1. Generalità

La possibilità di ottenere un processo di polimerizzazione economico, energeticamente efficiente e senza l'utilizzo di solventi, ha fatto della polimerizzazione foto-indotta una tecnologia ampiamente utilizzata ed in rapido sviluppo. La polimerizzazione indotta da luce può essere utilizzata per l'ottenimento di catene polimeriche lineari se i monomeri di partenza sono monofunzionali oppure per generare reticoli se i monomeri di partenza presentano polifunzionalità (UV curing). L'UV-curing è alla base di importanti processi commerciali che trovano applicazione su larga scala: rivestimenti, inchiostri, adesivi, ricostituenti dentali e più recentemente stereolitografia 3-D e memorizzazioni di tipo olografico (Andrzejewska, 2001a).

Tutti i processi precedentemente nominati richiedono l'assorbimento della luce da parte del sistema polimerizzante e la conseguente formazione di nuovi legami chimici: i componenti principali di questo sistema sono i monomeri e gli oligomeri fotoreticolanti ed il fotoiniziatore. La polimerizzazione può essere realizzata variando un ampio range di condizioni operative tra cui il tipo e il numero di gruppi reagenti, intensità di irradiazione, presenza di gas inibenti (ossigeno), tipo e concentrazione di fotoiniziatore.

Il fotoiniziatore assorbe la radiazione nell'intervallo UV-visibile dello spettro elettromagnetico (350-700 nm) e converte l'energia luminosa in energia chimica sotto forma di specie reattive intermedie come radicali e ioni reattivi, che danno l'avvio alla reazione di polimerizzazione. Questo processo può essere descritto come segue: il fotoiniziatore (PI), grazie alla radiazione, è portato ad uno stato elettronico eccitato (un elettrone viene promosso ad un orbitale ad energia maggiore) (PI^*) e durante la sua breve vita (generalmente minore di 10^{-6} secondi) viene trasformato in un intermedio reattivo (I^*). L'intermedio reagisce quindi con un monomero per dare origine ad un monomero radicale o ad uno ione. La reazione prosegue quindi con l'aggiunta successiva di altri monomeri. In base alla specie attiva generata dal fotoiniziatore è possibile distinguere due tipologie principali di polimerizzazione a catena:

- polimerizzazione radicalica
- polimerizzazione ionica: cationica o anionica.

Nella polimerizzazione cationica il meccanismo di crescita della catena implica un attacco elettrofilo del macrocatione al monomero, mentre il meccanismo anionico può essere rappresentato da un attacco nucleofilo al monomero da parte dell'anione propagante.

Il processo di polimerizzazione radicalica è il più utilizzato nei processi UV-curing a causa della sua maggior reattività, della migliore conoscenza dei meccanismi di reazione e perché è più economico: quasi tutti i monomeri con un doppio legame C=C sono in grado di polimerizzare tramite un meccanismo radicalico. La polimerizzazione cationica invece è più selettiva ed è limitata a monomeri elettron-donatori come ad esempio gruppi epossidi e vinil etere. Questa selettività è dovuta alle ristrette condizioni di stabilità delle specie ioniche propaganti. Inoltre, la velocità di curing per la polimerizzazione di tipo ionico è generalmente più bassa rispetto a quella dei sistemi *free-radical* (Hoyle, 1992). Uno svantaggio dei processi di polimerizzazione radicalici è quello di essere inibiti dalla presenza di ossigeno, motivo per cui si opera in atmosfera inerte durante la polimerizzazione (Ruiz *et al.*, 2004); inoltre i processi radicalici richiedono l'utilizzo di monomeri più tossici e irritanti oltre a generare prodotti con un forte effetto di restringimento (Sangermano *et al.*, 2004). Un'altra differenza tra i due sistemi è la reattività quando la fonte di illuminazione viene spenta: per i sistemi cationici la reazione prosegue anche in condizioni di oscurità (dark curing), mentre per i sistemi radicalici la reazione

avviene esclusivamente nelle zone illuminate (Decker e Moussa, 1990). La tabella 1.1 riassume le diverse proprietà dei due tipi di sistemi di polimerizzazione.

Tabella 1.1. Confronto tra sistemi radicalici e ionici.

	Radicalici	Ionica
Materiali	e.g. acrilati	e.g. epossidi
Inibizione Ossigeno	Sensibile	Non sensibile
Velocità di curing	Molto alta	Media
Shrinkage	Alto	Basso
Gel point	1-30%	30-70%
Tossicità/irritazione monomeri	Alta	Bassa

La classificazione dei fotoiniziatori si basa sul tipo di sistema di polimerizzazione (radicalico, anionico, cationico) che generano. Esistono inoltre alcuni composti in grado di inizializzare reazioni di polimerizzazione sia per via radicalica che per via ionica ad esempio sali di solfonio o di iodonio.

I sistemi fotoiniziatori di tipo radicalico si distinguono per il meccanismo principale che contraddistingue la loro attivazione:

- fotoframmentazione: si generano coppie di radicali tramite un efficiente processo di α -scissione (reazione Norrish tipo I); questa classe include composti aromatici con gruppi carbonilici che subiscono una scissione omolitica del legame C-C dopo esposizione a radiazione UV (fig. 1.1). Il radicale benzile è la specie di maggior rilevanza in termini di iniziazione mentre l'altro radicale generato dalla scissione contribuisce solo in alcuni casi allo stadio di inizio della reazione. I fotoiniziatori più efficienti appartenenti a questa classe sono derivati di eteri benzilici, idrossialchilfenoni, α -amminochetoni;

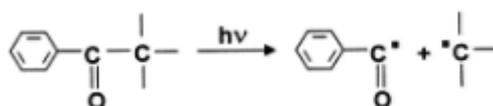


Figura 1.1: Generazione di radicali tramite fotoiniziatori del tipo Norrish I.

- estrazione di idrogeno da molecole donatrici (reazione Norrish tipo II) (fig1.2): questa classe in genere conta due componenti, tipicamente un chetone aromatico in aggiunta ad un precursore radicalico contenente un legame covalente debole. L'esempio più rappresentativo è il benzofenone.

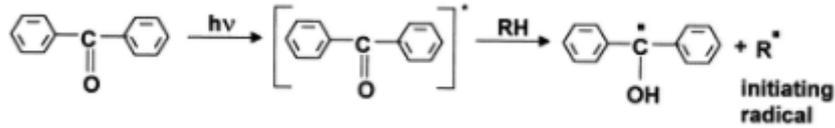


Figura 1.2: generazione di radicali tramite fotoiniziatori del tipo Norrish II.

Con i sistemi del tipo Norrish II la fase di inizio della polimerizzazione avviene tramite il radicale formatosi dalla specie donatrice di idrogeno, mentre l'altro radicale chetile, inattivo, scompare tramite reazioni di accoppiamento. Ammine, eteri e alcoli sono utilizzati come specie donatrici di idrogeno per questi sistemi fotoiniziatori (Andrzejewska, 2001a). Ci sono inoltre sistemi che non possono essere classificati in nessuna delle due categorie precedentemente descritte in quanto agiscono tramite trasferimento elettronico inter o intramolecolare (Linden *et al.*, 1999).

1.1 Polimerizzazione radicalica

Le fasi del processo di fotopolimerizzazione radicalica comprendono tre step principali:

- stadio di inizio
- stadio di propagazione
- trasferimento di catena e terminazione

Le tre fasi verranno descritte nelle successive sottosezioni, con riferimento ad un monomero monofunzionale.

1.1.1 Stadio di inizio

Lo step iniziale di una fotopolimerizzazione radicalica è costituito da due reazioni. La prima è la produzione di radicali liberi generati dalla dissociazione del fotoiniziatore per l'effetto della radiazione UV (equazione 1.1). La seconda parte dello stadio di inizio consiste nell'aggiunta del radicale generato al primo monomero, per la generazione del radicale iniziatore della catena (equazione 1.2).



k_d e k_i rappresentano le costanti di velocità rispettivamente per la reazione di dissociazione e per la reazione di generazione del radicale iniziatore.

La velocità complessiva dello stato di iniziazione per via fotochimica è data dall'equazione 1.3:

$$R_i = 2\phi I_a \quad (1.3)$$

dove I_a è l'intensità della luce assorbita in moli di fotoni per litro-secondo e ϕ è definita come la resa quantica per l'iniziazione. Il fattore 2 è riferito al fatto che durante la fotolisi vengono generati due radicali per molecola sottoposta a radiazione.

1.1.2 Stadio di propagazione

Il secondo stadio della polimerizzazione radicalica è quello di propagazione: consiste nella crescita a partire da $M_1 \cdot$ di una catena polimerica composta da centinaia (e a volte anche migliaia) di molecole monomeriche secondo lo schema mostrato in figura 1.3:

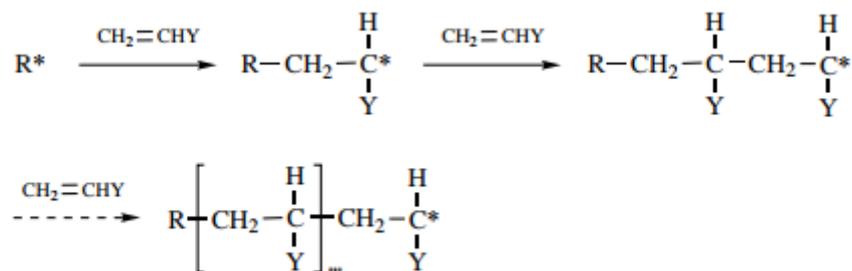
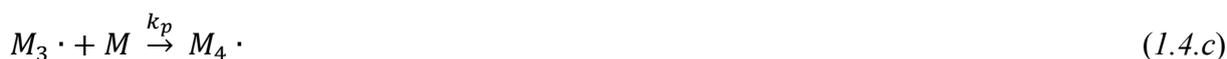


Figura 1.3: Stadio di propagazione.

Ogni successiva addizione crea un radicale della stessa tipologia di quello di partenza, tranne per il fatto che è più grande di un'unità monomerica. Lo schema di addizione può essere rappresentato dalla seguente serie di equazioni:



etc., etc.

o in termini più generali



dove k_p è la costante di velocità della reazione di propagazione. I valori di k_p per la maggior parte dei monomeri sono molto elevati ($10^2 - 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) se paragonati a quelli che si hanno ad esempio per un tipo di polimerizzazione a step e non a catena (Odian, 2004).

1.1.3 Trasferimento di catena e terminazione

Ad un certo punto, la catena polimerica propagante smette di crescere e si arresta il processo di propagazione. La terminazione con la scomparsa dei centri radicalici avviene per reazione bimolecolare tra i radicali: due radicali reagiscono l'uno con l'altro per accoppiamento (Fig.1.4) o più raramente per disproporzionamento, in cui si ha la formazione di due molecole polimeriche una satura ed una insatura (Fig.1.5).

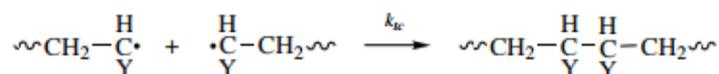


Figura 1.4: terminazione per accoppiamento

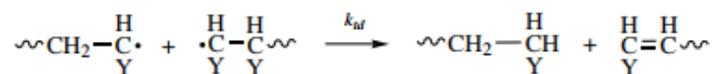
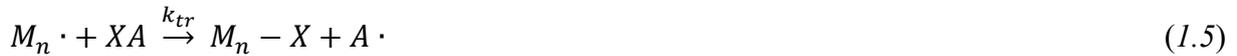


Figura 1.5: terminazione per disproporzionamento

In molti sistemi polimerizzanti, il peso molecolare del prodotto è più basso di quello predetto sulla base delle osservazioni teoriche sulla terminazione per accoppiamento o per disproporzionamento. Ciò è dovuto alla prematura terminazione della catena in crescita causata dal trasferimento di atomi o di altre specie presenti nel sistema, verso il polimero crescente. La presenza di residui monomerici, di iniziatori o di solventi può causare questo fenomeno. Queste reazioni di sbilanciamento dei radicali sono delle vere e proprie reazioni di terminazione della catena e possono essere scritte come (eq. 1.5)



dove XA può essere, come già detto, un monomero, un iniziatore o un'altra sostanza e X rappresenta l'atomo (o la specie) che viene trasferita.

In generale il trasferimento di catena è una reazione "chain-breaking": il suo effetto è una diminuzione delle dimensioni della catena polimerica propagante. L'effetto del trasferimento di catena sulla velocità di polimerizzazione è evidente se la velocità di re-iniziazione è paragonabile con quella del radicale propagante originale (O'dian, 2004).

1.1.4 Equazioni cinetiche

Le equazioni precedentemente descritte costituiscono il meccanismo di una fotopolimerizzazione del tipo radicalico a catena per un monomero monofunzionale. Il meccanismo a catena del processo risiede nello step di propagazione nel quale un elevato numero di molecole monomeriche sono assimilate in una struttura polimerica a partire dal radicale iniziatore prodotto nello stadio iniziale. Per ricavare un'espressione cinetica della velocità di fotopolimerizzazione si assume che le costanti di velocità degli step di propagazione e terminazione (k_p e k_t) siano indipendenti dalla dimensione del radicale generato.

La velocità di polimerizzazione, ovvero la velocità della diminuzione della concentrazione dei monomeri è data dall'equazione 1.6:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (1.6)$$

dove R_i e R_p sono le velocità di iniziazione e propagazione rispettivamente.

In realtà il numero di molecole reagenti nella fase iniziale del processo è di gran lunga inferiore al numero di molecole coinvolte nello step di propagazione, quindi l'equazione 1.6 può essere semplificata trascurando la velocità R_i .

La velocità di propagazione (e quindi la velocità di polimerizzazione) è la somma dei singoli step di addizione monomerica e dal momento che le costanti di velocità per tutti questi step sono le stesse, si può esprimere la velocità di polimerizzazione con l'equazione 1.7:

$$R_p = k_p [M \cdot] [M] \quad (1.7)$$

con con $[M \cdot]$ concentrazione totale dei radicali presenti nel sistema e $[M]$ concentrazione del monomero iniziale. Questa equazione può ancora essere modificata assumendo l'ipotesi di stazionarietà per il sistema per semplificare il termine $[M \cdot]$, difficilmente valutabile. Lo stato di stazionarietà è espresso dall'uguaglianza delle velocità di iniziazione e terminazione del processo (eq. 1.8).

$$R_i = R_t = 2k_t [M \cdot]^2 \quad (1.8)$$

L'equazione precedente rappresenta la velocità di terminazione, non tenendo presente la modalità con la quale essa avviene: accoppiamento o disproporzionamento seguono la stessa espressione cinetica. Il fattore 2 è una convenzione generalmente utilizzata per tenere presente la scomparsa di coppie di radicali. Esprimendo $[M \cdot]$ dalla 1.8 si ha:

$$[M \cdot] = \left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.9)$$

e sostituendo l'espressione 1.9 nella 1.7 si ha:

$$R_p = k_p \left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [M] \quad (1.10)$$

che esprime la velocità di polimerizzazione.

Infine, combinando l'equazione 1.3 con la 1.10 si ottiene la velocità complessiva della reazione di fotopolimerizzazione:

$$R_p = k_p \left(\frac{\varphi I_a}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} [M] \quad (1.11)$$

Nell'espressione precedente, I_a rappresenta l'intensità assorbita dal sistema e può essere esplicitata tramite la legge di Lambert-Beer nella forma:

$$I'_a = I_0 - I_0 e^{-\alpha[A]D} \quad (1.12)$$

dove I_0 è la radiazione incidente sulla superficie esterna del sistema reagente e I'_a è l'intensità di luce assorbita da un piano posto a profondità D rispetto alla superficie esterna. I'_a non è numericamente uguale a I_a presente nell'equazione 1.10: infatti I_a rappresenta l'intensità volumetrica mentre I_0 e I'_a rappresentano intensità per unità di superficie. $[A]$ è la concentrazione molare di fotoiniziatore mentre α è il coefficiente di assorbimento del fotoiniziatore A e varia con la temperatura e la lunghezza d'onda. Quindi I_a e la velocità di polimerizzazione R_p risultano essere dipendenti dalla profondità di penetrazione D della radiazione nel sistema reagente (Terrones e Pearlstein, 2001). Differenziando I'_a rispetto a D è possibile ottenere la variazione di I_a al variare della profondità di penetrazione della radiazione:

$$I_a = \frac{dI'_a}{dD} = \alpha[A]I_0 e^{-\alpha[A]D} \quad (1.13)$$

Infine, sostituendo la 1.13 nella 1.11 si ottiene la relazione tra velocità di polimerizzazione in funzione della profondità di penetrazione della radiazione (D):

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{\varphi \alpha [A] I_0 e^{-\alpha[A]D}}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

Dove R_p rappresenta la velocità di polimerizzazione "locale", ovvero la velocità in un piano posto a distanza D dalla superficie esterna del sistema di reazione.

1.2 Cinetica di fotopolimerizzazione

La cinetica del processo di polimerizzazione è resa più complessa da diversi fenomeni. Un fenomeno che caratterizza le fotopolimerizzazioni a catena radicaliche è la presenza di una *autoaccelerazione* nella velocità di polimerizzazione al procedere della reazione (North, 1974). Normalmente ci si potrebbe aspettare che la velocità di reazione decresca con il passare del tempo a causa della diminuzione della concentrazione di monomeri reagenti e di iniziatore, ma

in molte reazioni si è osservato un comportamento esattamente opposto. Questo fenomeno è noto come “gel-effect”; altri nomi utilizzati in letteratura per questo fenomeno sono *Trommsdorff effect* e *Norrish-Smith effect*. Il gel-effect inoltre è definibile solamente nel caso in cui la polimerizzazione venga condotta in condizioni isoterme (Odian, 2004).

Per la descrizione completa della cinetica di polimerizzazione, possono essere distinti tre stadi principali (fig.1.6) in un grafico riportante in ascissa la conversione percentuale (o il tempo) e in ordinata il rapporto tra la velocità di propagazione R_p e il prodotto tra le concentrazioni di monomero e iniziatore.

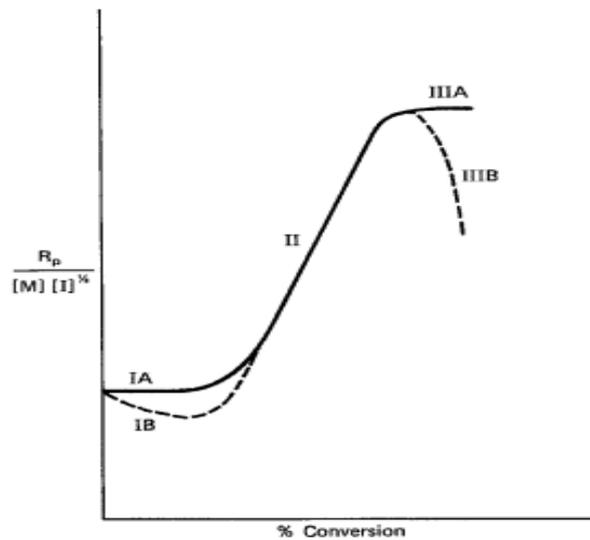


Figura 1.6: effetto della conversione sulla velocità di polimerizzazione. (Figura tratta da Odian, 2004)

Lo stadio I è contraddistinto da una velocità di reazione costante (IA) o al più leggermente decrescente (IB). Lo stadio II è rappresentativo della regione di autoaccelerazione caratterizzata dalla presenza del gel-effect. Lo stadio III invece presenta andamento costante della velocità (IIIA) o un brusco decremento (IIIB).

Per meglio comprendere il significato di questi tre stadi è necessario identificare lo step di terminazione come una reazione *diffusion-controlled*, descritta da questo processo a 3 stadi (Mahabadi and O’Driscoll, 1977):

1. diffusione traslazionale di due radicali propaganti, ovvero movimento delle intere molecole radicaliche fino a quando non vengono in prossimità l’una dell’altra;
2. diffusione segmentale delle catene, che porta ad un riarrangiamento delle catene in modo tale da portare i due radicali vicini tra di loro e farli reagire: si ha un movimento relativo di segmenti di un polimero rispetto ad altri segmenti;
3. reazione chimica di due estremità radicaliche.

Il comportamento dello stadio IA corrisponde alla situazione in cui un incremento nella diffusione segmentale è apparentemente equilibrato da una diminuzione nella diffusione traslazionale, cioè la velocità di reazione rimane costante. Nel caso in cui la diminuzione in diffusione traslazionale sia inferiore all’incremento in termini di diffusione segmentale allora si ha una decelerazione (stadio IB, meno frequente). Quando la diffusione traslazionale decresce più rapidamente rispetto all’incremento in diffusione segmentale, si osserva autoaccelerazione

(*gel-effect*, stadio II): si ha un incremento in viscosità e in lunghezza della catena polimerica. Per conversioni molto alte la velocità inizia a stabilizzarsi (stadio IIIA) o decresce bruscamente (IIIB): lo stadio IIIB che è quello che si verifica più comunemente, è correlabile ad un effetto di vetrificazione, più o meno pronunciato in base alla temperatura di reazione. La temperatura di transizione vetrosa di una miscela polimerizzante aumenta con la conversione dei monomeri a polimero. La reazione può fermarsi prima di raggiungere completa conversione se il sistema di reazione si trova in uno stato nel quale la temperatura di transizione vetrosa supera la temperatura di reazione (Friis and Hamielec, 1976).

Quando si considerano monomeri polifunzionali, la generazione di polimeri altamente reticolati durante i processi di fotopolimerizzazione, fa sorgere delle complessità aggiuntive nello studio cinetico della reazione: si osserva nello stadio di terminazione che molti radicali cessano la propagazione perché intrappolati nelle regioni già reticolate. Questi radicali restano isolati dai doppi legami ancora non reagiti e vanno incontro a terminazione, nel senso che non sono più in grado di reagire secondo le proprie potenzialità in tempi relativamente brevi. Possono persistere nel polimero in queste condizioni per molto tempo. Durante queste polimerizzazioni avvengono una serie di reazioni parallele che vanno a complicarne il comportamento e quindi il loro studio cinetico. Un esempio che riguarda le reazioni di polimerizzazione radicaliche è l'inibizione da ossigeno, il quale reagisce rapidamente con le specie radicaliche propaganti per dare radicali perossidici, abbastanza inerti verso la reazione di propagazione. Inoltre, fenomeni di trasferimento di catena intervengono molto spesso ad esempio nelle reazioni che coinvolgono polimeri acrilati.

In aggiunta alle complessità cinetiche che sorgono durante queste reazioni, si possono presentare inoltre delle variazioni spaziali della densità del reticolo dovute a concentrazioni rilevanti di altre specie. Queste eterogeneità portano a networks polimerici con differenti proprietà in diverse regioni dello stesso reticolo ad esempio temperature di transizione vetrosa molto alte, con conseguenti problemi strutturali.

Il crosslinking è contraddistinto dalla presenza di un fenomeno di gelificazione che avviene ad un determinato momento durante la polimerizzazione. Definito il punto di gelificazione, detto gel-point, si può osservare la formazione di una frazione di polimero insolubile: il gel point è definito come il momento al quale il sistema perde fluidità e corrisponde fisicamente alla formazione di un reticolo infinito nel quale le molecole di polimero sono collegate le une con le altre a formare specie macromolecolari. Il gel, è quindi considerato come un'unica molecola. La porzione non gelificata rimane solubile nel solvente ed è definita come *sol*. Questo fenomeno comporta un drastico cambiamento nelle proprietà fisiche: la miscela di reazione è trasformata in un polimero di "infinita" viscosità (Bowman e Kloxin, 2008). Dal punto di vista reologico della reazione la gelificazione può essere così descritta: il miscuglio iniziale è in generale un fluido Newtoniano (a bassa viscosità) costituito da molecole di piccola dimensione (monomeri o oligomeri). Col procedere della reazione si forma il reticolo e il liquido si trasforma in solido, in particolare alla fine della reazione si è in presenza di un solido viscoelastico. Nella transizione tra uno stato e l'altro si ha un materiale che presenta le proprietà di un solido e di un liquido: il gel, corrispondente alla formazione di un reticolo tridimensionale. Il tempo di gelificazione può essere individuato in differenti modi in base al tipo di analisi effettuata: per la fotocalorimetria (foto-DSC) si individua il gel point con la conversione corrispondente al massimo della velocità di reazione. La conversione corrispondente al gel-point è compresa in un intervallo specifico in funzione della specie reagente: per esempio per una resina epossidica il tasso di conversione alla gelificazione è circa il 70%. Ciò significa che il reticolo è già tridimensionale ma la reazione non è ancora finita e restano ancora degli anelli epossidici da far reagire. Per sistemi acrilati la conversione è compresa in genere tra l'1% e il 30%.

Effettuando un'analisi fotoreologica è possibile utilizzare due criteri per la misura del tempo di gel:

- quando $\tan \delta = 1$, ovvero quando lo *storage modulus* (G') e il *loss modulus* (G'') hanno lo stesso valore;
- il punto al quale l'angolo di fase risulta indipendente dalla frequenza (Winter, 1987).

Il primo metodo corrisponde al momento in cui la parte elastica del modulo prevale su quella viscosa ed è il metodo raccomandato dall'ASTM. Il secondo metodo, permette di individuare il tempo di gel in maniera più rigorosa: si effettua la misura a tre frequenze differenti e si prende il punto di intersezione di $\tan \delta$ per le tre frequenze, in funzione del tempo. La rigidità del metodo ha una motivazione reologica: al punto di gel la resina ha un comportamento del tipo a legge di potenza e quindi G' e G'' sono delle rette su un diagramma doppio logaritmico in funzione del tempo (fig. 1.7). Tuttavia il metodo proposto da Winter è più complesso e in questo lavoro si è scelto di utilizzare il primo metodo, più "ingegneristico".

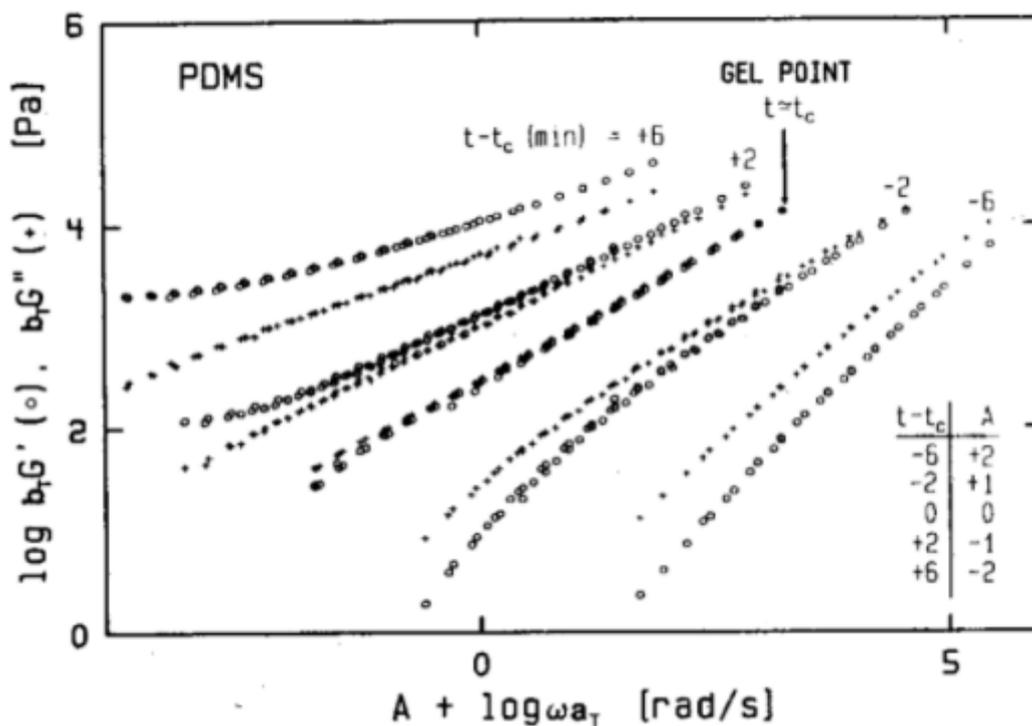


Figura 1.7: Modulo elastico e modulo di dissipazione per dei campioni di polidimetilsilossano (PDMS). Il tempo $t=t_c$ è l'istante corrispondente al gel-point. (Figura tratta da Winter, 1987).

Un altro fenomeno importante da considerare nelle reazioni di fotopolimerizzazione è la transizione vetrosa, corrispondente alla situazione fisica per cui il materiale forma un reticolo amorfo. Prima della reazione la resina si presenta liquida a temperatura ambiente e possiede una temperatura di transizione vetrosa T_g (chiamata T_{g0}). Con l'avanzare della reazione la T_g aumenta e quando tutto il materiale è reticolato, la temperatura di transizione vetrosa è massima ($T_{g\infty}$). Quindi nel corso di una prova di reticolazione isoterma, con il crescere di T_g con la conversione, arriva un momento in cui la temperatura di transizione vetrosa eguaglia la temperatura di reazione: in questo punto è individuato il tempo di vetrificazione. Questo fenomeno è spesso difficile da identificare: ad esempio nella fotoreologia la vetrificazione è identificata con un picco nell'andamento di $\tan \delta$ successivo al decadimento con il quale viene identificato il gel-point (Hofmann e Glasser, 1990); nella fotocalorimetria (foto-DSC) si utilizza

come riferimento per la vetrificazione il punto in cui la curva velocità di conversione in funzione della conversione) inizia a cambiare pendenza durante la diminuzione della velocità di conversione (figura 1.8).

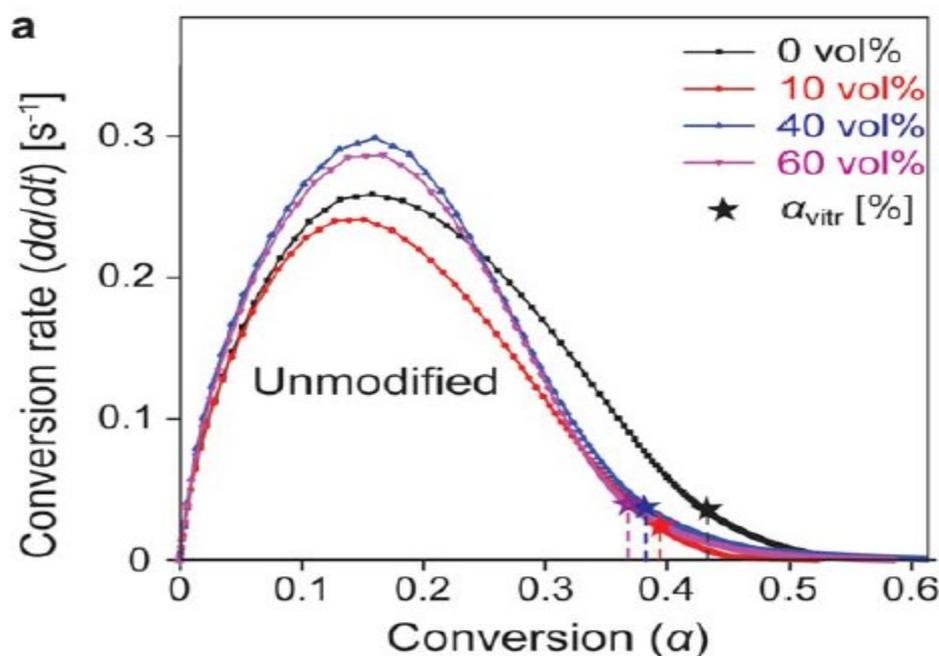


Figura 1.8: identificazione del punto di vetrificazione per prove foto-DSC (punti contrassegnati con la stella) (figura presa da Galland *et al.*, 2014).

1.2.1 Il modello autocatalitico

Per definire i risultati ottenuti dallo studio di un materiale in maniera coerente con la cinetica di fotopolimerizzazione precedentemente descritta, è necessario l'utilizzo di un modello cinetico che descriva correttamente la reazione. I modelli cinetici possono essere sia di tipo fenomenologico che meccanicistico, ma data la complicata natura dei processi di fotoreticolazione, si preferisce utilizzare i primi nella descrizione di questi sistemi (Lecamp *et al.*, 1999)

Il modello più utilizzato è il *modello autocatalitico* descritto per la prima volta da Kamal per il curing termico dei poliesteri (Kamal, 1974). Sebbene la fotopolimerizzazione di monomeri o oligomeri acrilati non sia una reazione di tipo autocatalitico ma autoaccelerata, la forma della curva che esprime la velocità di conversione in funzione della conversione è la medesima.

L'equazione 1.15 descrive questo modello fenomenologico:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \left(\frac{\alpha}{\alpha_{vitr}}\right)^m \cdot \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_{vitr}}\right)^n \quad (1.15)$$

Il termine a primo membro rappresenta la velocità di conversione mentre gli altri parametri assumono il seguente significato.

Il parametro k è la costante di velocità della reazione, funzione della temperatura secondo una legge simile all'equazione di Arrhenius e funzione dell'intensità UV incidente secondo la seguente equazione:

$$k = k_0 I^\beta \quad (1.16)$$

Il valore dell'esponente β è determinato dal tipo di meccanismo di terminazione:

- $\beta = 1$ terminazione del primo ordine (o pseudo prim'ordine), ovvero intrappolamento del radicale nel network polimerico in formazione, oppure ricombinazione con ossigeno;
- $\beta = 0.5$ terminazione con meccanismo del secondo ordine, ovvero reazione tra due radicali polimerici;
- $0.5 < \beta < 1$ terminazione con meccanismi del primo ordine e secondo ordine in parallelo;
- $\beta < 0.5$ terminazione con radicale primario, ovvero reazione tra un radicale iniziatore con un radicale polimerico.

I parametri α e α_{vitr} sono rispettivamente la conversione relativa raggiunta dal sistema e la conversione relativa del sistema all'inizio della vetrificazione. Il parametro m è l'esponente autocatalitico, legato al fenomeno dell'autoaccelerazione ovvero all'immobilizzazione delle catene polimeriche nel reticolo in formazione a causa dell'incremento della viscosità del sistema. Questo fenomeno ostacola la ricombinazione dei radicali polimerici, causando quindi una diminuzione della velocità di terminazione. Il parametro n rappresenta l'ordine di reazione e la somma dei due esponenti $m+n$ è l'ordine totale di reazione. Nella seguente figura 1.9 è riportato un confronto tra la curva ottenuta sperimentalmente e quella del modello autocatalitico per un sistema dimetacrilato.

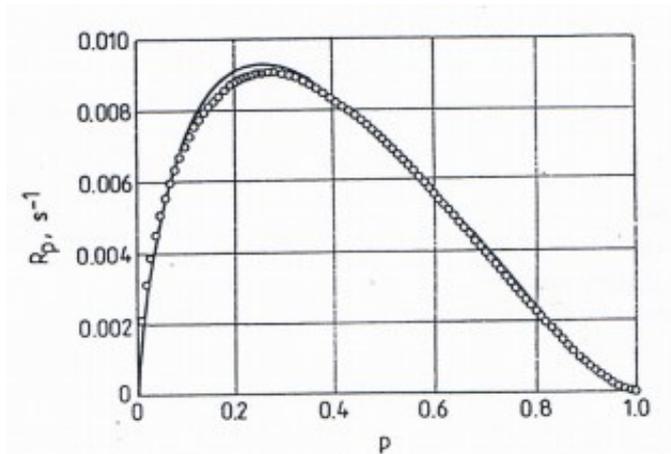


Figura 1.9: velocità di polimerizzazione R_p versus conversione relativa (p) per un dimetacrilato. La linea continua è la curva sperimentale, i cerchi rappresentano il *fitting* ottenuto con il modello autocatalitico. (Figura presa da Andrzejewska, 2001 a).

1.3 Nozioni fondamentali sui polimeri ramificati

La forma delle molecole organiche è uno dei più importanti fattori determinanti le loro proprietà: oltre alle classiche macromolecole lineari, negli ultimi decenni è stata introdotta una nuova classe di composti dette “molecole dendritiche”, che include molecole di forma sferica e globulare. Le macromolecole dendritiche sono classificate in dendroni, dendrimeri e hyperbranched polymers (HBP). Una prima distinzione tra queste tre tipologie può essere fatta in base al metodo di sintesi: dendroni e dendrimeri sono preparati tramite reazioni multi-step

(fig. 1.10) e richiedono complessi processi di isolamento e purificazione. Al contrario, i polimeri iper-ramificati sono preparati tramite un'auto-polimerizzazione *one-step* di monomeri multifunzionalizzati del tipo AB_x (Bosman *et al.*,1999). Una tipica struttura di un dendrimero preparato a partire da un monomero del tipo AB_2 è mostrata in figura 1.11.

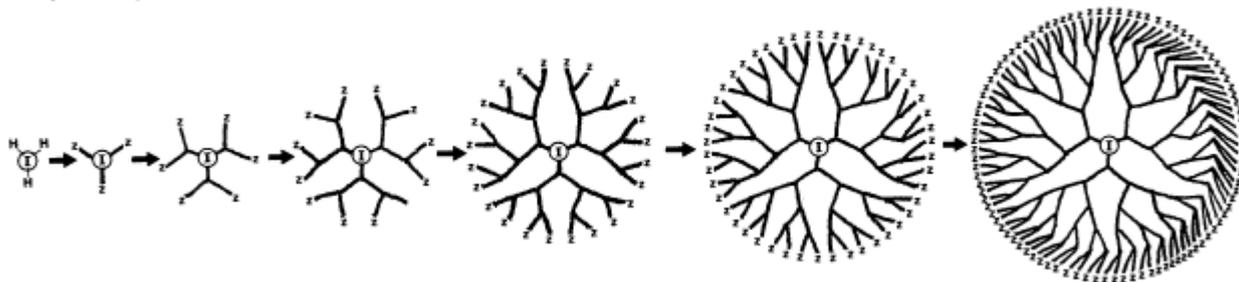


Figura 1.10: step nella sintesi di un dendrimero. Figura presa da Hawker *et al.*, 1999.

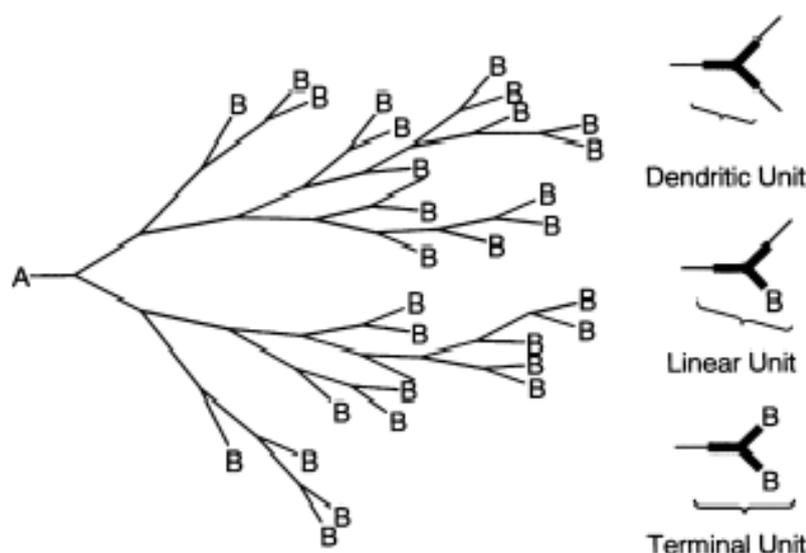


Figura 1.11: architettura di un HBP a partire da monomeri del tipo AB_2 . Figura presa da Mitsutoshi e Masa-aki, 2001.

Come mostrato nelle figure in alto ci sono tre tipi di unità che si ripetono: dendritiche, lineari e terminali, dipendentemente dal numero di gruppi funzionali B non reagiti.

I dendrimeri presentano una simmetria strutturale e secondo l'equazione 1.17, proposta da Fréchet nel 1991 (Hawker *et al.*,1999) il grado di ramificazione (DB) è uguale ad uno:

$$DB = \frac{D+T}{D+T+L} \quad (1.17)$$

Dove D è il numero di unità dendritiche, T è il numero di unità terminali, L è il numero di unità lineari. Il grado di ramificazione può essere utilizzato per comparare le strutture di dendrimeri e dendroni con i corrispondenti polimeri iper-ramificati.

Secondo Frey (Hölter e Frey, 1997) la definizione di DB basata sulla direzione di crescita, è descritta dall'equazione 1.18:

$$DB = \frac{2D}{2D+L} = \frac{D+T-N}{D+T+L-N} \quad (1.18)$$

dove N è il numero di molecole. Invece la struttura di un polimero iper-ramificato (HBP) non è perfettamente ramificata e può essere descritta come un ibrido tra un polimero lineare ed un dendrimero (Fig.1.12). I gruppi funzionali A e B sono scelti in modo tale da garantire una reattività reciproca e generare legami covalenti. La reazione è più veloce di quella di sintesi dei dendrimeri ma il grado di ramificazione è minore di uno. La maggior parte degli HBP descritti in letteratura ha un DB di circa 0.5 (Hawker *et al.*, 1994): ciò è dovuto al fatto che alcuni tra i gruppi A non reagiscono e quindi portano all'incorporazione di unità lineari in strutture globulari. Se la direzione di propagazione procede simmetricamente e DB è pari ad uno, la struttura dei polimeri iper ramificati è la stessa di quella del corrispondente dendrone (Mitsutoshi e Masa-aki, 2001).

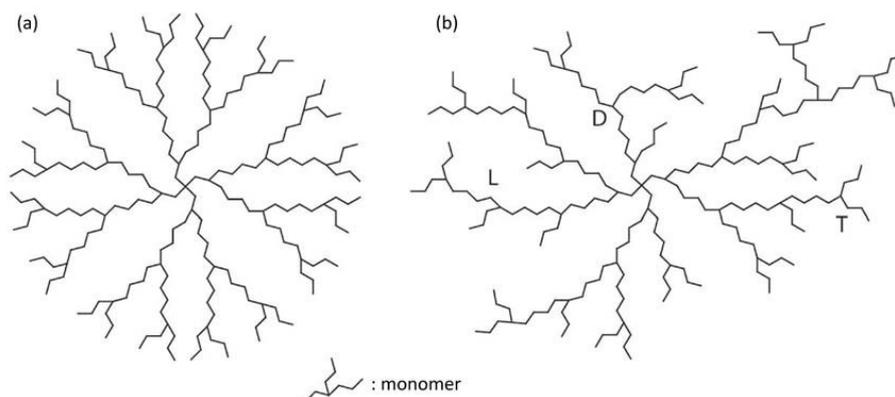


Figura 1.12: (a) Dendrimero; (b) Polimero iper-ramificato. L=Linear, T=Terminal, D=Dendritic.

Tra le proprietà generali delle macromolecole dendritiche e degli HBP, una delle più importanti è la viscosità delle soluzioni, generalmente più bassa rispetto a quelle dei tradizionali polimeri lineari (Frechet, 1994). Questo porta ad un minor “aggrovigliamento” delle macromolecole, a causa della loro struttura sferica/globulare. La relazione tra il peso molecolare e la viscosità intrinseca è mostrata in figura 1.13: i polimeri iper-ramificati così come i dendrimeri, presentano una bassa viscosità ad alti pesi molecolari. Questa proprietà, unitamente alla sintesi “one step self-polymerization” fa degli HBP una buona alternativa all’utilizzo di dendrimeri o polimeri lineari.

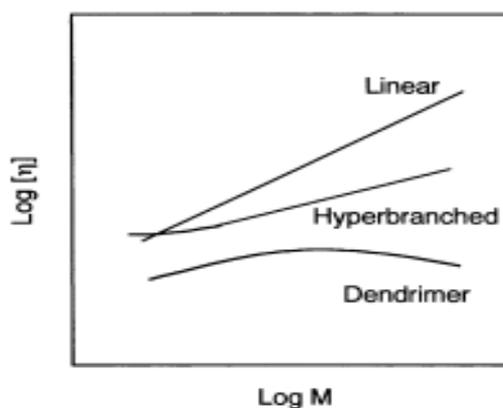


Figura 1.13: viscosità intrinseca delle diverse classi di polimeri al variare del peso molecolare.

1.4 Comonomeri

Per ottenere una superficie in grado di essere repellente sia all'acqua sia a composti organici contemporaneamente (*superamphiphobicity*) è necessario combinare una struttura texturizzata ad una bassa energia superficiale (Chu and Seeger, 2014). La seconda condizione può essere ottenuta andando a modificare chimicamente le proprietà superficiali del polimero iper-ramificato precedentemente descritto mantenendo immutate le sue proprietà di bulk. Un comonomero presentante gruppi reattivi e con una bassa energia superficiale può essere aggiunto in miscela all'HBP (e al fotoiniziatore) in modo da ottenere l'effetto desiderato: quando questa tipologia di composti è addizionata nell'oligomero di partenza avviene una segregazione di fase, con il comonomero che si concentra sulla superficie del copolimero ottenuto (Cook e Allan Guyman, 2014). La figura 1.14 schematizza questo fenomeno. Numerosi parametri controllano questo fenomeno di segregazione, come la concentrazione del comonomero, il suo peso molecolare, ed il tipo di substrato sul quale è utilizzato (Ameduri *et al.*, 2001). In particolare il peso molecolare influenza la diffusione del comonomero attraverso il substrato e quindi la cinetica di migrazione. I comonomeri più utilizzati sono di tipo fluorurato: queste sostanze possono ridurre la tensione superficiale dell'acqua in maniera più consistente rispetto all'effetto ottenuto con l'utilizzo di tensioattivi con catena idrocarburica. Questo effetto è dovuto alla natura lipofobica della catena fluorocarburica: non è soggetta alle forze di dispersione di London a causa dell'elevata elettronegatività degli atomi di fluoro, che riduce la polarizzabilità della superficie molecolare (Salager, 2002). Inoltre, il legame fluoro-carbonio è molto stabile e questo rende i composti fluorurati persistenti e difficilmente smaltibili nell'ambiente di utilizzo: questa caratteristica fa sì che queste sostanze siano inappropriate per alcune applicazioni quali ad esempio il *food packaging*. A conseguenza di ciò, nuove classi di tensioattivi sono state studiate, un esempio sono i tensioattivi siliconici (Cheng *et al.*, 2012)

In questo lavoro è stata studiata l'integrazione di due differenti tipi di comonomeri nella matrice polimerica (HBP): un composto siliconico ed uno fluorurato. Le variazioni sulla cinetica di reazione del polimero iper-ramificato sono state analizzate a due diverse concentrazioni dei co-leganti.

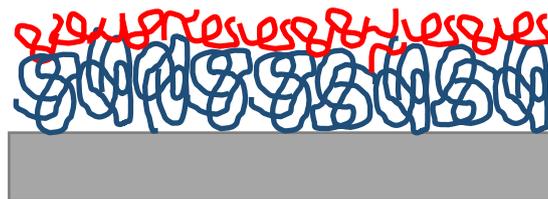


Figura 1.14: segregazione di fase nel polimero: substrato in blu, comonomero in rosso.

1.5 Cellulosa nano-fibrillata (NFC) per superfici superamphiphobic

La cellulosa nano-fibrillata (NFC) è stata largamente studiata ed utilizzata in differenti settori come l'elettronica, la biomedica oppure semplicemente come materiale da rinforzo. Tra i vantaggi nell'utilizzo di questo materiale vi sono sicuramente l'abbondanza in natura delle materie prime da cui si può ottenere, la sostenibilità ambientale ed il basso costo (Czaja *et al.*, 2007). Tuttavia, l'idrofilicità e l'oleofilicità caratteristici del materiale ne hanno ostacolato lo sviluppo per una serie di applicazioni: il raggiungimento di una condizione superficiale di non bagnabilità (*superamphiphobicity*) potrebbe aprire le porte all'utilizzo della cellulosa come materiale per dispositivi medicali monouso, dispositivi microfluidici paper-based oppure come materiale auto-pulente per il *food packaging* (Li *et al.*, 2013).

L'utilizzo della NFC per l'ottenimento di una superficie *superamphiphobic* prevede due principali modalità di trasformazione a partire dalla forma originale: *paper-like* (Galland *et al.*, 2014), ovvero formazione di strati sottili, oppure utilizzo in forma di aerogel, dopo processo di liofilizzazione (Sehaqui *et al.*, 2011). Entrambe le forme, ma in particolare per la NFC in forma aerogel, consentono di sfruttare la struttura fibrosa della NFC per l'ottenimento di una superficie altamente texturizzata.

Nella sintesi del nanocomposito presentato in questo lavoro sono state utilizzate entrambe le morfologie. La struttura altamente fibrosa della cellulosa consente la preparazione di superfici texturizzate: questa caratteristica, unita all'azione dei co-leganti a bassa energia superficiale, è di fondamentale importanza per la preparazione di superfici *superamphiphobic*. Tuttavia, la struttura idrofila intrinseca della cellulosa, rende difficile la buona dispersione delle fibre all'interno di un mezzo di natura idrofobica. Una possibile soluzione è rappresentata dalla possibilità di ricoprire le fibre idrofiliche con uno strato idrofobico (ad esempio utilizzando un comonomero fotosensibile). Un'altra alternativa prevede la modifica strutturale delle fibre a livello chimico con tensioattivi fluorurati, in grado di ridurre la tensione superficiale della struttura cellulosa più resina. Un problema riscontrato nell'utilizzo di questi processi di modifica è il mantenimento della fine struttura caratterizzante la NFC (Zhang *et al.*, 2015).

2. Parte Sperimentale

2.1 Materiali

Il poliestere acrilato iper-ramificato (HBP) utilizzato in questo lavoro (CN2305, Sartomer) è stato selezionato in base alle sue performance, coincidenti con le caratteristiche richieste per l'applicazione finale: alta reattività, alta resistenza meccanica al graffio e piccolo restringimento dopo il curing. La sua viscosità è di 0.33 Pa*s a 25°C e presenta un numero di funzionalità (gruppi acrilati) pari a 16 (Drujon, 2016).

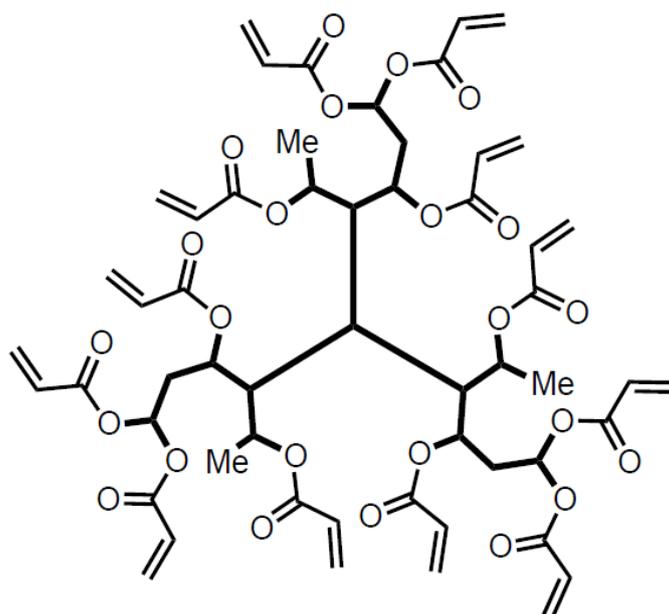


Figura 2.1: Struttura chimica del polimero iper-ramificato CN2305.

Il fotoiniziatore utilizzato in tutte le composizioni analizzate è il difenil-2,4,6-trimetilbenzoil fosfinossido (TPO, Esacure). In figura 2.2 è riportata la formula di struttura.

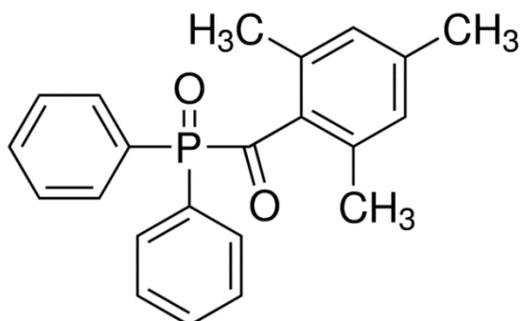


Figura 2.2: Struttura chimica del difenil-2,4,6-trimetilbenzoil fosfinossido (TPO).

L'intervallo UV nel quale il fotoiniziatore assorbe l'energia derivante dalla radiazione dipende dalla sua composizione chimica: per i fosfinossidi questo range è compreso tra 370 nm e 420

nm. La figura 2.3 mostra lo spettro di assorbimento al variare della lunghezza d'onda del fotoiniziatore utilizzato.

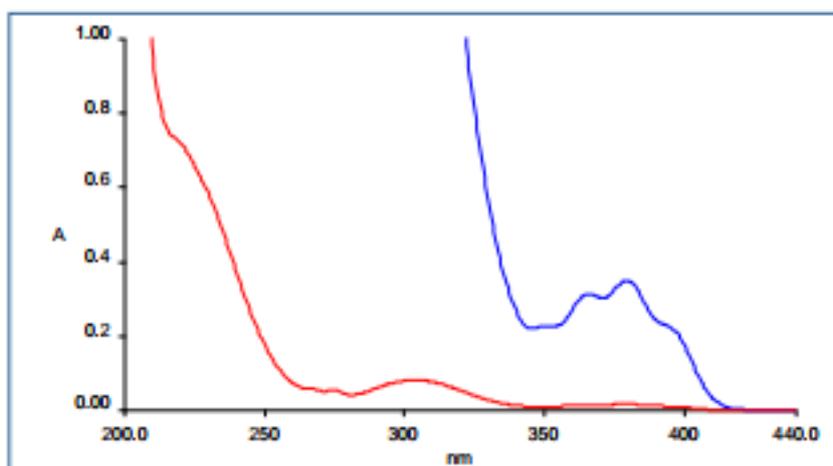


Figura 2.3: Spettro UV del TPO in MeOH: curva rossa 0.01 g/L, curva blu 0.2 g/L. Figura presa da Green, 2010.

Il TPO appartiene alla classe di iniziatori di tipo I. La scissione è mostrata in figura 2.4.

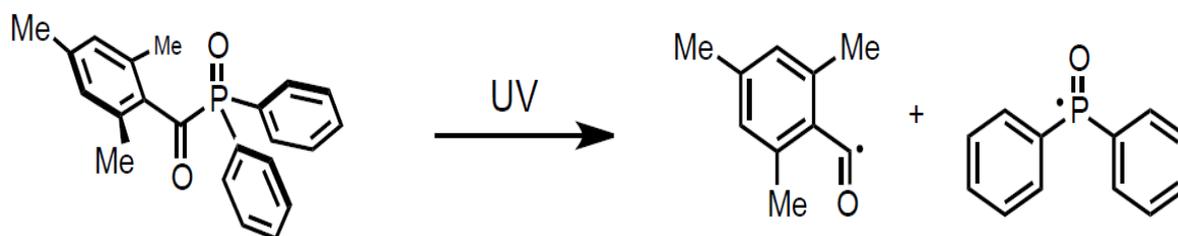


Figura 2.4: Alfa-scissione del TPO.

Fluorolink® AD 1700 (Solvay Speciality Polymers) è stato utilizzato come co-legante fluorurato. Questo acrilato PFPE-uretanico può essere rapidamente miscelato con i convenzionali monomeri acrilati e presenta una bassa tensione superficiale e un'alta resistenza chimica. Il legame idrogeno delle porzioni uretaniche inoltre garantisce un'alta resistenza meccanica nel rivestimento polimerizzato (Solvay Speciality Polymers, Product data sheet). Fluorolink® AD 1700 ha uno scheletro PFPE dal peso molecolare di circa 4000 g/mol (Sanguineti e Campanelli, 2013). In figura 2.5 è riportata la struttura molecolare del Fluorolink® AD 1700.

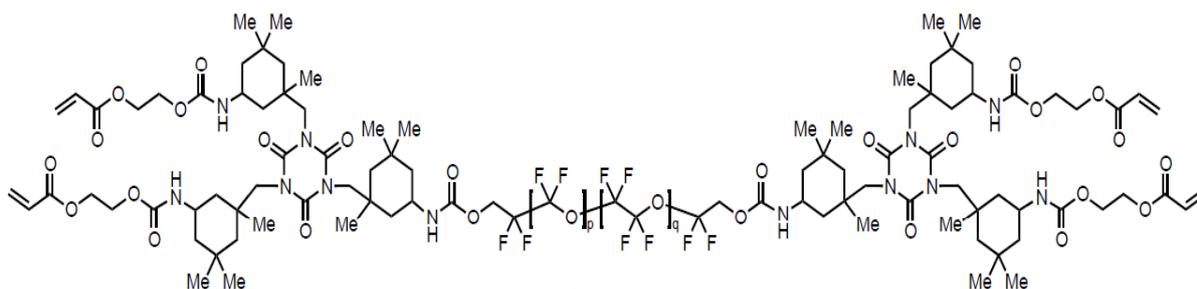


Figura 2.5: Struttura chimica del Fluorolink® AD 1700.

Il comonomero silconico utilizzato nelle formulazioni (PESiUA 2) è stato sintetizzato da Dr.Fang Sun nella Beijing University of Chemical Technology (China) e presenta una sequenza Acrilato-Uretano-PoliEtere-Uretano-PoliSilossano-Uretano-Acrilato (figura 2.6). Il peso molecolare del composto è di 10345 g/mol.

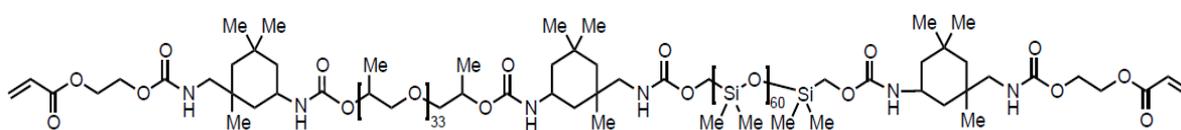


Figura 2.6: Struttura chimica del PESiUA 2.

Per la preparazione del nanocomposito sono stati testati differenti approcci che hanno portato all'utilizzo della NFC nelle seguenti forme:

- Fogli di NFC pre-processati (figura 2.7): sono stati utilizzati fogli con uno spessore di 59 μm (forniti da RISE, Svezia). Questi fogli sono stati preventivamente sottoposti dal fornitore ad un processo di omogeneizzazione ad alta pressione seguito da un trattamento al sorbitolo al 20% per ottenere plasticizzazione. Su questi fogli è stata eseguita un'analisi tramite microscopio a forza atomica per valutarne la rugosità superficiale: questi risultano più rugosi rispetto ad altri fogli NFC sottoposti a differenti processi di produzione.



Figura 2.7: Foglio di NFC pre-processato.

- Gel di NFC: usato per la preparazione di superfici *superamphiphobic*. La NFC sotto forma di gel offre la possibilità di ricoprire le fibre con delle resine fotopolimerizzabili. Questo approccio inoltre consente di controllare la rugosità finale della superficie e quindi mantenere una delle caratteristiche necessarie per ottenere la non bagnabilità del

materiale finale. È stato utilizzato un gel contenente nano-fibre di cellulosa di seconda generazione alla concentrazione del 2.14% in peso (RISE). La nano-cellulosa di seconda generazione è stata preventivamente sottoposta a carbossimetilazione, necessaria per avere dei gruppi carichi in superficie e quindi per avere una migliore dispersione in solventi polari (Sirò e Plackett, 2010). Sono state realizzate due differenti tipologie di superficie utilizzando il gel di NFC come costituente di base: fogli di HBP-NFC e aerogel.

- NFC modificata chimicamente: utilizzata per aumentare l'affinità tra le fibre e la resina foto-polimerizzabile. Per la modifica è stato utilizzato un *coupling agent* fluorurato, il nonafluoroetiltrimetossisilano (Fluorochem). La sua struttura è riportata in figura 2.8. Questo composto presenta un contenuto in atomi di fluoro del 46.4% in peso, un peso molecolare pari a 368 g/mol e un punto di ebollizione di 68°C. Durante il processo di modifica si instaura un legame tra i gruppi ossidrilici (-OH) della cellulosa e il *coupling agent*, con un rilascio di gruppi metili.

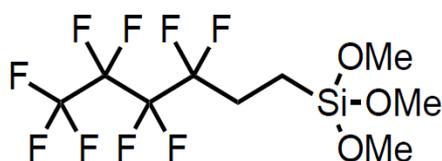


Figura 2.8: Formula di struttura del nonafluoroetiltrimetossisilano.

2.2 Metodi

La lampada utilizzata per la polimerizzazione dell'HBP (Exfo, Omnicure Series 2000, Canada) ha una potenza di 200 W ed è stata utilizzata in combinazione con una fibra ottica. L'intensità luminosa è stata misurata con un radiometro UV (Con-trol-Cure, Silver Line UV Radiometer, Germania) operante sul range compreso tra 230 e 410 nm. Lo spettro della lampada è riportato in figura 2.9.

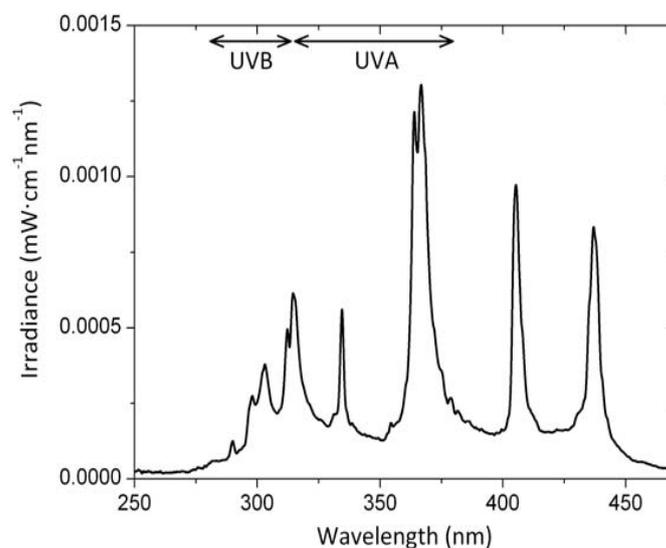


Figura 2.9: Spettro della lampada UV Omnicure Series 2000. Figura presa da Geiser, 2010.

Gli esperimenti di fotoreologia condotti per determinare l'influenza dell'intensità e della composizione sulla cinetica (individuazione del gel-point) del materiale polimerizzato, sono state effettuati utilizzando lo strumento AR2000ex (TA Instruments). In particolare si è valutato l'effetto sulle proprietà del materiale G' (modulo conservativo elastico), G'' (modulo dissipativo), G^* (modulo complesso) che descrive la rigidità complessiva del materiale e sull'angolo di fase δ . Per ogni prova effettuata sulle composizioni selezionate, la lampada è stata accesa (manualmente) dopo un tempo pari a 20 secondi. La relazione che lega G' , G'' e G^* è descritta nell'equazione 2.1, mentre la relazione 2.2 esprime il legame tra angolo di fase e i due moduli.

$$G^* = G' + iG'' \rightarrow |G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (2.1)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \rightarrow \delta = \tan^{-1}\left(\frac{G''}{G'}\right) \quad (2.2)$$

Per il reometro è stata utilizzata una configurazione del tipo a piatti paralleli, utilizzando piatti del diametro di 20 mm. Lo strumento è stato utilizzato installando il setup UV schematizzato in figura 2.10: questo permette alla radiazione luminosa di passare attraverso il piatto inferiore (in quarzo) fino a raggiungere ed irradiare il campione da polimerizzare. La distanza tra i due piatti selezionata è pari a 500 μm . Il range viscoelastico dell'HBP è stato determinato eseguendo una scansione sulla deformazione alla frequenza di 1 Hz. Una volta individuata la deformazione (2%) è stato condotto un altro test per individuare la frequenza operativa. Le prove sono state quindi effettuate ad un valore di *oscillation strain* pari al 2% ed una frequenza pari a 2 Hz (figure 2.11, 2.12).

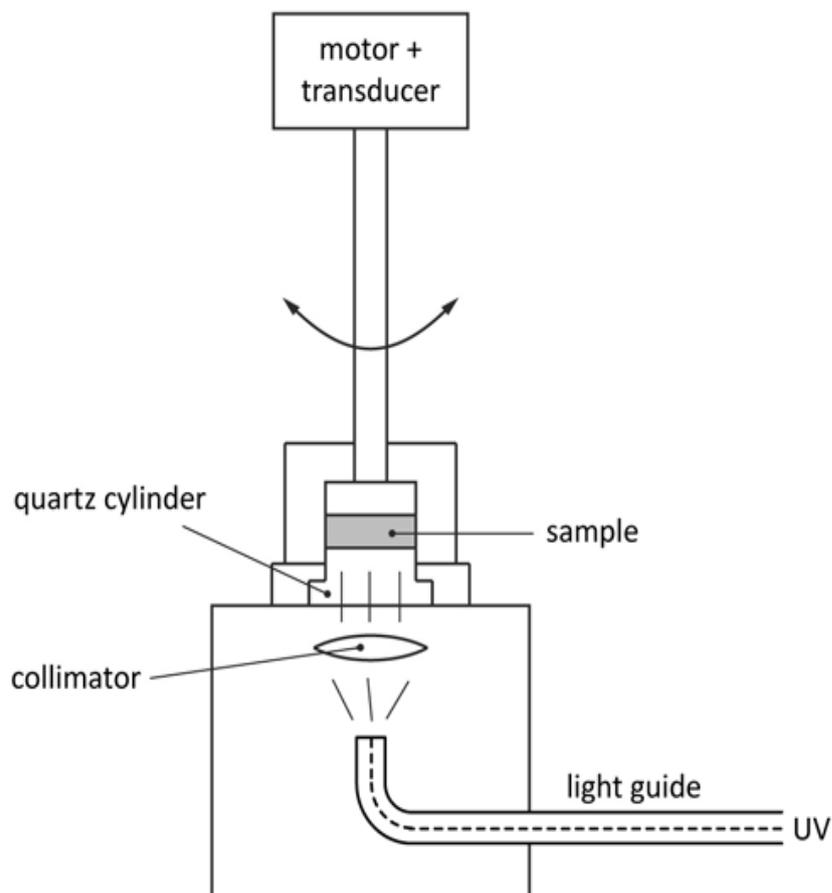


Figura 2.10: Schematizzazione del reometro con setup UV.

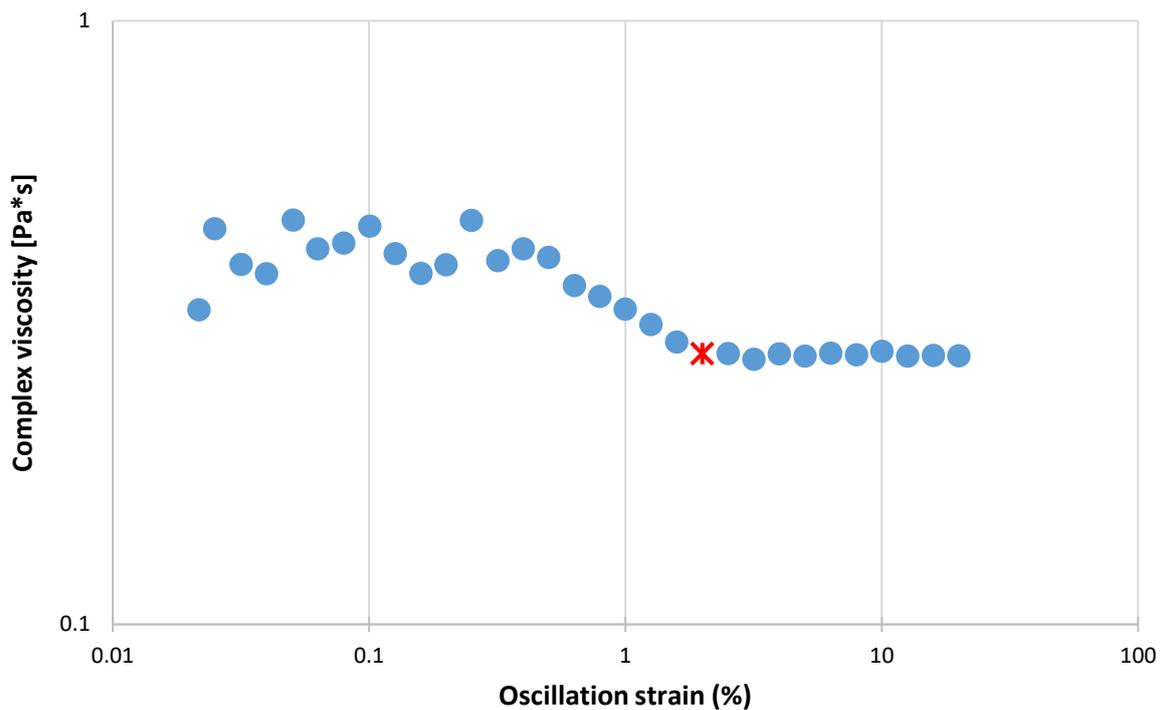


Figura 2.11: risultati dello strain sweep condotto sull'HBP: il valore usato negli esperimenti è selezionato in rosso.

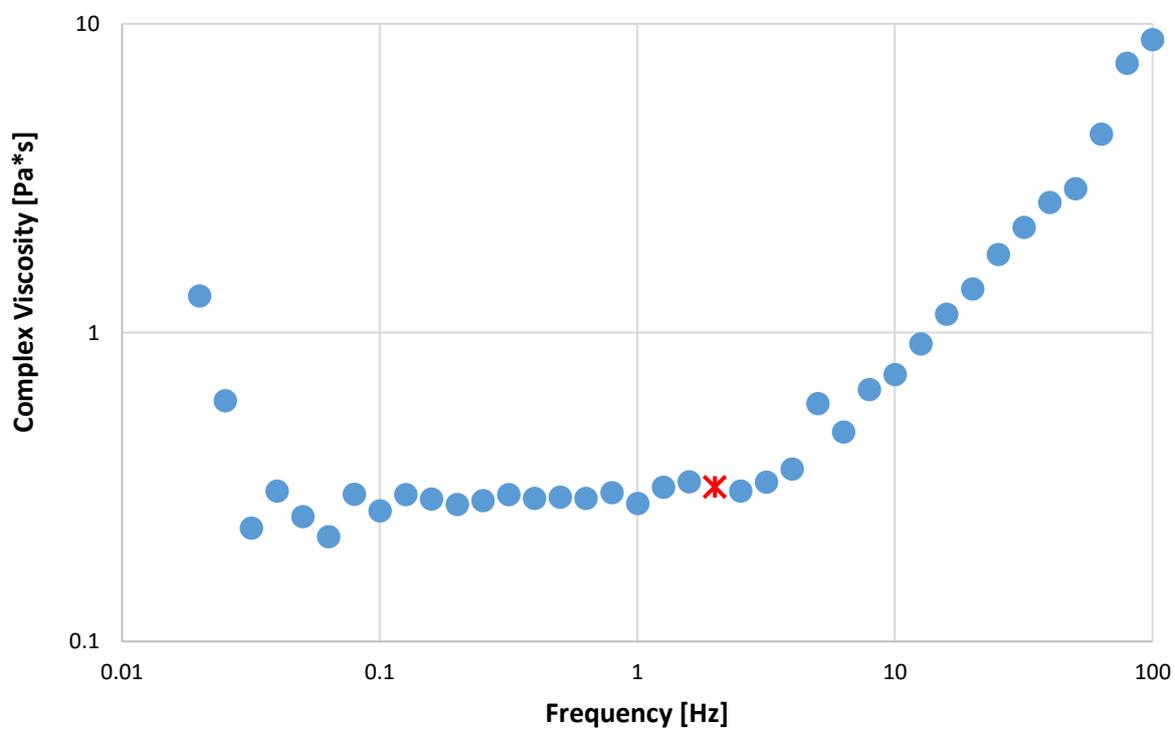


Figura 2.12: risultati del frequency sweep sull'HBP: il valore utilizzato negli esperimenti è selezionato in rosso.

Per investigare l'effetto della concentrazione dei co-leganti e dell'intensità della radiazione UV sulla cinetica del sistema polimerizzante, sono state condotte prove di fotocalorimetria utilizzando lo strumento Q100 photo-DSC apparatus (TA Instruments). La cella contenente i crogiolini con il campione da analizzare è stata sigillata per mezzo di una piccola lastra in quarzo, permeabile alla radiazione luminosa. Il flusso di calore è stato registrato alle seguenti condizioni operative: 25°C (prova isoterma), flusso di azoto pari a 50 mL/min. La soluzione liquida fotosensibile da analizzare è stata inserita in un crogiolino in alluminio aperto ed è stata irraggiata, utilizzando come riferimento un crogiolino vuoto. Successivamente, il crogiolino contenente il campione polimerizzato è stato utilizzato come riferimento ed è stata eseguita una seconda scansione nelle medesime condizioni su un nuovo campione, dello stesso peso del primo. Il peso del campione da analizzare, al netto di quello del crogiolino, era pari a circa 1.5 mg. Questa procedura è stata adottata per rimuovere (almeno in parte), l'effetto dell'irraggiamento della fibra ottica e quindi considerare nell'analisi solo il calore effettivamente dovuto alla reazione di fotopolimerizzazione. Inoltre, l'irraggiamento è iniziato dopo aver previsto nella procedura 30 secondi di "adattamento" all'atmosfera della cella della DSC (sotto flusso di azoto) del campione da analizzare.

La conversione α è stata calcolata mediante il confronto del calore di reazione dei gruppi acrilati misurato nella prova e quello teorico (equazione 2.3).

$$\frac{d\alpha}{dt}(t) = \frac{H_{HBP}}{H_{th}} = \frac{H_{meas}(t)}{\Delta H_{acr}} * \frac{AEW}{W_{HBP}} \quad (2.3)$$

Nell'equazione 2.1 H_{meas} è il flusso di calore misurato per grammo, ΔH_{acr} è l'energia liberata dalla reazione di un gruppo acrilato pari a 86.31 kJ/mol (Anseth *et al.*, 1994), AEW è il peso equivalente in acrilati e W_{hbp} è la frazione in peso dell'HBP. L'equazione 2.3 è stata modificata per tenere in conto la presenza dei co-leganti secondo la seguente equazione (2.4):

$$\alpha = \frac{\Delta H_{meas}}{\Sigma \Delta H_i} \quad (2.4)$$

dove $\Sigma \Delta H_i$ è la somma dei differenti contributi al calore di reazione calcolata come:

$$\Sigma \Delta H_i = \Sigma \frac{n * \Delta H_{acr} * m}{MW} \quad (2.5)$$

con n numero di funzionalità, m frazione massica e MW peso molecolare del composto reagente.

Per studiare la cinetica di fotopolimerizzazione e la conversione dei monomeri, la reazione di polimerizzazione è stata monitorata mediante spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in tempo reale (FT-IR). Le scansioni sono state acquisite tramite lo spettrometro Thermo-Nicolet 5700. Il campione è stato depositato sottoforma di film sottile (12 μ m) su un substrato in silicio e contemporaneamente irraggiato tramite lampada UV (Hamamatsu LC8, 200W) ad intensità incidenti variabili tra 15 e 60 mW/cm².

La conversione è stata calcolata registrando la perdita, all'aumentare del tempo di irraggiamento, dell'area della banda di assorbimento del doppio legame C=C a 1636 cm⁻¹ (Vitale *et al.*, 2012). È stato utilizzato come riferimento il picco relativo al legame C=O a 1726

cm⁻¹. Una volta registrati i dati, la conversione percentuale è stata calcolata mediante l'equazione 2.6.

$$\eta = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100 \quad (2.6)$$

dove A_t indica l'area del picco del legame C=C rapportata all'area del picco di riferimento C=O al tempo t, mentre A₀ è il valore ottenuto dallo stesso rapporto di aree al tempo t=0 s.

2.2.1 Preparazione delle formulazioni

Per studiare l'effetto sulla cinetica di reazione dell'aggiunta dei comonomeri descritti in precedenza, sono state preparate cinque diverse formulazioni (tabella 2.1). In primo luogo è stata preparata una miscela di HBP e TPO rispettivamente al 94% e al 6% in peso: il polimero iper-ramificato è stato pesato e successivamente è stato aggiunto e disciolto in esso il fotoiniziatore a 75°C per 15 minuti fino ad ottenere una soluzione omogenea. Per le formulazioni contenenti il co-legante PESiUA2, a causa dell'elevatissima viscosità di quest'ultimo, si è reso necessario un preventivo blando riscaldamento alla temperatura di circa 50°C per 10 minuti. Tutte le soluzioni contenenti i co-leganti sono state miscelate tramite agitatore magnetico per 12 ore a temperatura ambiente. Per mantenere il più possibile omogenee queste preparazioni, sono state miscelate prima di ogni utilizzo (sia meccanicamente che manualmente). Il problema principale riscontrato nel preparare le formulazioni è stata l'elevata viscosità dei due co-leganti, in particolare di quello silconico, che ne complicava il prelievo e l'utilizzo in generale. Nella seconda colonna sono riportate delle sigle che verranno utilizzate nella sezione dei risultati per identificare le soluzioni.

Tabella 2.1: composizione delle diverse formulazioni usate negli esperimenti.

		HBP	TPO	Comonomero
		[%wt]	[% wt]	[%wt]
HBP	HBP	94	6	-
HBP+PESIUA 2	HBP_05Si	93.5	5.9	0.5
HBP+PESIUA 2	HBP_1Si	93	6	1
HBP+PESIUA 2	HBP_5Si	89.3	5.7	5
HBP+PESIUA 2	HBP_20Si	75.2	4	20
HBP+FLUOROLINK AD1700	HBP_5F	89.3	5.7	5
HBP+ FLUOROLINK AD1700	HBP_20F	75.2	4	20

Nella seguente tabella sono riportate le formulazioni analizzate per ciascun metodo di caratterizzazione della resina.

Tabella 2.2: formulazioni testate per ciascuna metodologia di caratterizzazione.

	Foto-DSC	Fotoreologia	FT-IR
HBP	X	X	X
HBP_05Si			X
HBP_1Si			X
HBP_5Si	X	X	X
HBP_20Si	X	X	
HBP_5F	X	X	
HBP_20F	X	X	

2.2.2 Nanocomposito NFC + HBP

In questa sottosezione sono riassunte le differenti tipologie di processo seguite per la realizzazione di una superficie *superamphiphobic* partendo dalla cellulosa nano-fibrillata. Una schematizzazione è fornita nella seguente figura 2.13.

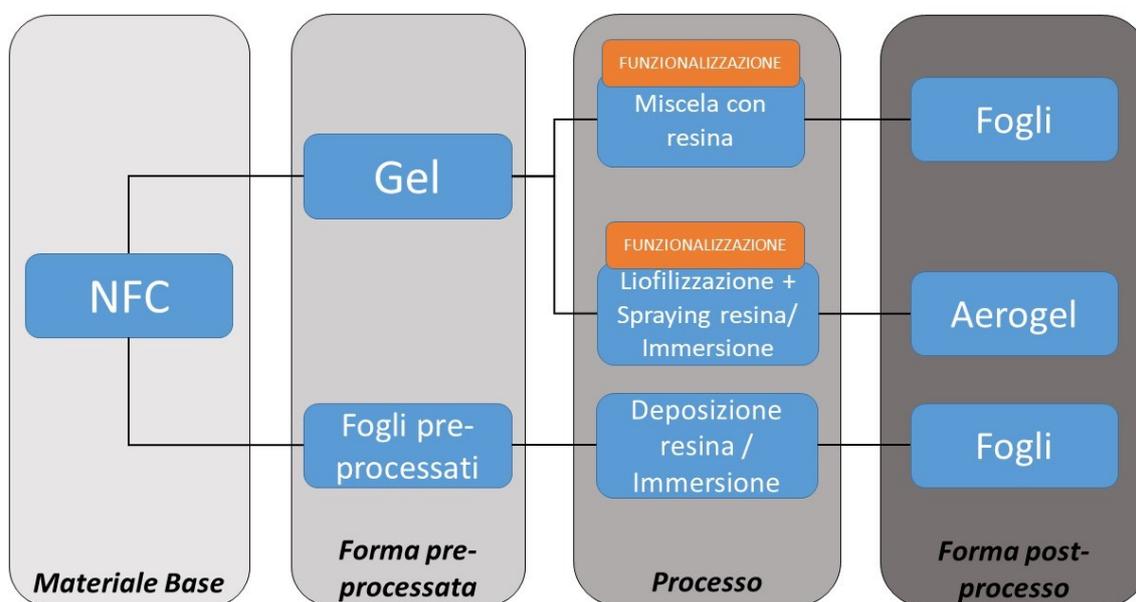


Figura 2.13: Differenti approcci utilizzati per la realizzazione di una superficie *superamphiphobica* a partire da NFC.

I fogli pre-processati sono stati trattati con due differenti tecniche: nel primo approccio sono state depositate alcune gocce di resina sulla superficie del foglio, poi distribuite in modo da avere una copertura omogenea. Nel secondo metodo il foglio pre-processato è stato immerso

direttamente nella resina per due ore. La resina utilizzata per questi approcci corrisponde alla resina HBP_20F diluita al 50% in etanolo. Per rimuovere l'etanolo è stato inizialmente seguito il seguente processo di essiccamento: i fogli sono stati essiccati in forno a pressione atmosferica e 80°C, temperatura al di sopra di quella di evaporazione del solvente (78°C) per 30 minuti. Tuttavia questa modalità di rimozione del solvente ha portato ad una eccessiva velocità di evaporazione con conseguente restringimento e distruzione del campione. Un secondo campione è stato quindi posizionato sotto cappa per 12 ore a pressione atmosferica e temperatura ambiente per consentire all'etanolo un'evaporazione più lenta.

Con questi due test è stato osservato che il ricoprimento dei fogli pre-processati può avvenire su due differenti livelli: sulle micro-rugosità oppure a livello delle fibrille. Per mantenere l'effetto delle micro-rugosità quindi si è mirato esclusivamente a ricoprire le fibrille con la formulazione di resina e comonomero utilizzata. Per ottenere questo effetto, è stata quindi investigata una seconda modalità di realizzazione della superficie, a partire da NFC in forma di gel.

Nella realizzazione delle superfici a partire da NFC in forma gel i principali step del processo da considerare sono tre: unione con la resina, essiccamento e curing. Di seguito sono descritti i differenti parametri variati per ognuno dei tre step principali. Inizialmente sono state testate numerose formulazioni a differente concentrazione di NFC, dal 10% al 75% (in termini di peso secco di NFC). La formulazione scelta è stata la HBP_5Si.

Lo step di essiccamento è stato condotto ponendo i campioni in capsule di Petri e cercando di utilizzare una tecnica che prevenisse il deterioramento termico del materiale. Sono state condotte differenti prove di essiccamento, monitorando la perdita d'acqua del campione:

- campioni posti in forno a 80°C e 450 mbar
- campioni posti in forno a 25°C e 20 mbar
- campioni posti sotto cappa a pressione atmosferica e temperatura ambiente per 12 h.

Per unire il gel di cellulosa e la resina sono state utilizzate differenti tecniche: dalla miscelazione manuale all'utilizzo di un omogeneizzatore Ultra-Turrax, a diverse velocità (5000, 10000 e 15000 rpm). Nessuna di queste tecniche ha però portato ad un'adeguata miscelazione tra le parti quindi si è operato uno scambio di solvente nel gel (acqua-etanolo) prima di unire NFC e resina tramite l'omogeneizzatore.

Infine il curing è stato condotto a 75 mW/cm² per 3 minuti.

La seconda modalità di preparazione di superfici a partire dal gel di NFC ha portato alla preparazione di un aerogel di NFC. Prima di essiccare il gel, questo è stato trattato secondo le seguenti differenti modalità:

- nessun pre-processo
- centrifugazione per 5 minuti a 5000 rpm
- diluizione in acqua (1:1), ovvero è stato ottenuto un gel all'1% in peso di NFC (per una miglior porosità ed una struttura fibrosa più evidente (Aulin *et al.*, 2010)).

L'aerogel è stato realizzato mediante liofilizzazione (Christ Alpha 1-2 LDplus). Il gel è stato posto in una capsula di Petri quindi posizionato in un becher. Dopo averlo immerso in azoto liquido per 5 minuti in modo da permettere un rapido congelamento dell'acqua, il gel è stato direttamente inserito nel liofilizzatore operante a temperatura ambiente e ad una pressione inferiore a 0.04 mbar per 48 ore. Il ghiaccio sublimato ha generato una struttura molto porosa nel campione, preservando la micro-struttura dell'NFC. L'aerogel ottenuto è riportato in figura 2.14.

Per rivestire l'aerogel con uno strato idrofobico sono state utilizzate due differenti procedure: nella prima la formulazione di resina e comonomero è stata diluita in etanolo (30:70) e quindi diffusa sul campione sotto forma di aerosol, nella seconda l'aerogel è stato immerso

direttamente nella resina diluita in etanolo (10:90) per 2 ore. I campioni sono stati quindi lasciati sotto cappa per l'evaporazione dell'etanolo.

Infine, il curing è stato effettuato irraggiando la superficie superiore dell'aerogel ad un'intensità di 75 mW/cm^2 per 3 minuti.

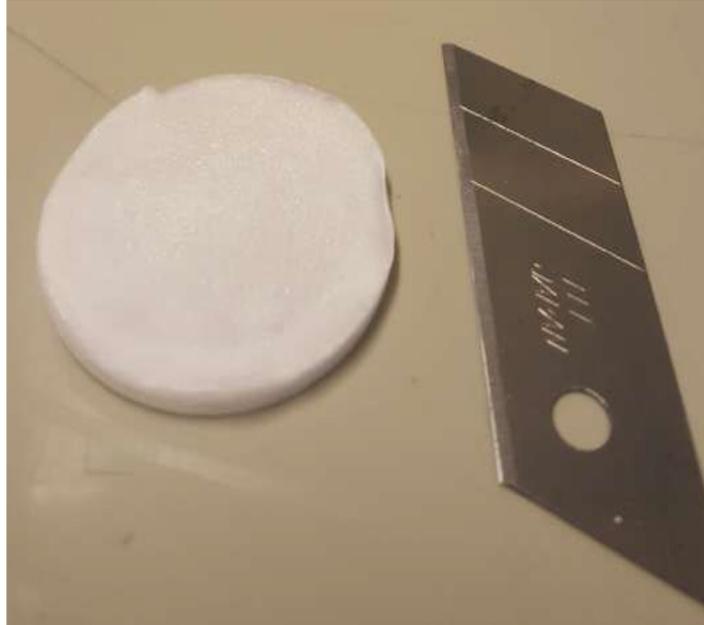


Figura 2.14: Aerogel ottenuto dalla liofilizzazione del gel di cellulosa all'1% in peso.

La seconda alternativa nella realizzazione di superfici a partire da gel di NFC ha previsto la funzionalizzazione chimica mediante il *coupling agent* nonafluoroetiltrimetossisilano.

La modifica chimica del gel di NFC è stata ottenuta in tre step:

1. Scambio di solvente, da acqua ad etanolo
2. Aggiunta del *coupling agent* al gel (1:1, in peso secco di NFC) e successiva diluizione della miscela (1:2) in etanolo. Alcune gocce di HCl (1 M) sono state aggiunte alla formulazione per ottenere un pH pari a 4, condizione in cui la silanizzazione della cellulosa risulta più veloce (Osterholtz e Pohl, 1992). La miscela è stata quindi agitata per 12 ore.
3. La formulazione è stata infine riscaldata a 50°C per 2 ore.

Per ottenere la funzionalizzazione dell'aerogel invece, l'aggiunta del *coupling agent* è stata fatta successivamente alla liofilizzazione: si è operato mediante chemical vapor deposition (il processo è schematizzato in figura 2.15). In un contenitore in vetro chiuso superiormente sono stati posizionati l'aerogel ed un secondo contenitore in vetro più piccolo aperto superiormente contenente il *coupling agent*. Il contenitore è stato quindi messo in forno a 70°C (temperatura superiore al punto di ebollizione del *coupling agent*) per 2 ore. In questo modo il vapore del *coupling agent* si è legato all'aerogel, funzionalizzandolo. Per un campione di aerogel del volume di 2.5 cm^3 sono stati utilizzati 10 mg di *coupling agent*. Successivamente l'aerogel è stato posto in condizioni di vuoto (fino a 10 mbar) per qualche secondo, al fine di rimuovere le specie non reagite.

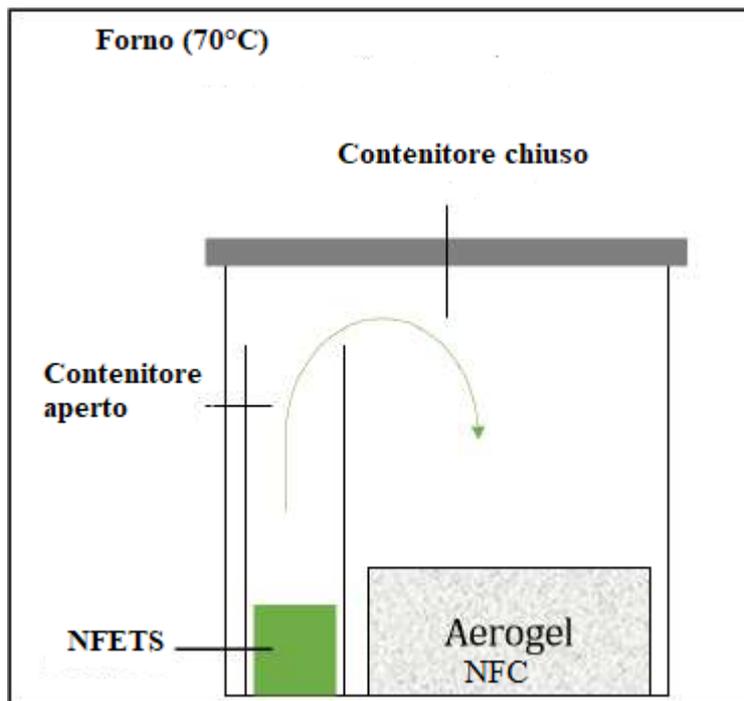


Figura 2.15: Schematizzazione della funzionalizzazione dell'aerogel di NFC tramite CVD con nonafluoresiltrimetossisilano (NFETS nell'immagine).

La bagnabilità delle superfici preparate è stata caratterizzata tramite misurazione di angoli di contatto statici, utilizzando acqua ed olio di oliva come liquidi per i test. Le misure sono state eseguite con lo strumento DataPhysics OCA35, composto da un dispenser per il liquido ed un sistema di registrazione foto/video dal quale sono prodotte le immagini poi analizzate con il software SCA20. Gli angoli di contatto sono stati misurati per gocce di acqua o olio del volume.

Per valutare la morfologia e la topologia delle superfici preparate sono state eseguite delle analisi al SEM (Scanning Electron Microscopy) (FEI XLF30-FEG, Philips). Per analizzare con il SEM le superfici polimeriche, non conduttive, ed evitare effetti elettrostatici è stato applicato un rivestimento sui campioni prima di analizzarli. E' stato utilizzato un rivestimento in carbonio dello spessore di 11.5 nm. Le superfici sono state analizzate alle seguenti condizioni operative: distanza pari a 10 mm, tensione di accelerazione di 2 kV e *spot size* pari a 3.

3. Risultati e discussione

Nel presente studio sono stati analizzati gli effetti sulla cinetica di fotopolimerizzazione dovuti all'introduzione di comonomeri fluorurati o siliconici nella matrice oligomerica costituita da un polimero iper-ramificato. Inoltre è stato analizzato anche l'effetto sul sistema reattivo dell'intensità della radiazione di curing. Sono state eseguite differenti prove di caratterizzazione cinetica della resina, quali: fotocalorimetria a scansione differenziale (foto-DSC), misure di fotoreologia e di spettroscopia infrarossa (FT-IR). Infine sono presentati i risultati ottenuti nella preparazione delle superfici per il nanocomposito NFC+HBP.

3.1 Fotocalorimetria a scansione differenziale (foto-DSC)

La cinetica di fotopolimerizzazione è stata studiata per le cinque composizioni presenti in tabella 2.2 alle seguenti intensità: 20 mW/cm², 50 mW/cm², 75 mW/cm², 100 mW/cm², 120 mW/cm².

3.1.1 Foto-DSC HBP

Nelle tabelle 3.1 e 3.2 sono presentati i risultati ottenuti per la formulazione HBP al variare dell'intensità di irraggiamento. In particolare, i parametri nella tabella 3.1 rappresentano:

- $\alpha_{\text{max rate}}$: conversione raggiunta nel punto di massima velocità di reazione, ovvero conversione al gel-point;
- $t @ \alpha_{\text{max rate}}$: tempo per il raggiungimento del gel-point, calcolato a partire dall'inizio dell'illuminazione;
- α_{max} : conversione finale raggiunta dal sistema;
- α_{vitr} : conversione raggiunta dal sistema prima che inizi il fenomeno di vetrificazione. Questo parametro non è sempre ben identificabile: si valuta la deviazione dall'andamento classico del modello autocatalitico nella parte finale della reazione.
- $t @ \alpha_{\text{vitr}}$: tempo per il raggiungimento del valore di conversione precedentemente descritto.

Tabella 3.1 Risultati ottenuti da prove foto-DSC per il sistema HBP.

[mW/cm ²]	$\alpha_{\text{max rate}}$	$t @ \alpha_{\text{max rate}}$ [s]	α_{max}	$t @ \alpha_{\text{vitr}}$ [s]	α_{vitr}
20	0.18	1.80	0.81	11.80	0.73
50	0.17	1.45	0.79	12.45	0.78
75	0.21	1.20	0.89	6.90	0.81
100	0.28	1.20	0.97	11.50	0.97
120	0.25	1.00	0.95	19.30	0.95

La deviazione standard massima trovata per le conversioni è pari a 0.04.

Da una prima analisi si evince come all'aumentare dell'intensità della radiazione luminosa utilizzata per il curing aumenti il valore di conversione finale raggiunto dalla resina, passando da valori prossimi all'80% per le basse intensità (20 e 50 mW/cm²) a valori di conversione quasi completa per le alte intensità (100 e 120 mW/cm²). Il gel-point, ovvero la conversione

alla quale il sistema trova alla sua massima velocità di reazione, risulta essere compreso nell'intervallo di conversione relativa compreso tra 0.17 e 0.28. Il tempo in cui si registra il gel-point inoltre diminuisce con il progressivo aumentare dell'intensità. Inoltre è interessante osservare come questi tempi, corrispondenti al massimo della velocità di reazione, siano compresi tra 1 e 2 secondi dall'accensione della lampada UV: il sistema è fortemente reattivo. Nella tabella 3.2 sono presentati i parametri dell'equazione 1.15 ottenuti interpolando i dati sperimentali con l'equazione del modello autocatalitico (cfr. 1.2.1).

Tabella 3.2 Parametri del modello autocatalitico ottenuti da prove foto-DSC per il sistema HBP.

[mW/cm²]	k [s⁻¹]	m	n	m+n
20	0.67	0.58	1.56	2.13
50	0.83	0.59	1.58	2.16
75	1.66	0.71	1.72	2.43
100	2.14	0.75	1.99	2.73
120	2.14	0.74	2.07	2.82

La deviazione standard massima trovata per la costante di reazione è pari a 0.4. Per gli esponenti del modello autocatalitico la deviazione standard massima è pari a 0.11.

I parametri del modello autocatalitico ottenuti mostrano un aumento della costante di reazione k all'aumentare dell'intensità utilizzata per il curing. Questo risultato è in accordo con quanto atteso dalla relazione 1.16. L'esponente autocatalitico m e l'ordine di reazione n risultano costanti per le intensità di 20 e 50 mW/cm², per poi aumentare con l'intensità per le altre prove. In precedenti lavori su polimeri iper-ramificati (Geiser, 2010) la costanza dei due esponenti era rispettata per le varie intensità testate, tuttavia la massima intensità di lavoro corrispondeva a 50 mW/cm². La somma dei due esponenti (ovvero l'ordine totale di reazione) risulta compreso tra 2 e 3, confermando i valori ottenuti in un precedente studio su oligomeri diacrilati (Andrzejewska *et al.*, 1997).

Le figure seguenti (3.1 e 3.2) mostrano l'andamento della conversione in funzione del tempo e della velocità di conversione in funzione della conversione rispettivamente, per il sistema HBP alle diverse intensità.

Dalla figura 3.1. si può notare meglio l'aumento di pendenza della curva conversione vs tempo all'aumentare dell'intensità: il sistema raggiunge valori più elevati di conversione in minor tempo. Dalla figura 3.2 invece, si evidenzia l'aumento della velocità di reazione all'aumentare dell'intensità UV. Inoltre, il fenomeno di vetrificazione si può dire ininfluenza nel sistema: esso si verifica per conversioni molto vicine alla conversione finale raggiunta.

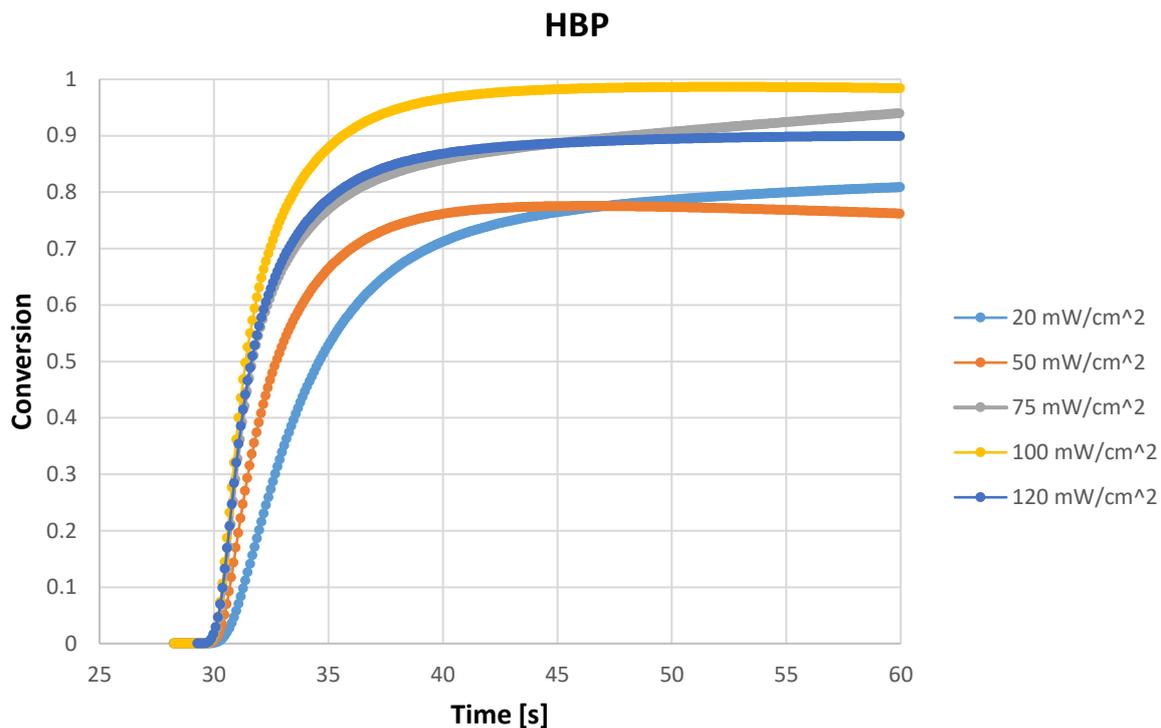


Figura 3.1: conversione in funzione del tempo per il sistema HBP alle diverse intensità.

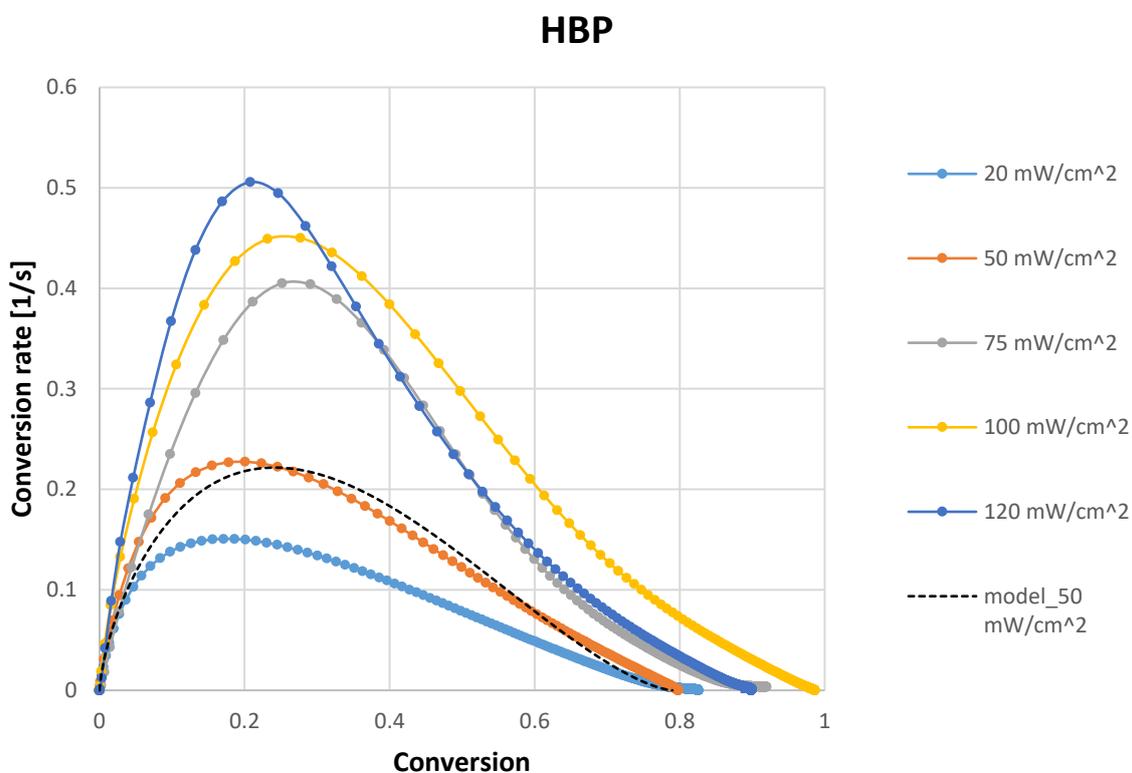


Figura 3.2: velocità di conversione in funzione della conversione per il sistema HBP alle diverse intensità. La linea tratteggiata nera rappresenta il fitting con il modello autocatalitico dei dati sperimentali per la prova a 50 mW/cm².

3.1.2 Foto-DSC - Aggiunta del comonomero siliconico

Nelle seguenti tabelle 3.3 e 3.4 sono riportati i risultati dell'analisi fotocalorimetrica per le formulazioni HBP_5Si e HBP_20Si.

Tabella 3.3 Risultati ottenuti da prove foto-DSC per il sistema HBP_5Si.

[mW/cm ²]	$\alpha_{\text{max rate}}$	t @ $\alpha_{\text{max rate}}$ [s]	α_{max}	t @ α_{vitr} [s]	α_{vitr}
20	0.19	1.35	0.9	9.45	0.84
50	0.20	1.30	0.94	13.30	0.90
75	0.23	1.30	0.91	8.70	0.85
100	0.21	1.15	0.90	7.45	0.88
120	0.24	1.10	0.92	8.55	0.88

La deviazione standard massima trovata per le conversioni è pari a 0.07

Tabella 3.4 Risultati ottenuti da prove foto-DSC per il sistema HBP_20Si.

[mW/cm ²]	$\alpha_{\text{max rate}}$	t @ $\alpha_{\text{max rate}}$ [s]	α_{max}	t @ α_{vitr} [s]	α_{vitr}
20	0.19	1.45	0.82	12.35	0.75
50	0.19	1.35	0.73	13.05	0.70
75	0.19	1.40	0.87	11.00	0.80
100	0.19	1.30	0.94	15.00	0.88
120	0.24	1.10	0.92	13.90	0.83

La deviazione standard massima trovata per le conversioni è pari a 0.15.

L'aggiunta del comonomero siliconico conferma, ad entrambe le concentrazioni testate, valori di conversione finale molto alti: in particolare per le prove al 5% in peso di PESiUA 2 non si nota un effetto dell'intensità UV di curing sulla conversione finale del sistema, che si attesta intorno al 90%. Sempre per le prove al 5% in peso di PESiUA 2 il gel-point si colloca tra conversioni comprese tra 0.19 e 0.24, presentandosi in tempi sempre più brevi (compresi tra uno e due secondi) dall'accensione della lampada, all'aumentare dell'intensità UV di curing. Anche in questo caso il fenomeno di vetrificazione si presenta solo nelle fasi finali della reazione. Le prove per il sistema HBP_20Si presentano intervallo di conversione e tempi in cui si registra il gel-point uguale a quello ottenuto per la composizione HBP_5Si. Nella prova a 120 mW/cm² solo in un caso si è verificata vetrificazione. Inoltre, la conversione finale raggiunta dal sistema sembra risentire dell'intensità UV, presentando valori più elevati per le prove a 75, 100 e 120 mW/cm². La vetrificazione in questo caso si presenta dopo tempi più lunghi rispetto al sistema HBP_5Si.

Nelle seguenti tabelle 3.5 e 3.6 sono presentati i parametri dell'equazione 1.14 ottenuti interpolando i dati sperimentali con l'equazione del modello autocatalitico (cfr. 1.2.1).

Tabella 3.5 Parametri del modello autocatalitico ottenuti da prove foto-DSC per il sistema HBP_5Si.

[mW/cm ²]	k [s ⁻¹]	m	n	m+n
20	0.90	0.56	1.48	2.04
50	1.03	0.58	1.82	2.20
75	1.31	0.63	1.55	2.17
100	1.33	0.63	1.59	2.22
120	1.92	0.72	1.84	2.56

La deviazione standard massima trovata per la costante di velocità è pari a 0.2 (esclusa la prova a 75 mW/cm²).

La deviazione standard massima trovata per gli esponenti del modello autocatalitico è pari a 0.22.

Tabella 3.6 Parametri del modello autocatalitico ottenuti da prove foto-DSC per il sistema HBP_20Si.

[mW/cm ²]	k [s ⁻¹]	m	n	m+n
20	0.73	0.55	1.54	2.10
50	0.85	0.52	1.56	2.09
75	1.03	0.62	1.69	2.31
100	1.13	0.62	1.77	2.39
120	2.22	0.75	2.04	2.80

La deviazione standard massima trovata per la costante di velocità è pari a 0.43. La deviazione standard massima trovata per gli esponenti del modello autocatalitico è pari a 0.24.

La costante di velocità della reazione k anche in questo caso, come atteso, aumenta all'aumentare dell'intensità (sebbene ci sia un errore elevato nella prova a 75 mW/cm² per il sistema HBP_5Si, probabilmente dovuto ad un errore sperimentale in una delle prove causato dalla disomogeneità della miscelazione della preparazione analizzata). I valori del modello autocatalitico m ed n sono simili a quelli del sistema HBP e per le intensità superiori a 50 mW/cm² aumentano con l'aumentare dell'intensità di curing. La somma dei due esponenti risulta ancora compresa tra 2 e 3.

La formulazione HBP_20Si è quella che risente maggiormente del problema della viscosità, che ha reso difficile mantenere l'omogeneità della composizione analizzata: le differenze nei parametri ottenuti dalle singole prove sono consistenti, così come confermano gli elevati valori di errore.

Nelle figure seguenti (3.3, 3.4, 3.5 e 3.6), sono mostrati gli andamenti della conversione del sistema in funzione del tempo e della velocità di conversione in funzione della conversione, per i sistemi HBP_5Si e HBP_20Si.

Rispetto al sistema HBP, si nota un aumento della velocità di reazione massima per le prove svolte alle basse intensità (20 mW/cm² e 50 mW/cm²) ed una diminuzione per le prove a più alte intensità, fenomeno più sensibile per le composizioni al 20% in peso di PESiUA2.

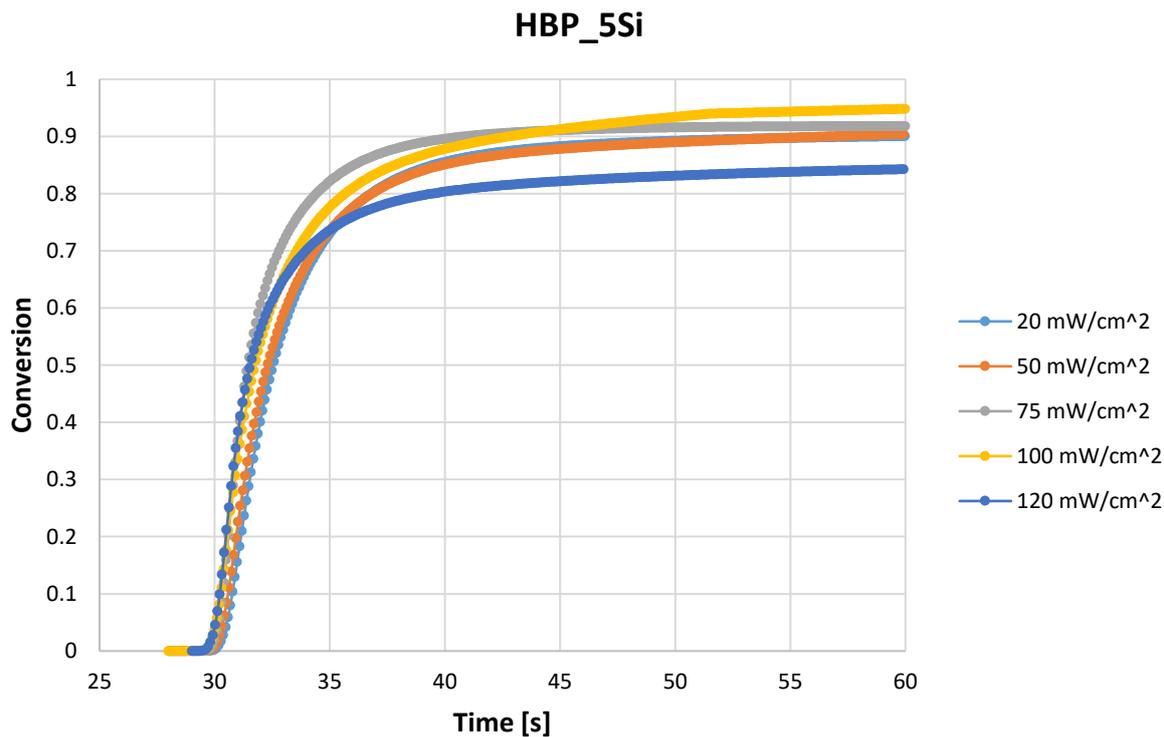


Figura 3.3: conversione in funzione del tempo per il sistema HBP5_Si.

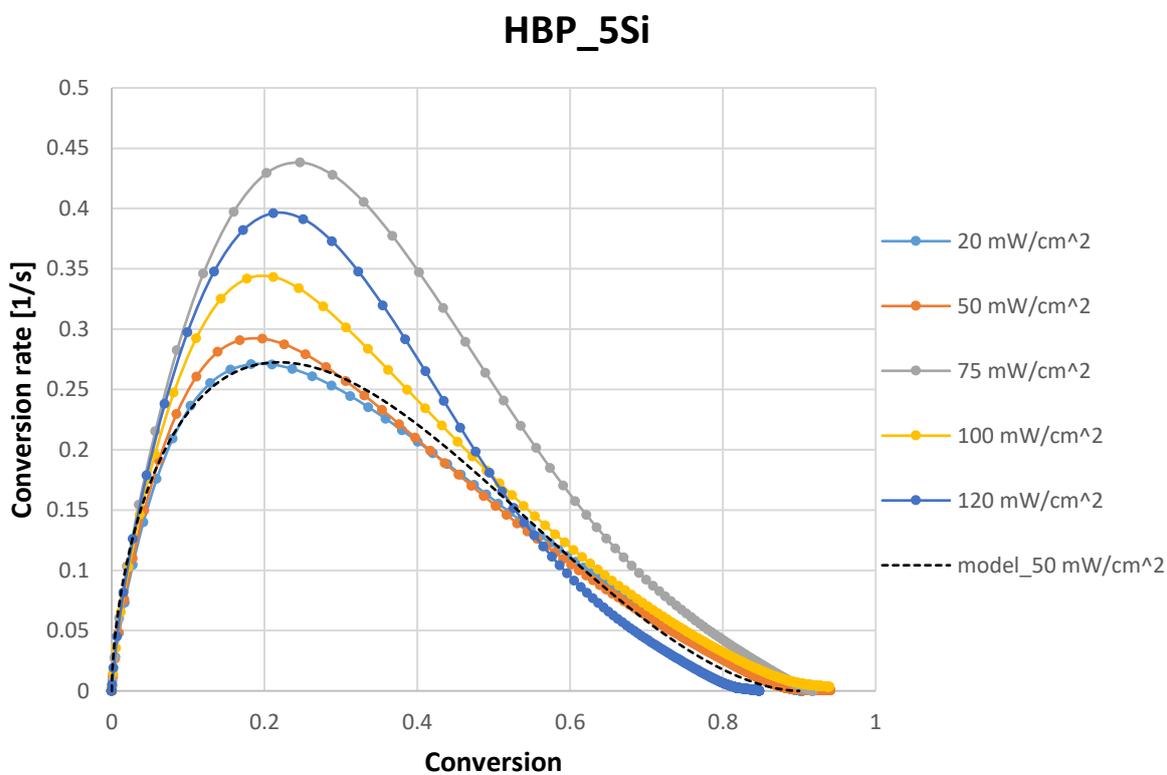


Figura 3.4: velocità di conversione in funzione della conversione per il sistema HBP_5Si. La linea tratteggiata nera rappresenta il fitting ottenuto con il modello autocatalitico dai dati sperimentali per la prova a 50 mW/cm².

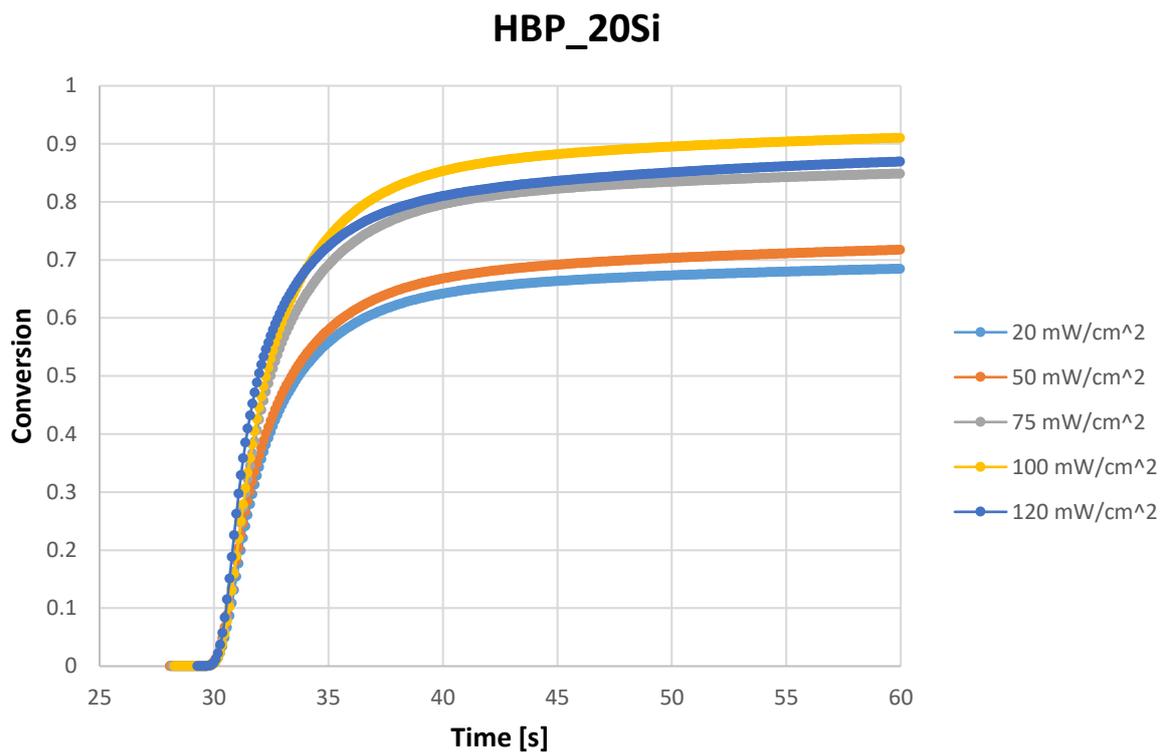


Figura 3.5: conversione in funzione del tempo per il sistema HBP_20Si alle diverse intensità.

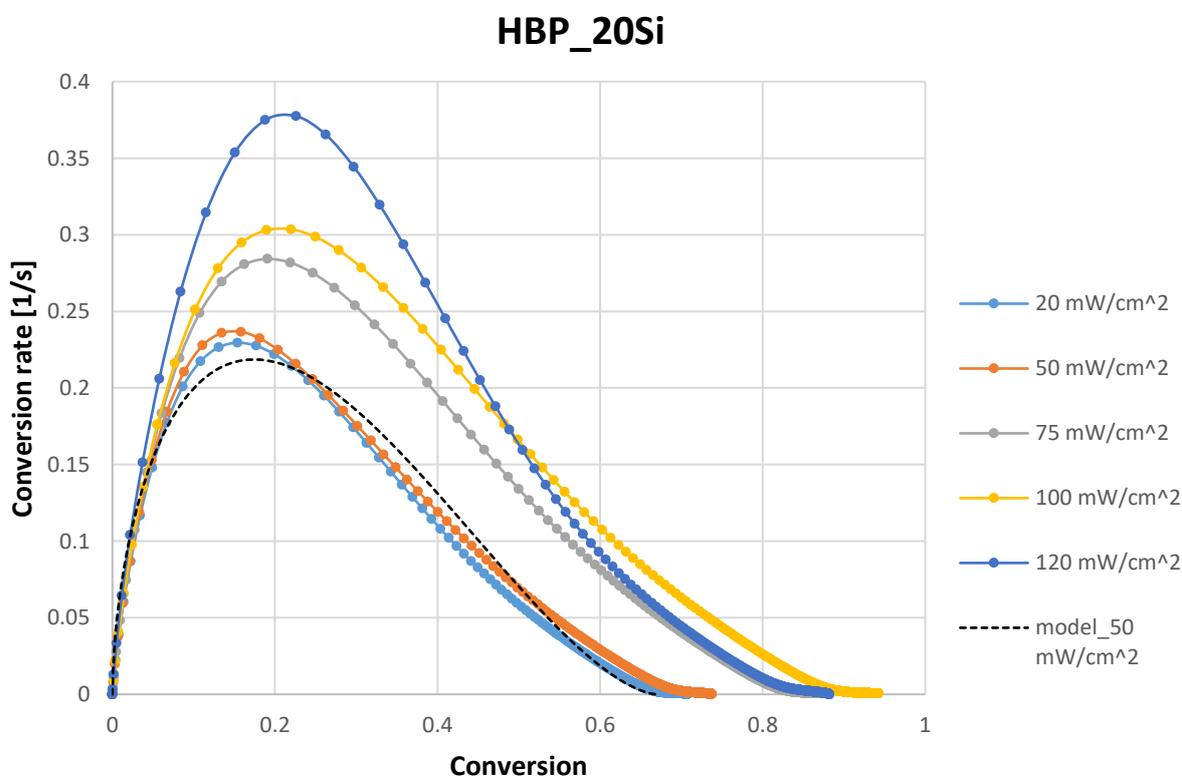


Figura 3.6: velocità di conversione in funzione della conversione per il sistema HBP_20Si. La linea tratteggiata nera rappresenta il fitting ottenuto con il modello autocatalitico dai dati sperimentali per la prova a 50 mW/cm².

3.1.3 Foto-DSC - Aggiunta del comonomero fluorurato

Nelle seguenti tabelle 3.7 e 3.8 sono riportati i risultati dell'analisi fotocalorimetrica per le formulazioni HBP_5F e HBP_20F.

Tabella 3.7 Risultati ottenuti per prove foto-DSC per il sistema HBP_5F.

[mW/cm ²]	$\alpha_{\text{max rate}}$	t @ $\alpha_{\text{max rate}}$ [s]	α_{max}	t @ α_{vitr} [s]	α_{vitr}
20	0.18	1.50	0.92	14.65	0.87
50	0.19	1.30	0.95	16.7	0.88
75	0.17	1.20	0.96	12.6	0.79
100	0.20	1.20	0.91	13.5	0.87

La deviazione standard massima trovata per le conversioni è pari a 0.06.

Tabella 3.8 Risultati ottenuti per prove foto-DSC per il sistema HBP_20F.

[mW/cm ²]	$\alpha_{\text{max rate}}$	t @ $\alpha_{\text{max rate}}$ [s]	α_{max}	t @ α_{vitr} [s]	α_{vitr}
20	0.19	1.60	0.89	21.25	0.86
50	0.17	1.40	0.77	10.50	0.74
75	0.19	1.20	0.85	13.70	0.71
100	0.19	1.20	0.86	10.70	0.90

La deviazione standard massima trovata per le conversioni è pari a 0.11.

Analizzando i dati raccolti nella tabella relativa al sistema HBP_5F si evidenziano conversioni dell'ordine del 90% per ogni intensità testata, inoltre la conversione alla massima velocità di reazione risulta compresa tra il 17 e il 20%. Il gel-point inoltre è sempre compreso tra 1 e 2 secondi ma si registra in tempi più brevi per le prove a 20 e 50 mW/cm², se paragonati ai risultati ottenuti dalla fotopolimerizzazione del solo HBP. L'effetto di vetrificazione è molto evidente nella prova a 75 mW/cm² mentre per le altre intensità testate invece si presenta per conversioni prossime a quella finale del sistema. Le prove sul sistema HBP_20F mostrano risultati più eterogenei in termini di conversione finale: causa vetrificazione la prova a 75 mW/cm² non raggiunge una velocità di conversione nulla in tempi relativamente brevi, mentre le prove alle altre intensità raggiungono valori di conversione finale prossimi a quelli del sistema HBP.

Come per l'additivo silicico, anche in questo caso, facendo un confronto tra le prove svolte per il sistema HBP e i sistemi HBP_5F e HBP_20F si può notare un incremento della velocità massima di reazione per le prove a più bassa intensità, mentre si ha una diminuzione di questo parametro per le prove a 75 e 100 mW/cm².

Nelle seguenti tabelle 3.9 e 3.10 sono presentati i parametri dell'equazione 1.14 ottenuti interpolando i dati sperimentali con l'equazione del modello autocatalitico (cfr. 1.2.1).

Tabella 3.9 Parametri del modello autocatalitico ottenuti da prove foto-DSC per il sistema HBP_5F

[mW/cm ²]	k [s ⁻¹]	m	n	m+n
20	0.92	0.53	1.65	2.18
50	1.13	0.59	1.73	2.32
75	1.27	0.73	1.90	2.63
100	1.22	0.60	1.72	2.32

La deviazione standard massima trovata per la costante di velocità è pari a 0.35. La deviazione standard massima trovata per gli esponenti del modello autocatalitico è pari a 0.26.

Tabella 3.10 Parametri del modello autocatalitico ottenuti da prove foto-DSC per il sistema HBP_20F.

[mW/cm ²]	k [s ⁻¹]	m	n	m+n
20	0.81±0.46	0.51±0.09	1.66±0.41	2.17
50	0.77±0.15	0.53±0.02	1.52±0.02	2.05
75	1.43±0.10	0.69±0.05	1.84±0.55	2.54
100	1.07±0.23	0.58±0.03	1.62±0.04	2.21

La deviazione standard massima trovata per la costante di velocità è pari a 0.46. La deviazione standard massima trovata per gli esponenti del modello autocatalitico è pari a 0.55.

I parametri del modello autocatalitico presentano degli errori consistenti nel valore della costante di reazione k . Per l'esponente autocatalitico m e l'esponente riferito all'ordine di reazione n valgono le considerazioni fatte in precedenza, con i valori che risentono seppur più leggermente dell'intensità UV e con somma compresa tra i valori 2 e 3., mentre le prove alle altre intensità raggiungono valori di conversione prossimi a quelli del sistema senza il co-legante. I valori dei parametri k e n del modello autocatalitico risultano afflitti da errori consistenti per quanto riguarda le prove a 20 e 75 mW/cm²; i valori della costante di reazione risultano inoltre più bassi rispetto a quelli del sistema HBP. Nelle figure seguenti (3.7, 3.8, 3.9 e 3.10), sono mostrati gli andamenti della conversione del sistema in funzione del tempo e della velocità di conversione in funzione della conversione, per i sistemi HBP_5Si e HBP_20Si.

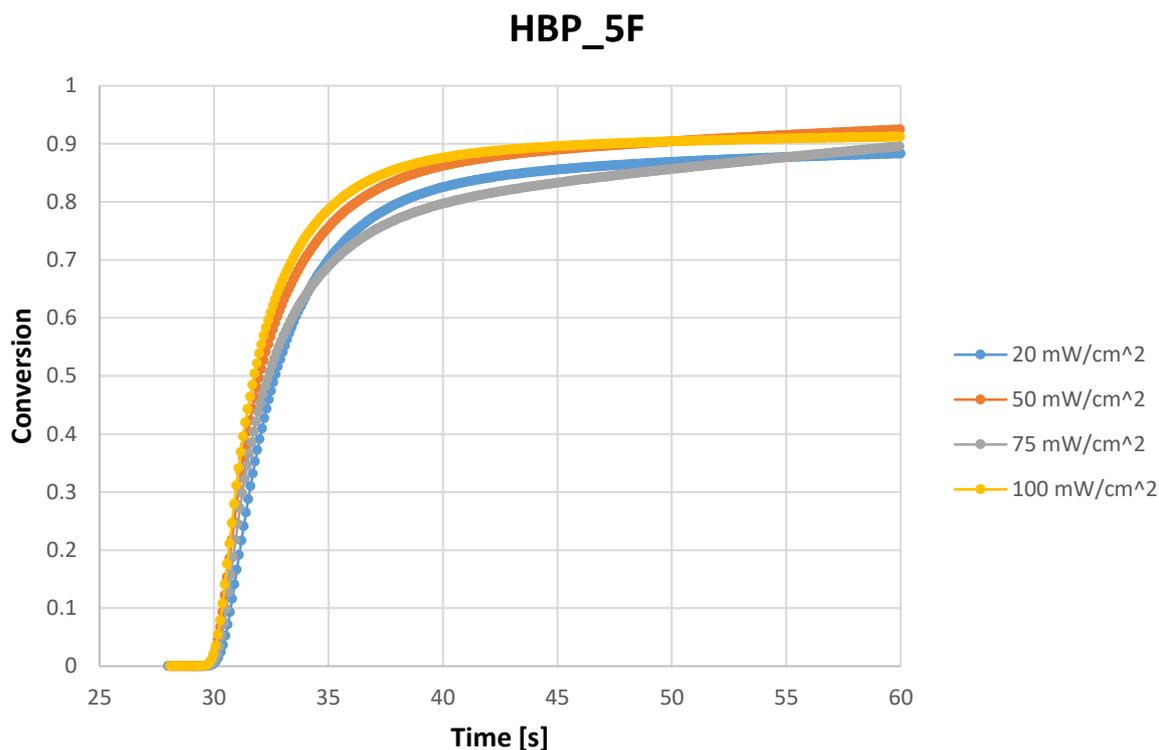


Figura 3.7: conversione in funzione del tempo per il sistema HBP_5F.

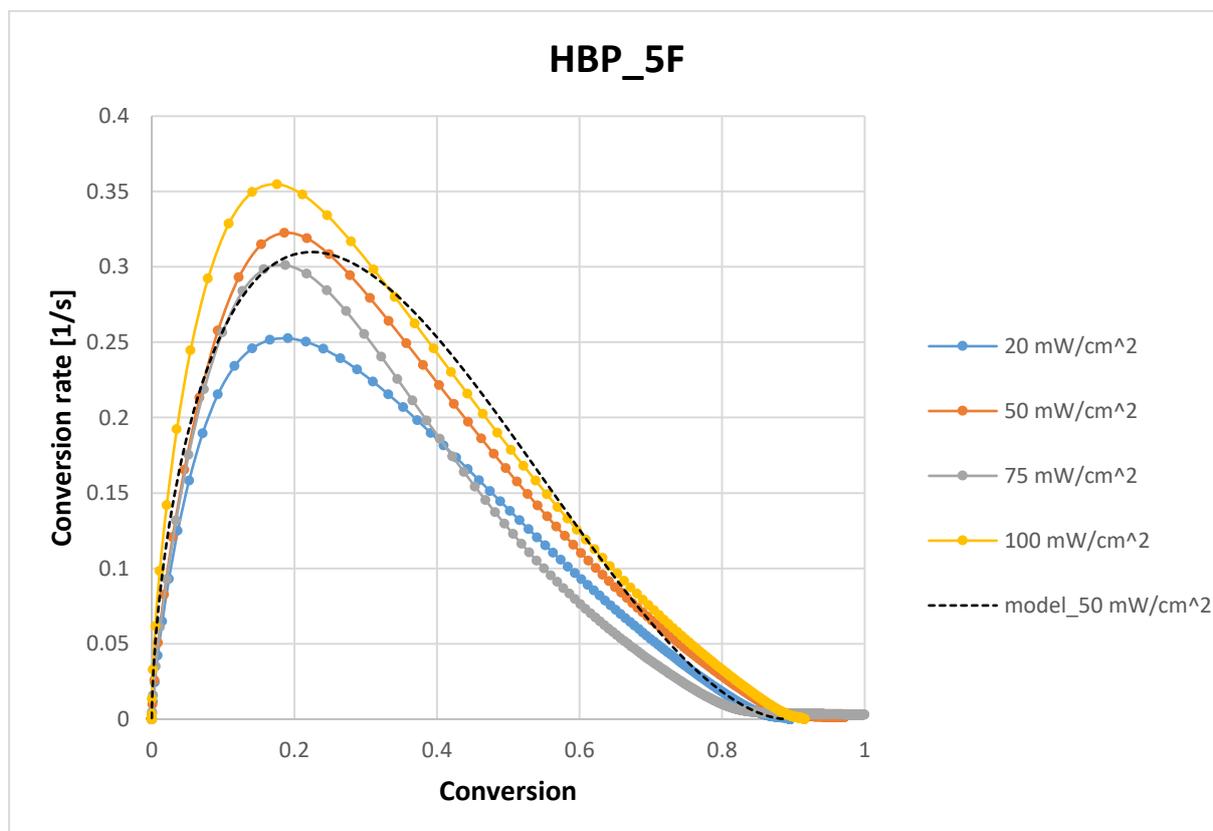


Figura 3.8: velocità di conversione in funzione della conversione per il sistema HBP_5F. La linea tratteggiata nera rappresenta il fitting ottenuto con il modello autocatalitico dai dati sperimentali per la prova a 50 mW/cm².

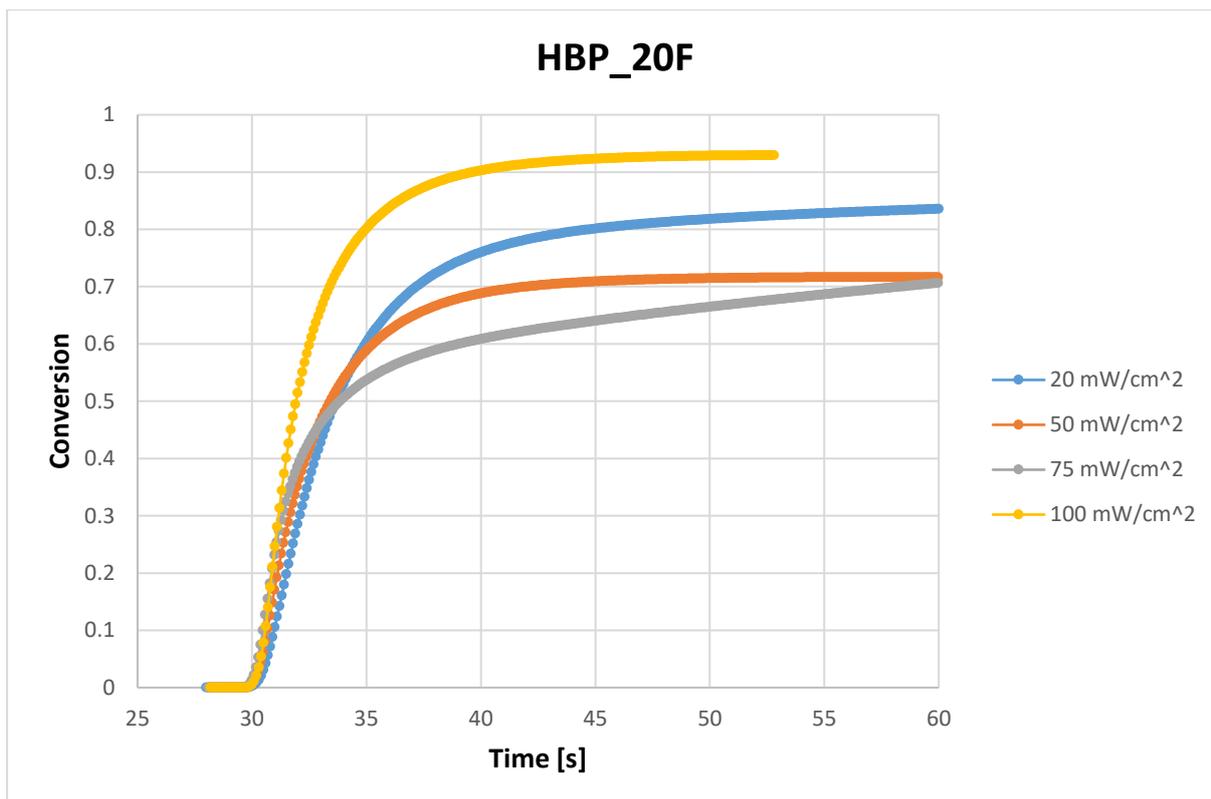


Figura 3.9: conversione in funzione del tempo per il sistema HBP_20F alle diverse intensità.

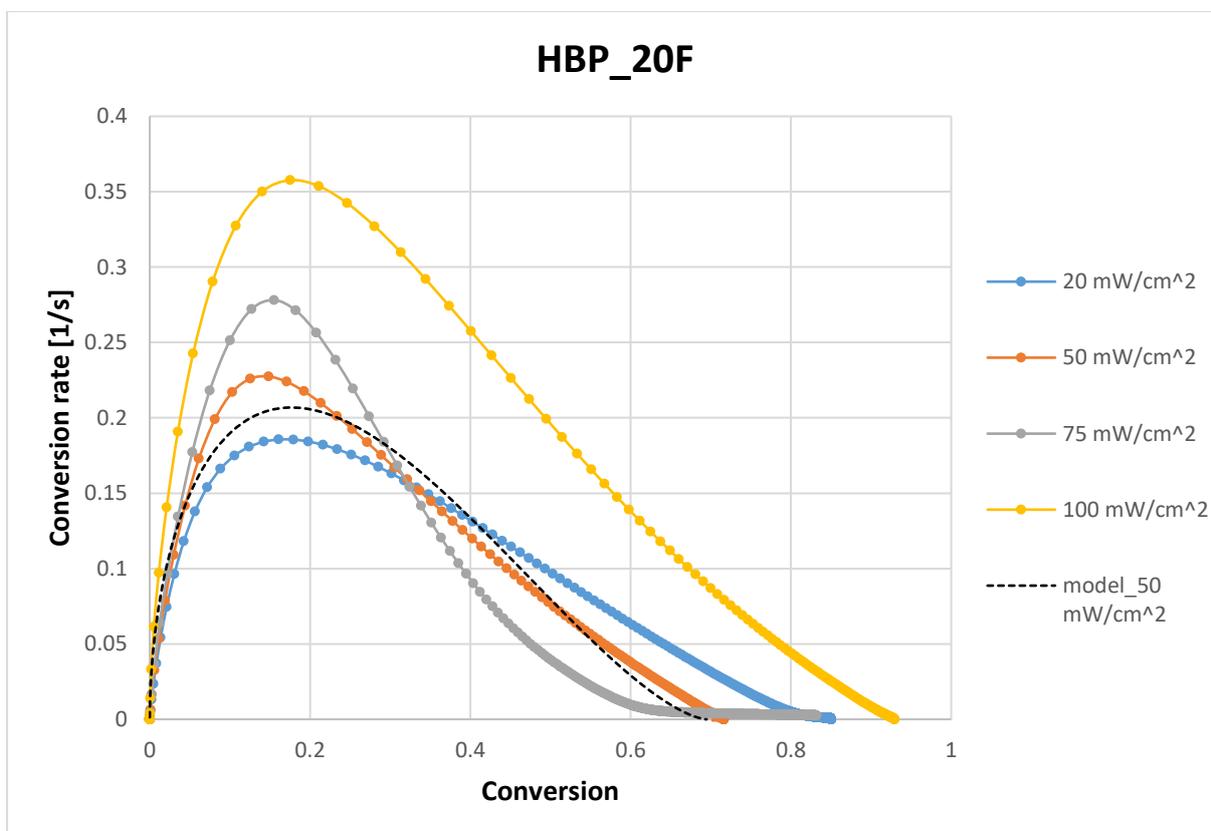


Figura 3.10: velocità di conversione funzione conversione per il sistema HBP_20F. La linea tratteggiata nera rappresenta il fitting ottenuto con il modello autocatalitico dai dati sperimentali per la prova a 50 mW/cm².

Le seguenti figure riassumono alcuni parametri ottenuti dalle prove di foto-DSC per le diverse tipologie di formulazioni analizzate, al variare dell'intensità.

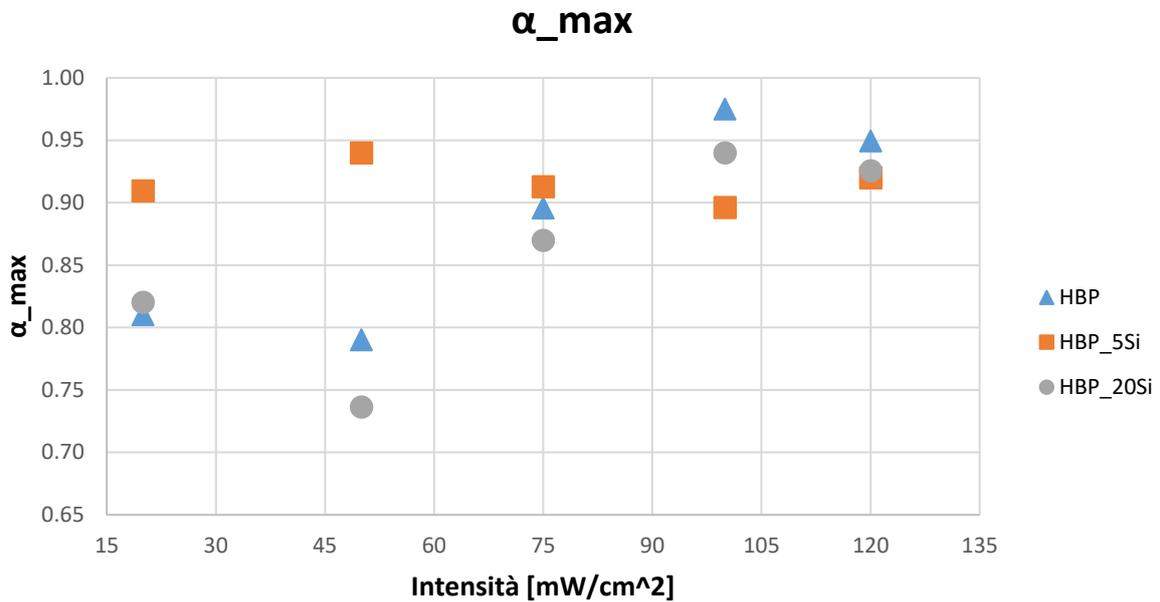


Figura 3.11: conversione finale in funzione dell'intensità di curing per i sistemi HBP, HBP_5Si, HBP_20Si.

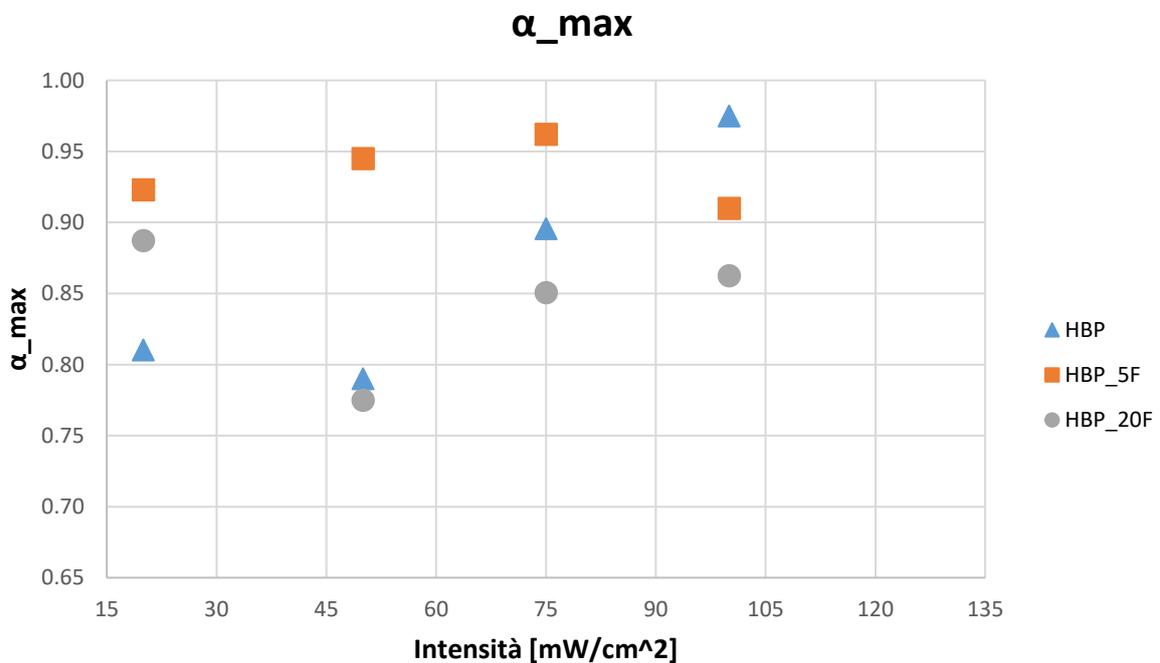


Figura 3.12: conversione finale in funzione dell'intensità di curing per i sistemi HBP, HBP_5F, HBP_20F.

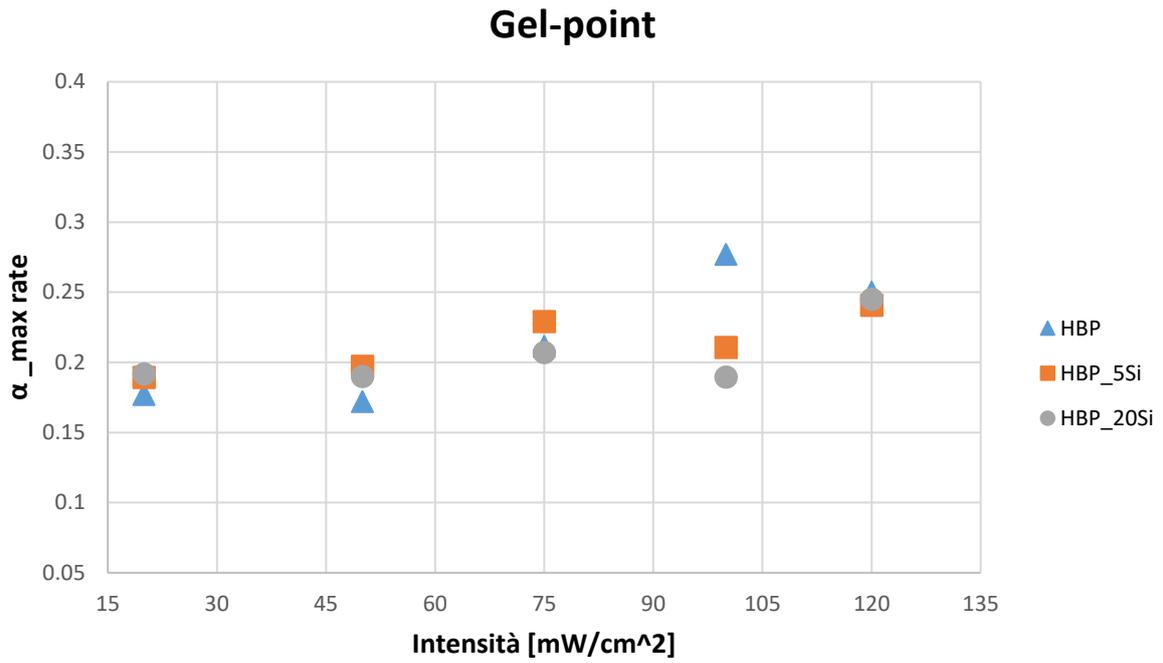


Figura 3.13: gel-point al variare dell'intensità per i sistemi HBP, HBP_5Si, HBP_20Si.

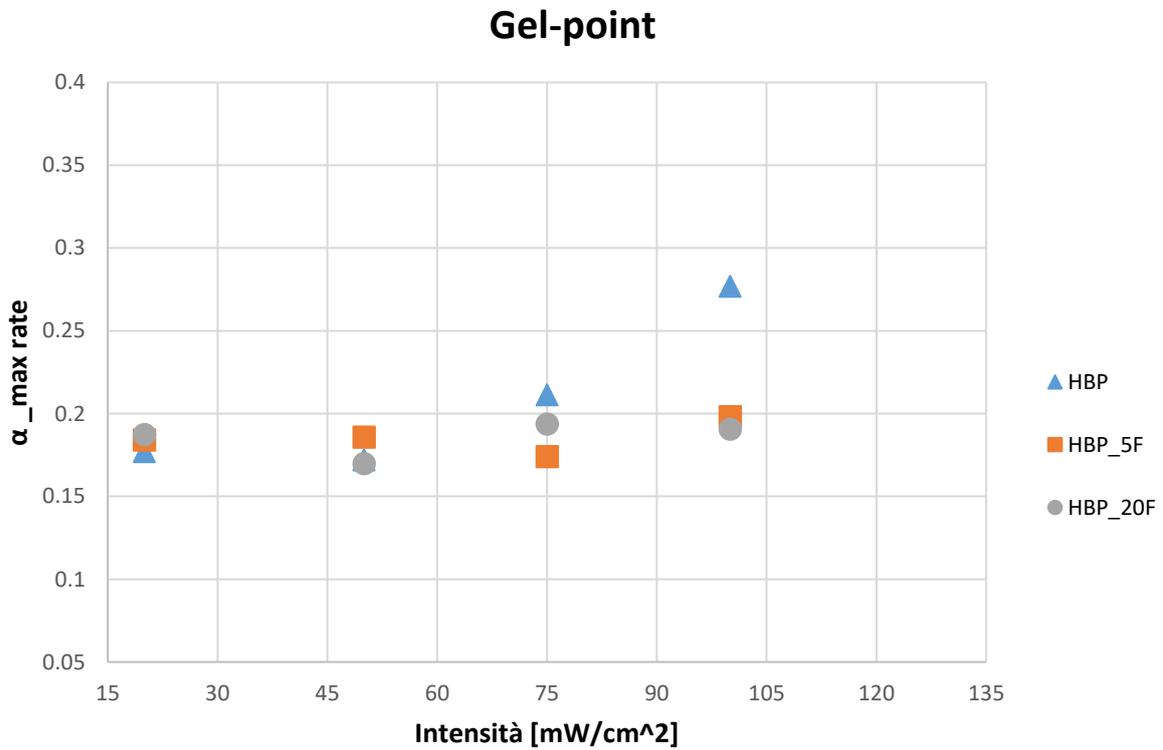


Figura 3.14: gel-point al variare dell'intensità per i sistemi HBP, HBP_5F, HBP_20F.

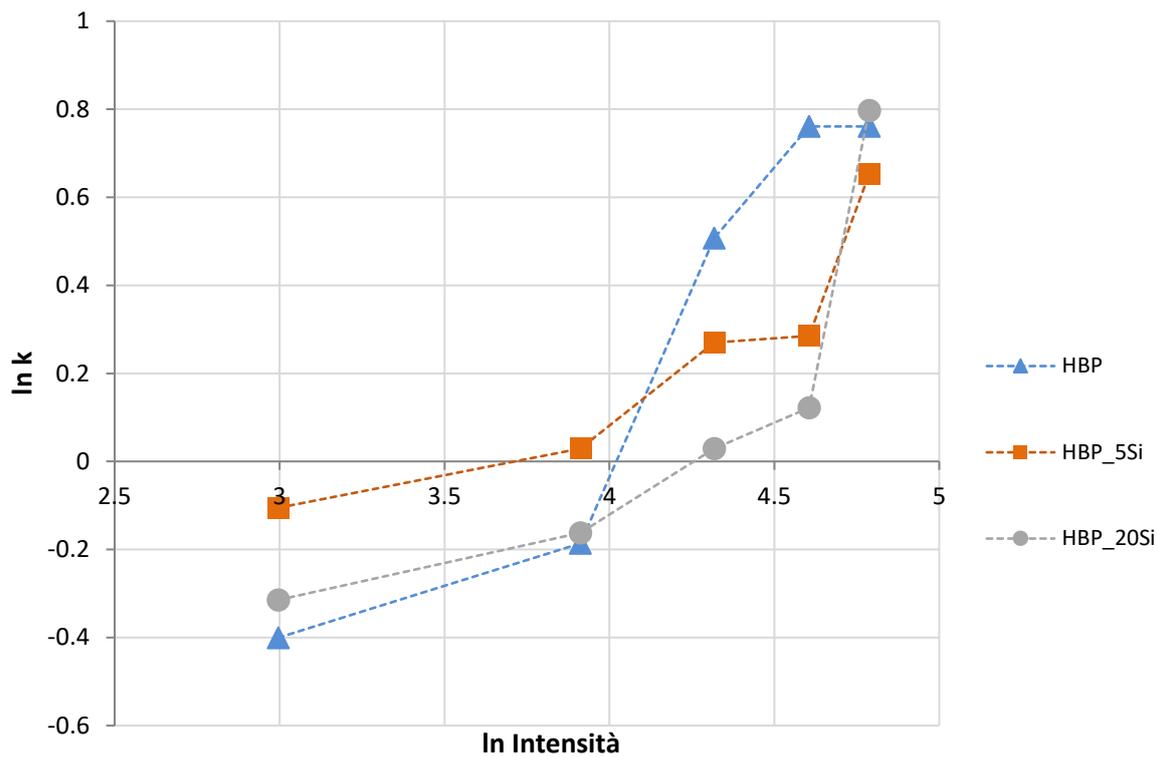


Figura 3.15: costante di velocità della reazione k al variare dell'intensità per i sistemi HBP, HBP_5Si, HBP_20Si.

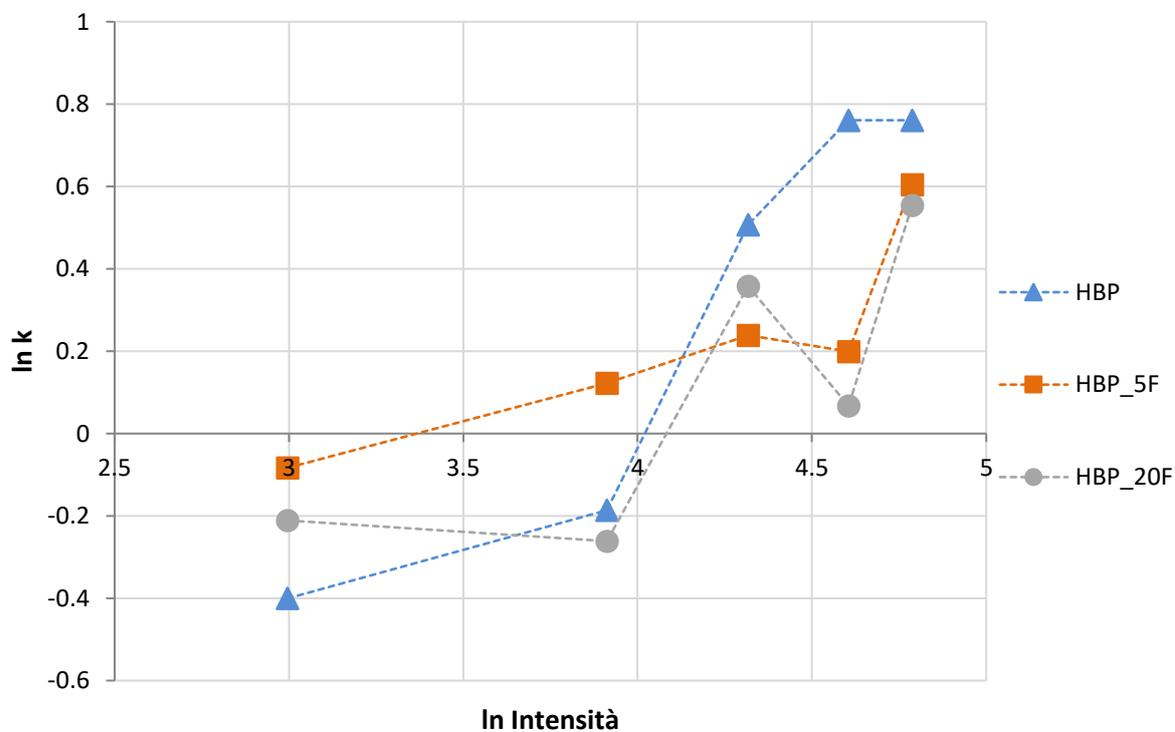


Figura 3.16: costante di reazione k al variare dell'intensità per i sistemi HBP, HBP_5F, HBP_20F.

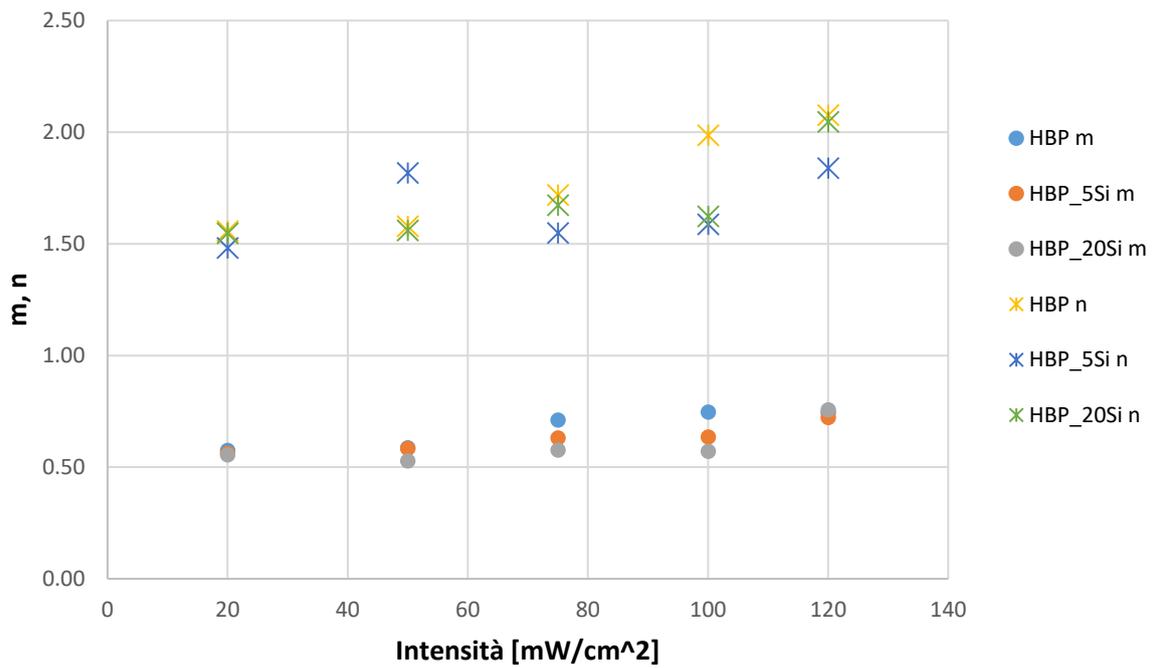


Figura 3.17: esponente autocatalitico m e ordine di reazione n al variare dell'intensità per i sistemi HBP, HBP_5Si, HBP_20Si.

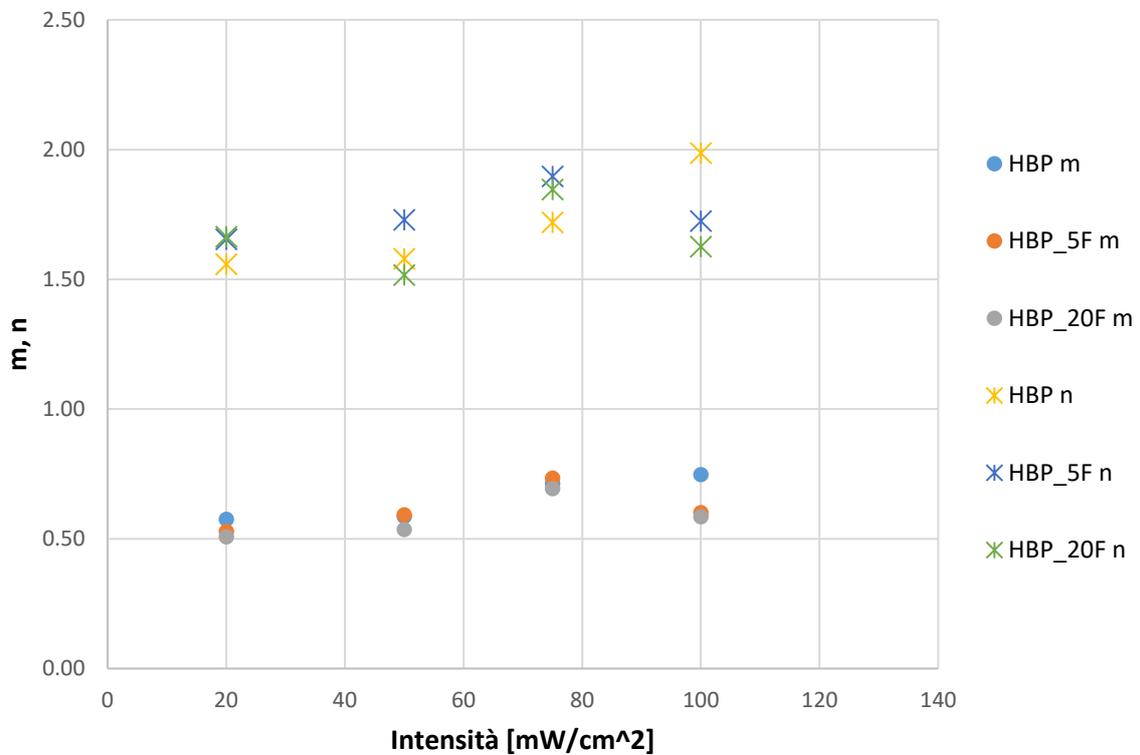


Figura 3.18: esponente autocatalitico m e ordine di reazione n al variare dell'intensità per i sistemi HBP, HBP_5F, HBP_20F.

Dai precedenti grafici si possono trarre le seguenti conclusioni relative alle prove foto-DSC:

- i valori di conversione finale per le formulazioni al 5% di co-monomero (HBP_5F e HBP_5Si) non risentono dell'intensità, presentando valori superiori al 90% per queste composizioni;
- il gel-point risulta leggermente spostato verso conversioni più alte al crescere dell'intensità, mentre la differenza per composizione non è molto evidente (fatta eccezione per il caso HBP a 100 mW/cm² paragonato alle formulazioni HBP_5F e HBP_20F alla stessa intensità). Tuttavia il gel point viene registrato in tempi più brevi per intensità crescenti (tabella 3.12).

Linearizzando l'equazione 1.16 è stato possibile calcolare l'esponente β , relativo al meccanismo di terminazione per le diverse formulazioni:

HBP	HBP_5Si	HBP_20Si	HBP_5F	HBP_20F
0.72	0.36	0.27	0.2	0.26

Per il sistema HBP si ha un meccanismo di terminazione in parallelo tra il primo ed il secondo ordine, risultato ottenuto anche in precedenti lavori su polimeri iper-ramificati (Geiser, 2010). Per le formulazioni con i tensioattivi invece si presenta un meccanismo di terminazione con radicale primario (reazione di un radicale iniziatore con un radicale polimerico). Un'altra osservazione riguarda il valore della costante cinetica k_0 (equazione 1.16):

HBP	HBP_5Si	HBP_20Si	HBP_5F	HBP_20F
0.06	0.28	0.32	0.51	0.35

Per il sistema HBP, k_0 ha un valore molto più basso rispetto alle altre formulazioni con i tensioattivi. Questo risultato è in linea con quanto ottenuto dall'analisi dei tempi di gelificazione (raccolti successivamente in tabella 3.12): si ha accelerazione all'aggiunta del comonomero.

3.2 Analisi fotoreologica

Le prove di fotoreologia sono state condotte secondo le modalità descritte nella sezione metodi (cfr.2.2) per le formulazioni elencate in tabella 2.2, con l'obiettivo di misurare il tempo di gel.

L'andamento dell'angolo di fase δ può essere così descritto: prima dell'accensione della lampada, il sistema liquido è viscoso (corrispondente a circa $\delta = \pi/2$ in ogni prova), quindi all'accensione della lampada si ha un brusco decremento dell'angolo di fase, causato dal comportamento sempre più elastico del materiale e dalla gelificazione. In pratica la gelificazione corrisponde alla transizione del comportamento del materiale da liquido viscoso a solido viscoelastico.

Nelle seguenti figure (3.18, 3.19, 3.20, 3.21, 2.22) sono riportati come esempio i grafici utilizzati per l'identificazione del gel-point per le differenti formulazioni (punto d'incrocio dei due moduli oppure $\tan \delta = 1$). Questi riportano in ascissa il tempo, in ordinata sinistra i due moduli G' , G'' in Pascal e in ordinata destra $\tan \delta$. Le prove riportate di seguito si riferiscono ad intensità UV pari a 20 mW/cm².

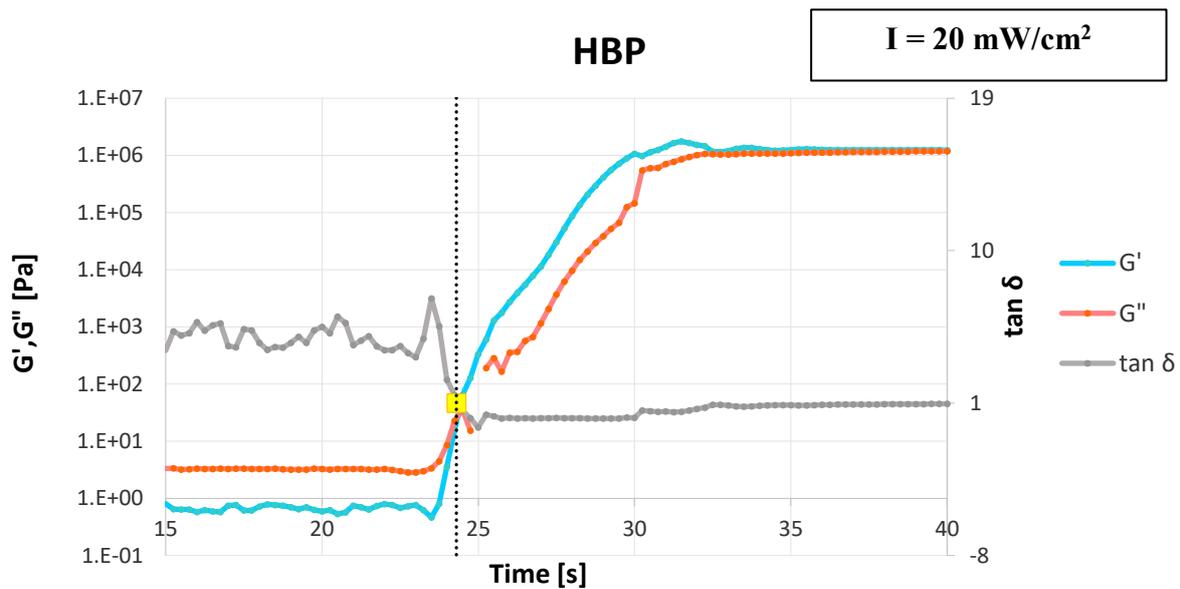


Figura 3.19: modulo conservativo elastico, modulo di dissipazione, $\tan \delta$ *versus* tempo per il sistema HBP. Il punto in giallo evidenzia il gel-point.

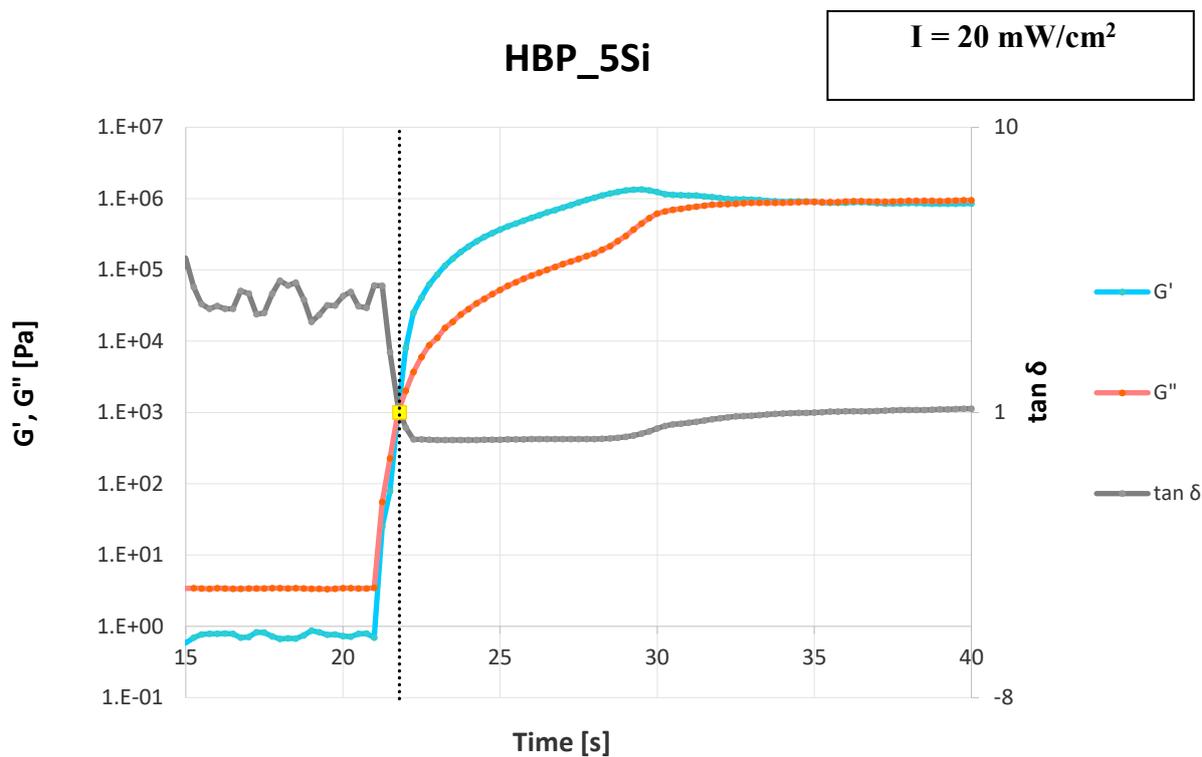


Figura 3.20: modulo conservativo elastico, modulo di dissipazione, $\tan \delta$ *versus* tempo per il sistema HBP_5Si. Il punto in giallo evidenzia il gel-point.

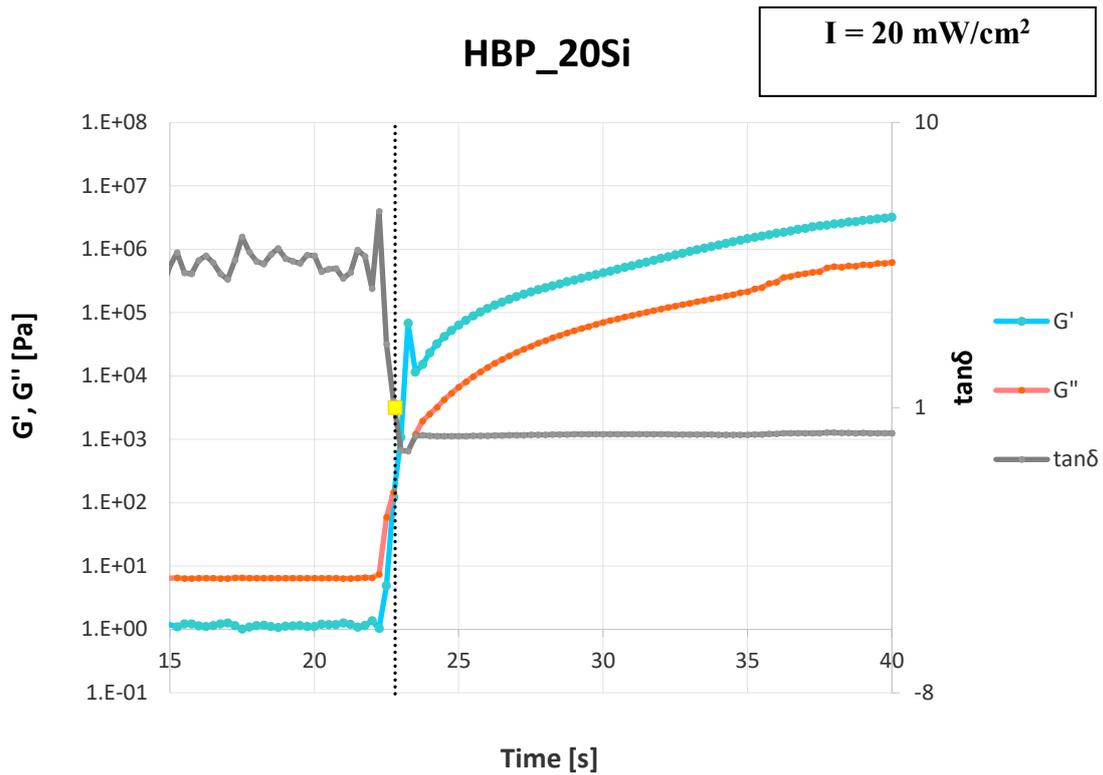


Figura 3.21: modulo conservativo elastico, modulo di dissipazione, $\tan \delta$ versus tempo per il sistema HBP_20Si. Il punto in giallo evidenzia il gel-point.

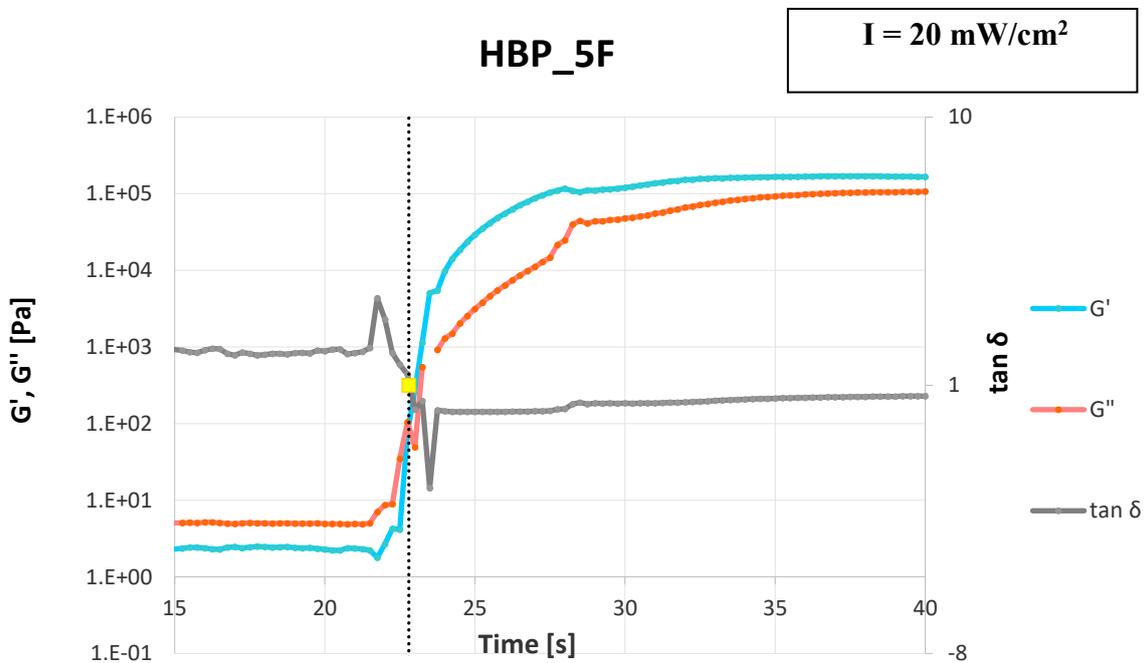


Figura 3.22: modulo conservativo elastico, modulo di dissipazione, $\tan \delta$ versus tempo per il sistema HBP_5F. Il punto in giallo evidenzia il gel-point.

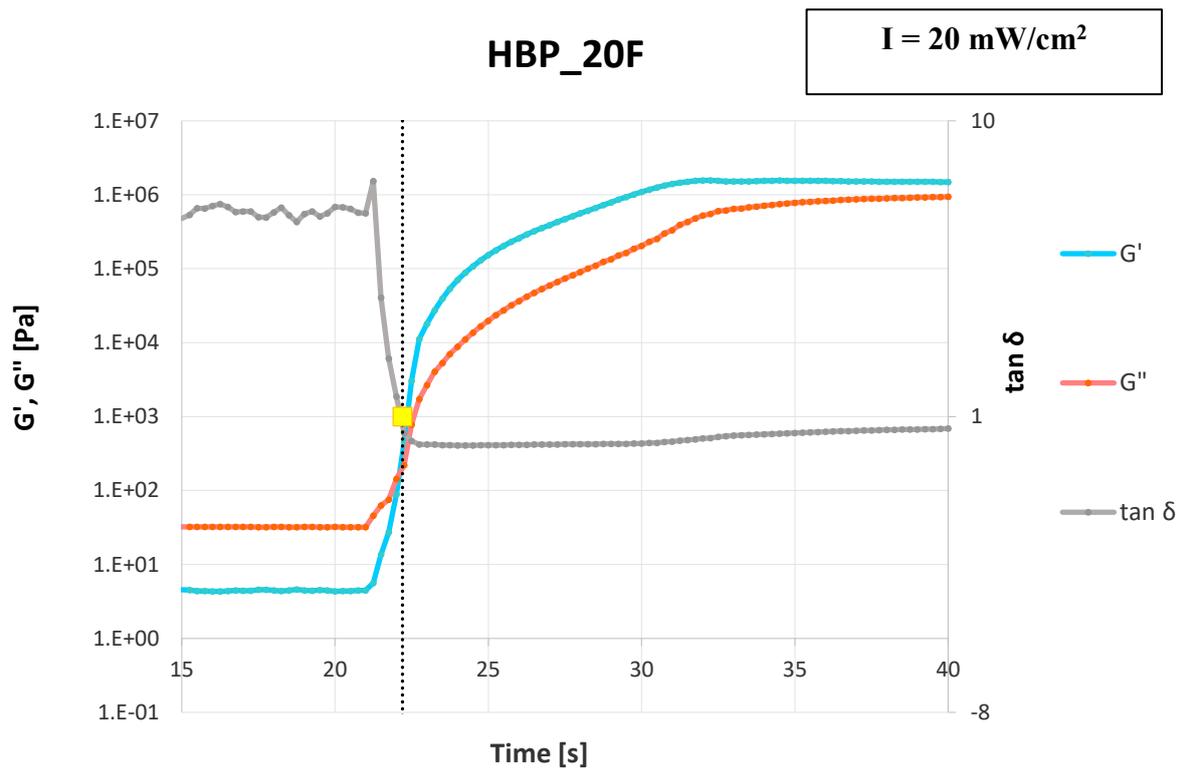


Figura 3.23: modulo conservativo elastico, modulo di dissipazione, $\tan \delta$ *versus* tempo per il sistema HBP_20F. Il punto in giallo evidenzia il gel-point.

Per avere un confronto dell'influenza dell'intensità per ciascuna formulazione testata, nei seguenti grafici (da figura 3.24 a figura 3.33) sono raggruppate le prove alle diverse intensità per lo stesso tipo di composizione analizzata. I grafici mostrano l'andamento dell'angolo di fase δ (in radianti) e del modulo complesso G^* (in Pascal) in funzione del tempo.

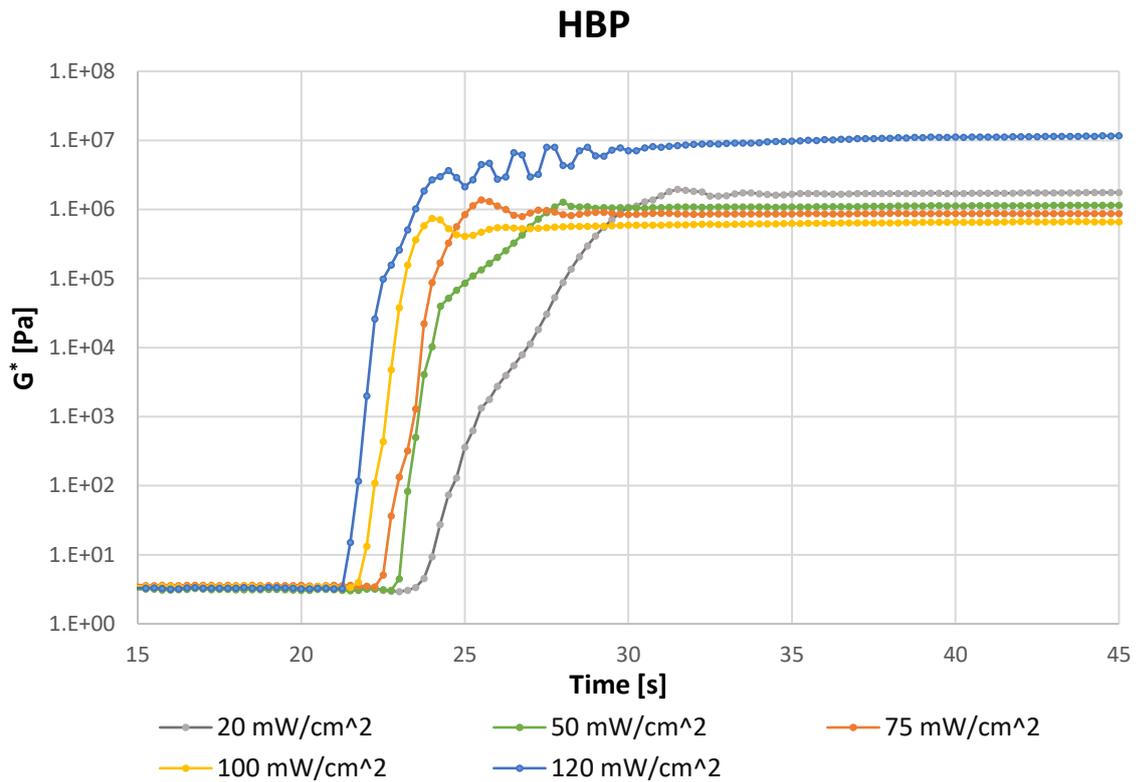


Figura 3.24: andamento del modulo complesso G^* per le diverse intensità testate per il sistema HBP.

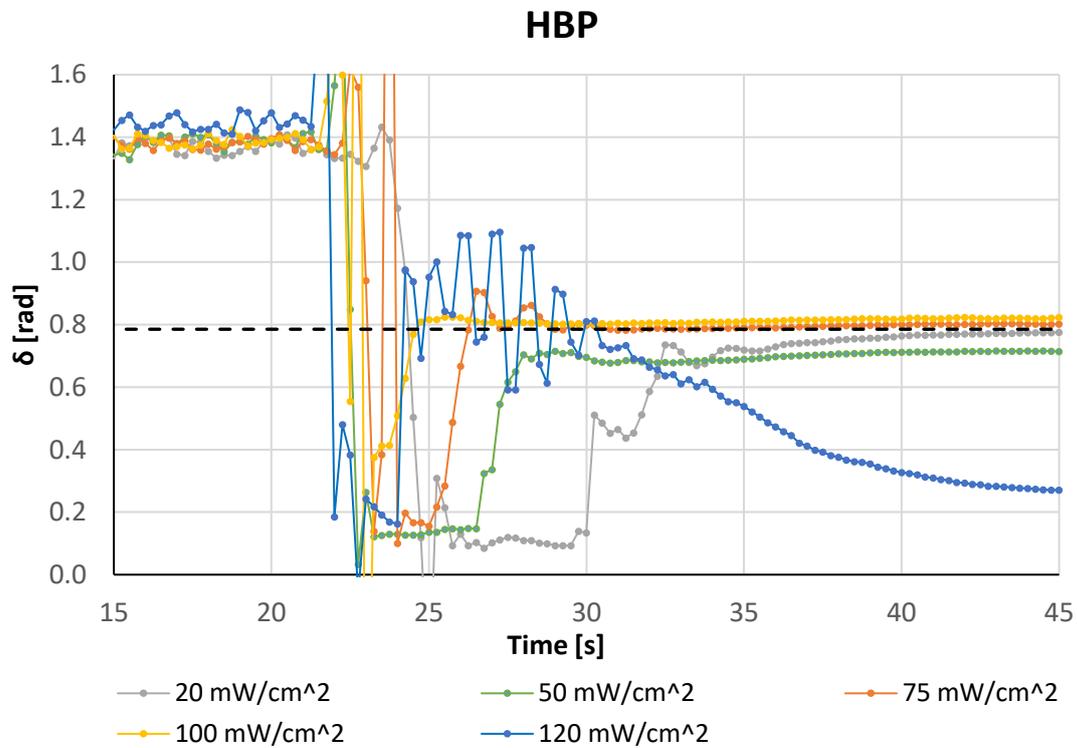


Figura 3.25: andamento dell'angolo di fase per le diverse intensità testate per il sistema HBP. La linea tratteggiata nera indica il valore equivalente a $\tan \delta = 1$ (circa 0.78 radianti).

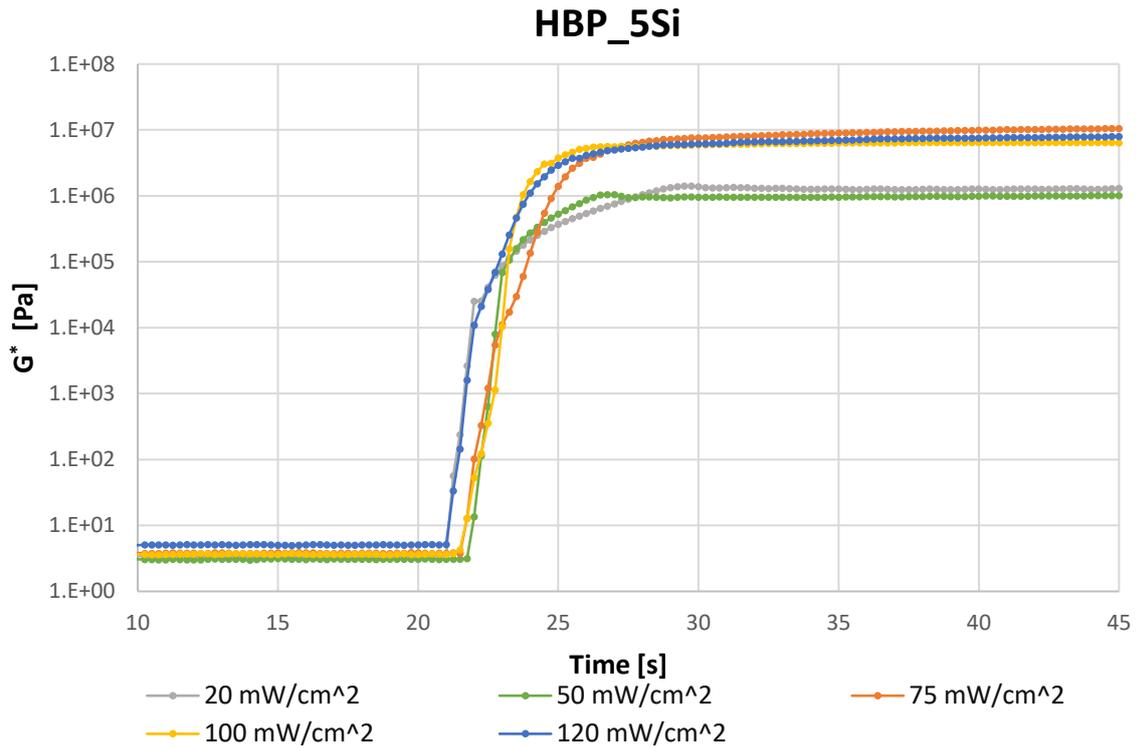


Figura 3.26: andamento del modulo complesso G^* per le diverse intensità testate per il sistema HBP_5Si.

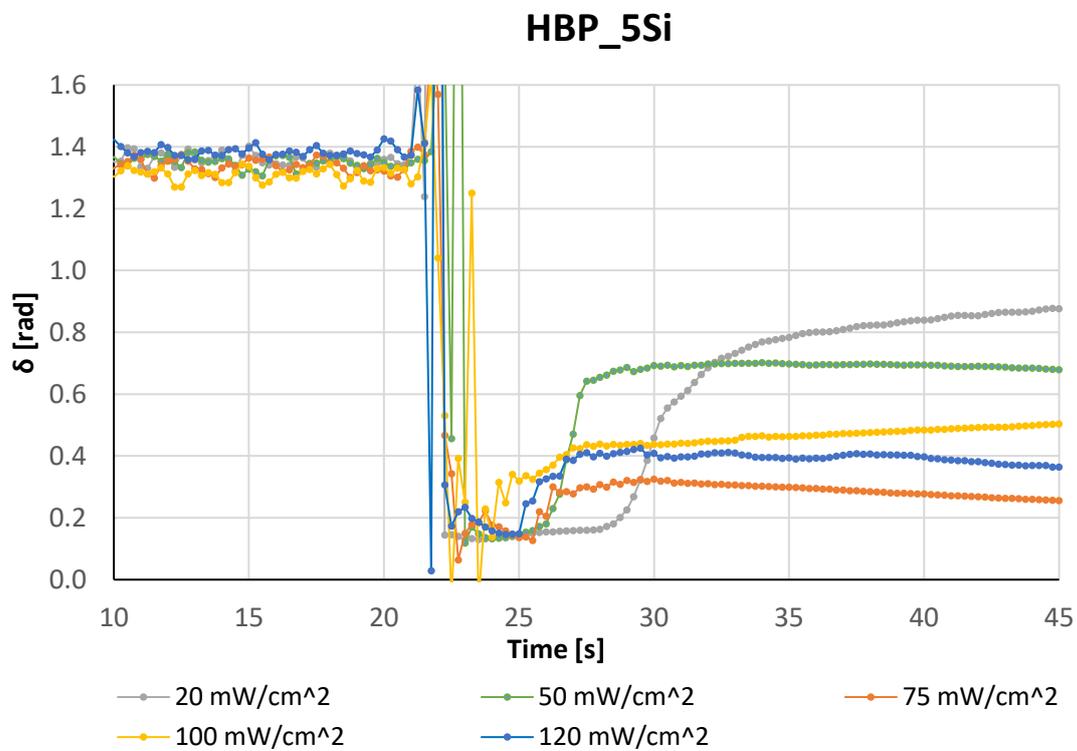


Figura 3.27: andamento dell'angolo di fase per le diverse intensità testate per il sistema HBP_5Si. La linea tratteggiata nera indica il valore equivalente a $\tan \delta = 1$ (circa 0.78 radianti).

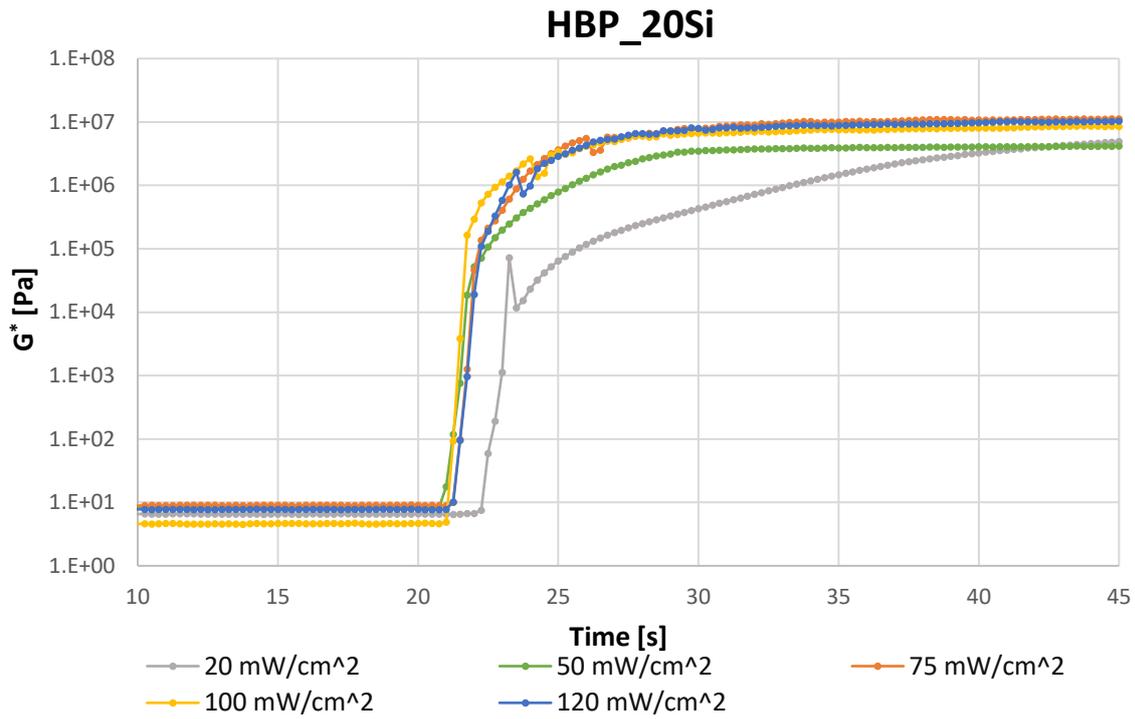


Figura 3.28: andamento del modulo complesso G^* per le diverse intensità testate per il sistema HBP_20Si.

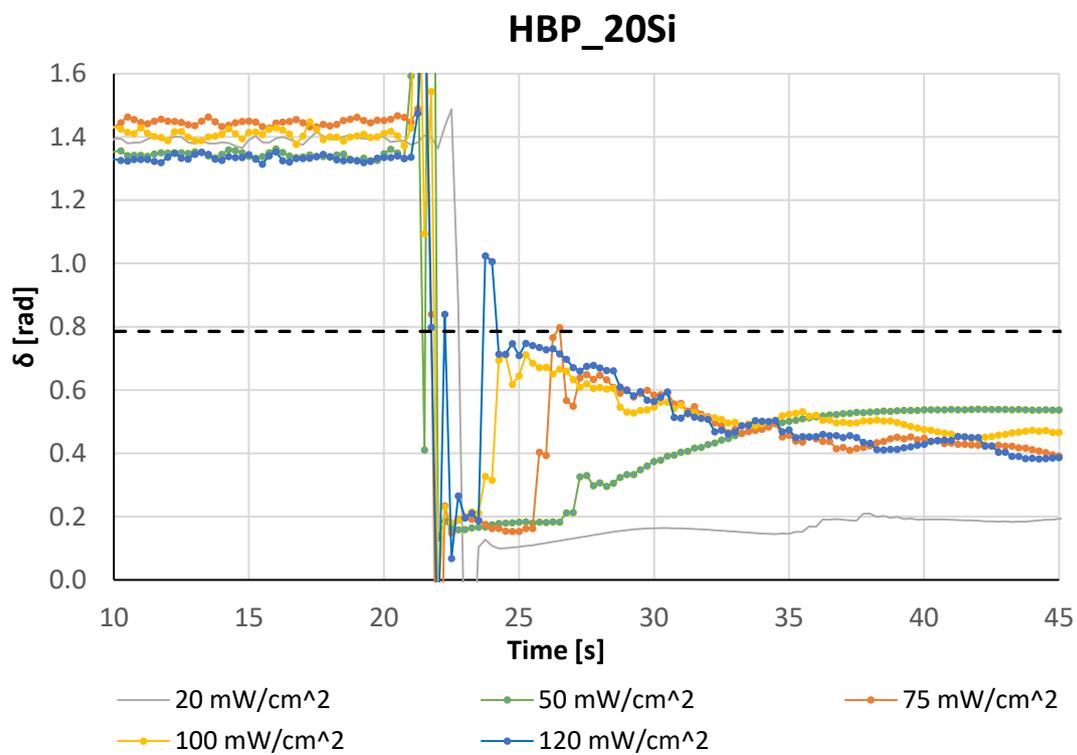


Figura 3.29: andamento dell'angolo di fase per le diverse intensità testate per il sistema HBP_20Si. La linea tratteggiata nera indica il valore equivalente a $\tan \delta = 1$ (circa 0.78 radianti).

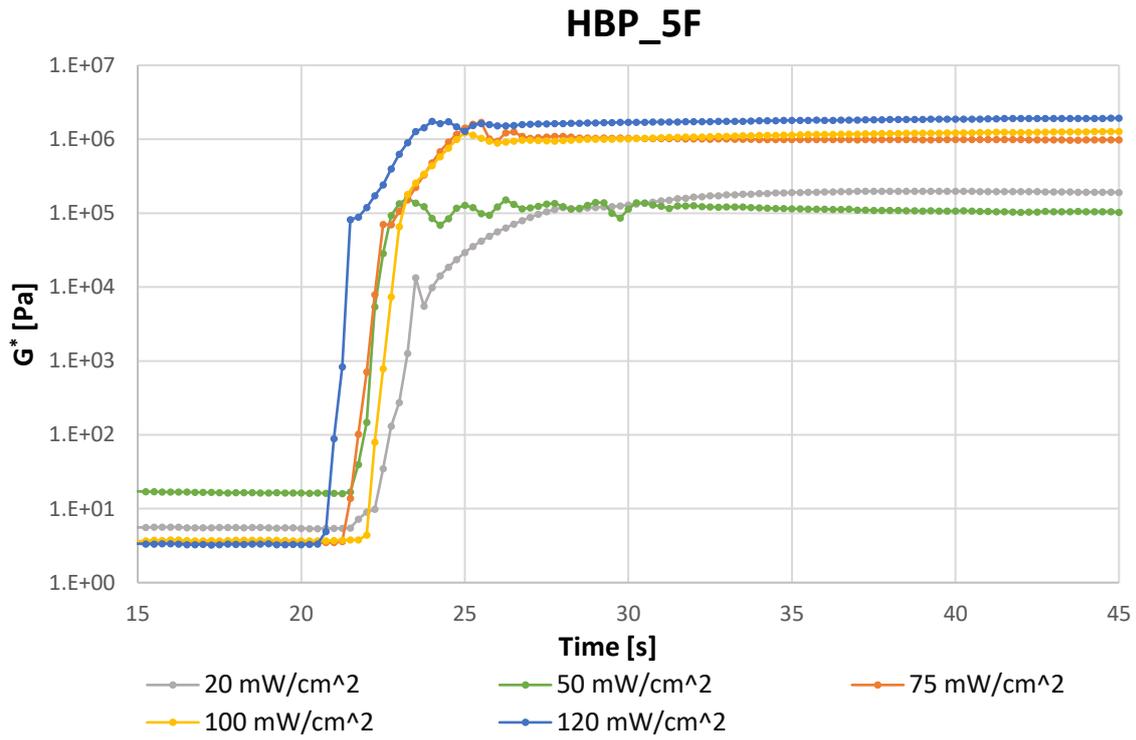


Figura 3.30: andamento del modulo complesso G^* per le diverse intensità testate per il sistema HBP_5F.

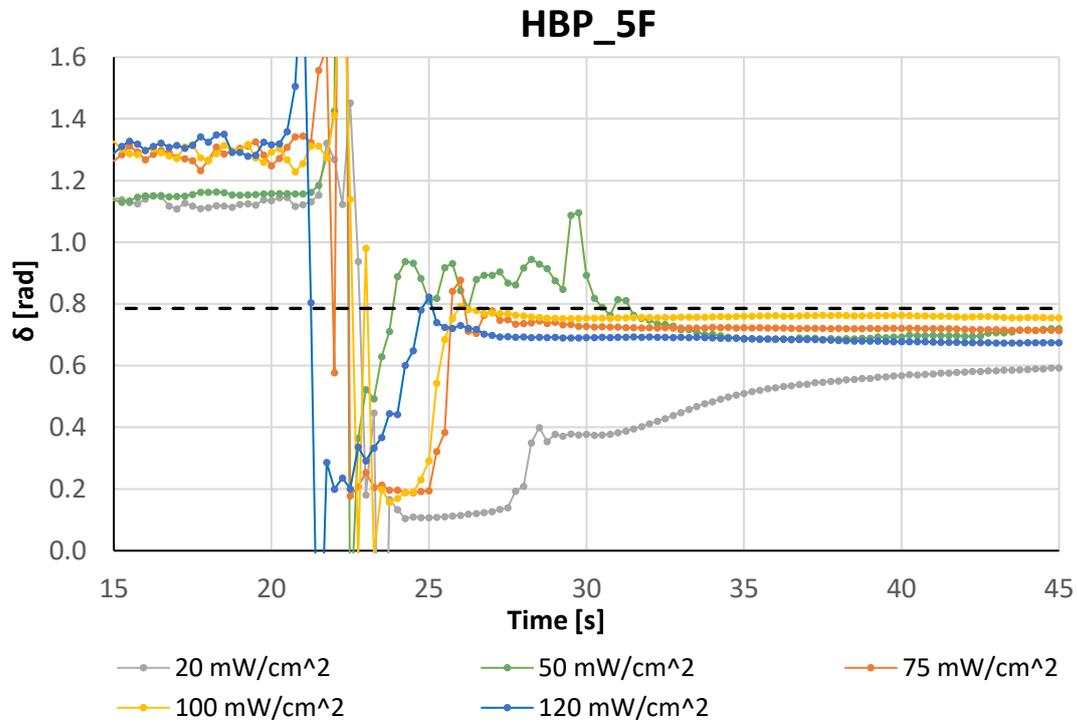


Figura 3.31: andamento dell'angolo di fase per le diverse intensità testate per il sistema HBP_5F. La linea tratteggiata nera indica il valore equivalente a $\tan \delta = 1$ (circa 0.78 radianti).

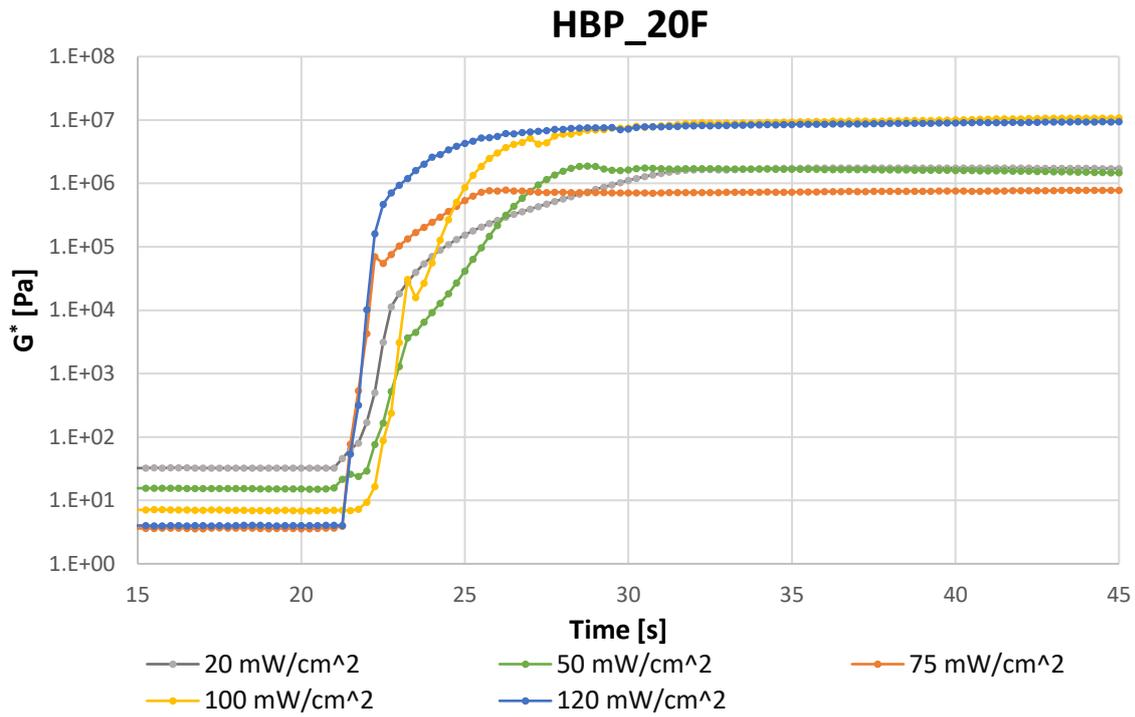


Figura 3.32: andamento del modulo complesso G^* per le diverse intensità testate per il sistema HBP_20F.

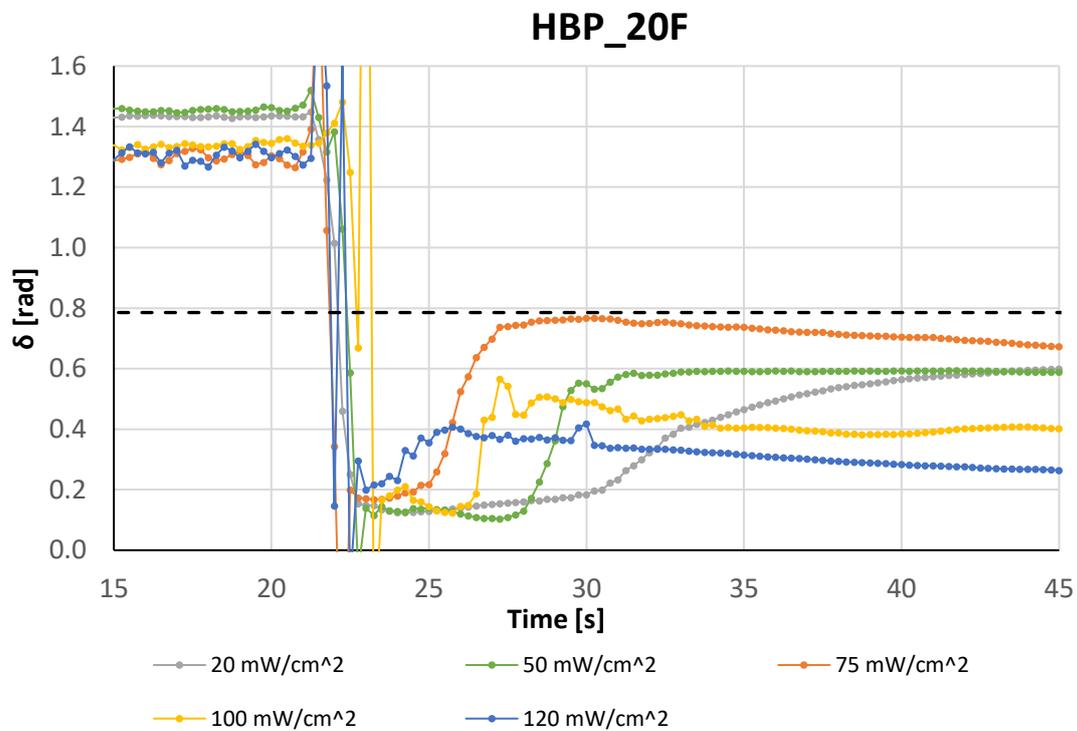


Figura 3.33: andamento dell'angolo di fase per le diverse intensità testate per il sistema HBP_20F. La linea tratteggiata nera indica il valore equivalente a $\tan \delta = 1$ (circa 0.78 radianti).

Dopo pochi secondi dall'accensione della lampada, il modulo complesso G^* incrementa il suo valore di alcuni ordini di grandezza, fino a raggiungere un *plateau*, dove si raggiunge anche il limite superiore di coppia del reometro. Ad intensità sempre più alte, il tempo di induzione durante il quale il materiale rimane in uno stato liquido è sempre più basso e la rigidità del materiale cresce più rapidamente. Questa osservazione può essere riferita anche all'angolo di fase: si osserva che il decremento dell'angolo di fase successivo all'accensione della lampada viene ritardato al diminuire dell'intensità UV utilizzata.

Il sistema prima dell'accensione della lampada presenta un angolo di fase prossimo ai 90° per tutte le formulazioni analizzate: non vi è alcuna influenza sul comportamento reologico pre-polimerizzazione con l'aggiunta dei tensioattivi (seppur molto viscosi).

La vetrificazione (identificabile con un picco nella curva $\tan \delta$ versus tempo) non si presenta in nessuna delle prove condotte.

Nelle seguenti tabelle (Tabella 3.11, 3.12) sono raggruppati i tempi di gelificazione registrati per le varie composizioni alle diverse intensità per le prove di fotoreologia e foto-DSC rispettivamente. Possono essere fatte le seguenti osservazioni:

- i tempi di gel-point diminuiscono all'aumentare dell'intensità UV usata per la polimerizzazione, risultato in accordo con quanto trovato nelle prove foto-DSC;
- i tempi di gelificazione per le due prove non coincidono: si registrano tempi più alti nelle prove fotoreologiche rispetto a quanto ottenuto nelle prove di photo-DSC, dove i tempi risultavano compresi tra 1 e 2 secondi; tuttavia i trend riferiti all'influenza dell'intensità UV sono i medesimi;
- le differenze tra le varie composizioni sono più visibili alle basse intensità: l'aggiunta di un comonomero ha l'effetto di anticipare il momento in cui il sistema si trasforma da liquido viscoso a solido viscoelastico;

Tabella 3.11: Tempi di gelificazione del sistema (in secondi, a partire dall'accensione della lampada) ottenuti dalle prove fotoreologiche.

Composizione mW/cm ²	HBP	HBP_5Si	HBP_20Si	HBP_5F	HBP_20F
20	4.3	2.7	2.8	2.8	2.2
50	2.5	2.3	1.9	2.3	2.3
75	3	2.1	1.8	1.9	1.9
100	2.3	2	1.7	1.9	1.4
120	1.8	1.6	1.7	1.2	1.2

Tabella 3.12: Tempi di gelificazione del sistema (in secondi, a partire dall'accensione della lampada) ottenuti dalle prove foto-DSC.

Composizione mW/cm ²	HBP	HBP_5Si	HBP_20Si	HBP_5F	HBP_20F
20	1.80	1.35	1.45	1.50	1.60
50	1.45	1.30	1.35	1.30	1.40
75	1.20	1.30	1.40	1.20	1.20
100	1.20	1.15	1.40	1.20	1.20
120	1.00	1.10	1.10	/	/

3.3 Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in tempo reale

Prove di spettroscopia infrarossa sono state effettuate su alcune delle composizioni precedentemente analizzate e su altre formulazioni (cfr. tabella 2.2) nuove formulazioni. In particolare le composizioni selezionate sono state analizzate alle seguenti intensità:

- HBP analizzato a 30 e 60 mW/cm²;
- HBP_05Si analizzato a 30 e 60 mW/cm²;
- HBP_1Si analizzato a 15, 30, 60 mW/cm²;
- HBP_5Si analizzato a 15, 30, 60 mW/cm².

Le figure dalla 3.34 alla 3.37 mostrano l'andamento della conversione (calcolata secondo l'equazione 2.6) in funzione del tempo. Per ogni prova, la lampada è stata accesa manualmente dopo un tempo pari a 15 secondi.

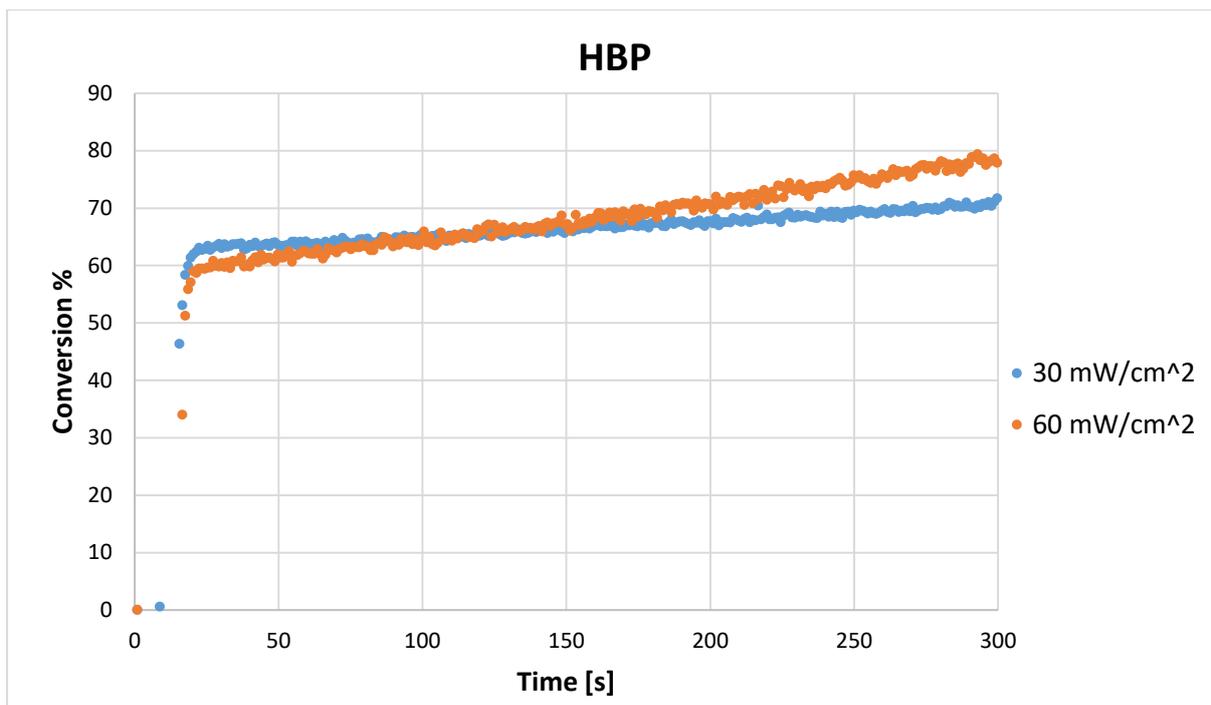


Figura 3.34: cinetica di fotopolimerizzazione per il sistema HBP a differenti intensità.

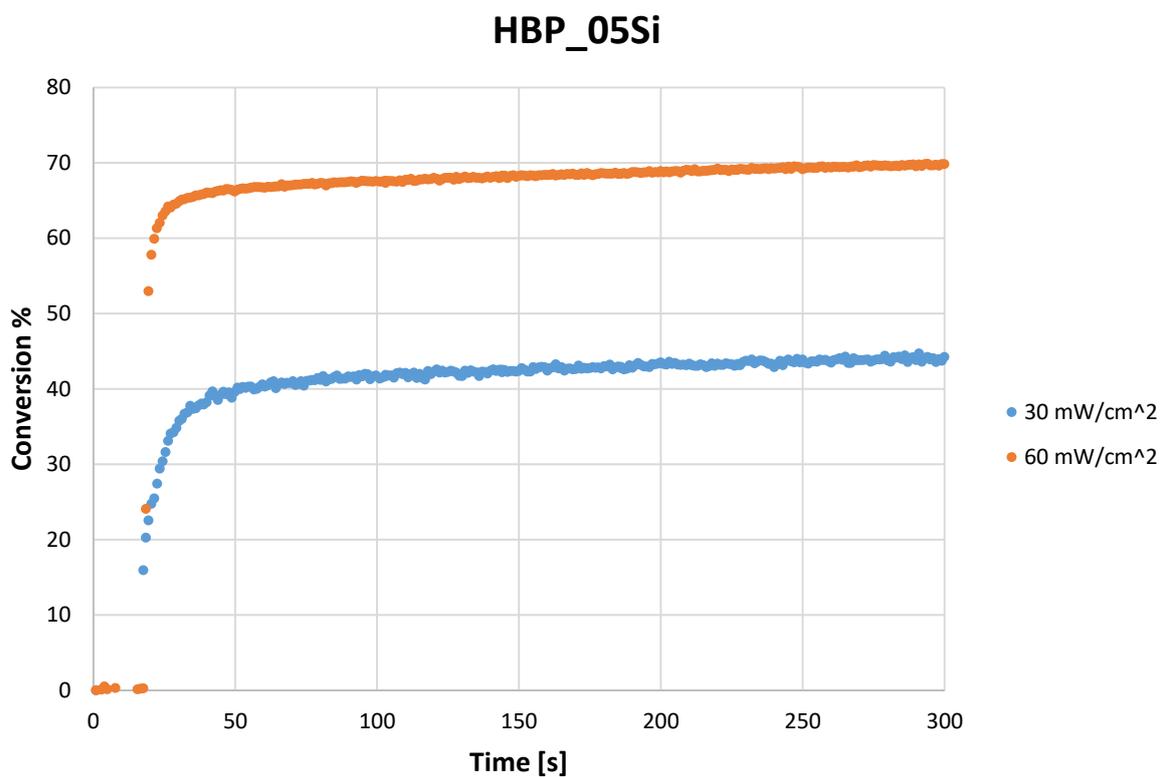


Figura 3.35: cinetica di fotopolimerizzazione per il sistema HBP_05Si a differenti intensità.

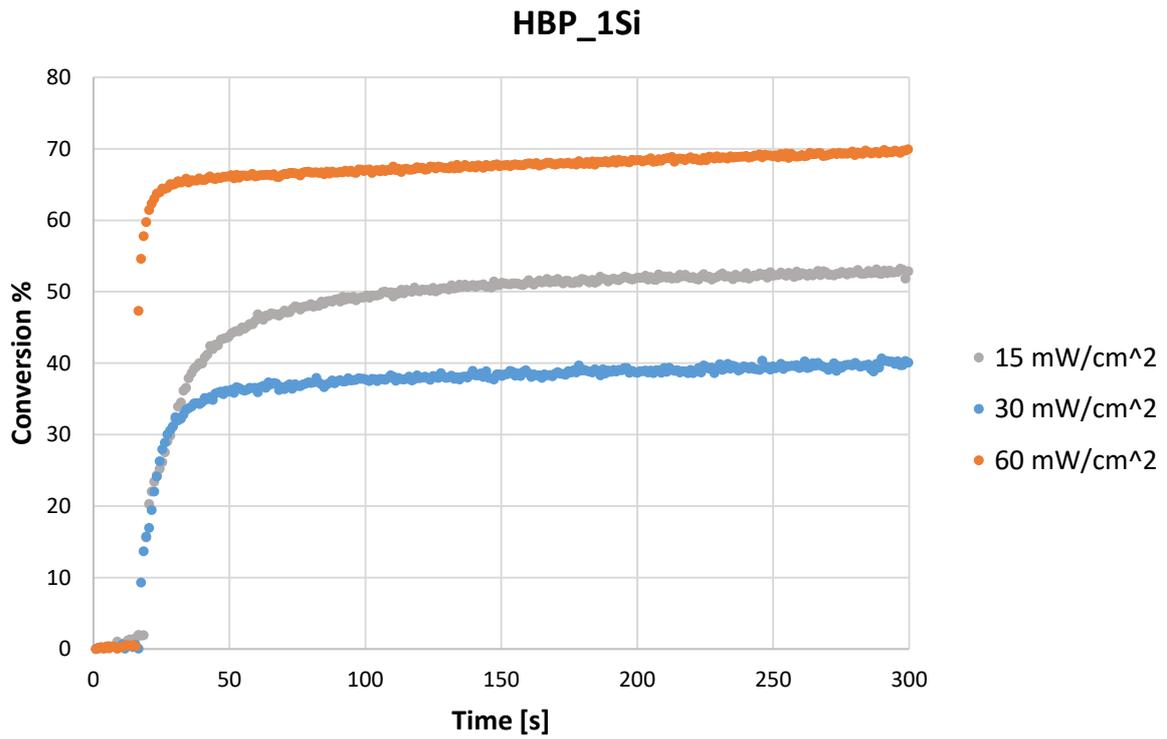


Figura 3.36: cinetica di fotopolimerizzazione per il sistema HBP_1Si a differenti intensità.

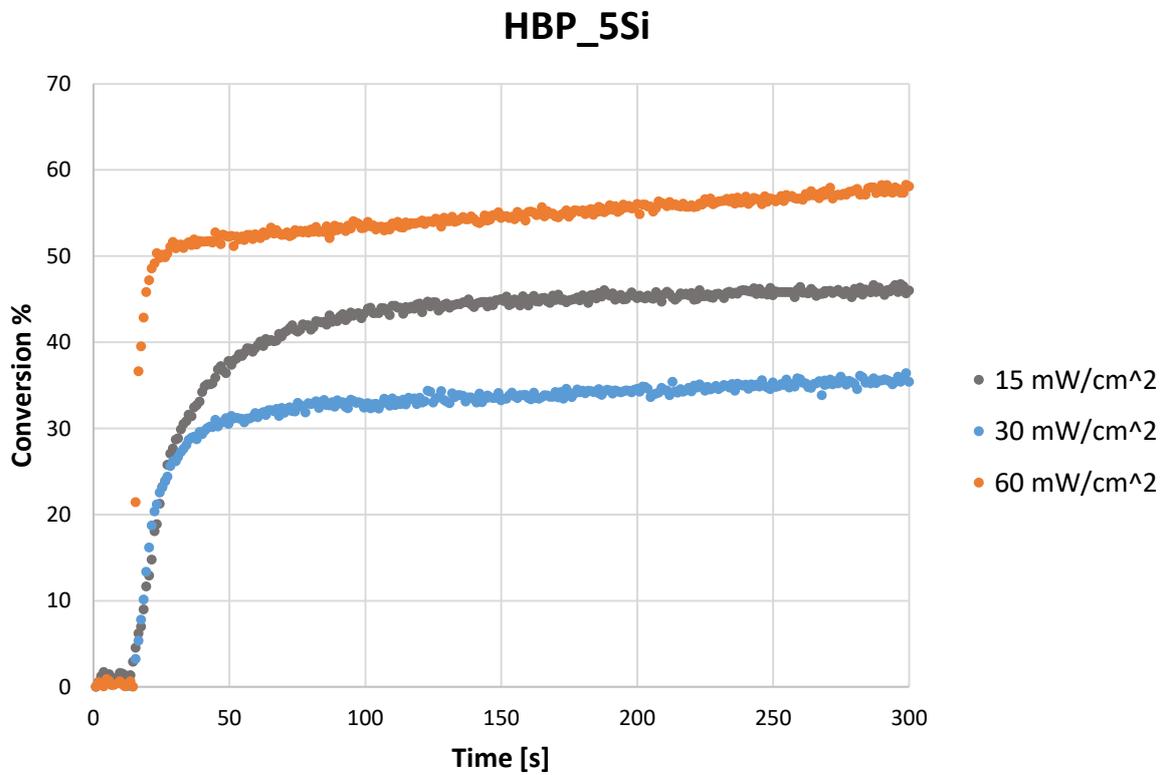


Figura 3.37: cinetica di fotopolimerizzazione per il sistema HBP_5Si a differenti intensità.

Confrontando i risultati delle prove sul sistema HBP ottenute dalla spettroscopia IR con quelle della foto-DSC (tabella 3.13), per l'intensità di 60 mW/cm² si ha un valore di conversione finale vicino a quello della prova sulla stessa composizione a 50 mW/cm². Per l'intensità 30 mW/cm² si registra una conversione finale più bassa di circa il 10% rispetto alla prova foto-DSC sullo stesso sistema a 20 mW/cm². Per l'altra composizione in comune tra i due metodi analizzata (HBP_5Si), si hanno valori di conversione finale molto più bassi con la spettroscopia IR rispetto alle prove con foto-DSC, con una strana tendenza delle prove a 15 mW/cm² a superare il valore di conversione finale delle prove a 30 mW/cm² per i sistemi HBP_1Si e HBP_5Si. Quello che emerge dalle prove di spettroscopia infrarossa è la drastica diminuzione del valore di conversione finale al crescere della concentrazione del co-monomero silconico. La reattività del sistema (molto evidente nelle prove a 60 mW/cm²) è molto alta: il sistema raggiunge valori di conversione prossimi a quella finale in circa 30 secondi, per tutti i sistemi analizzati.

Le differenze emerse tra le prove di spettroscopia e quelle di foto-DSC possono essere giustificate dalla considerazione che il metodo fotocalorimetrico sia "meno diretto" per il calcolo della conversione finale. Se la spettroscopia infrarossa si basa sull'effettiva scomparsa dei doppi legami dell'area della banda di assorbimento del doppio legame C=C a 1636 cm⁻¹, la fotocalorimetria-DSC, come si evince dall'equazione 2.3, mette in gioco diversi parametri che potrebbero influenzare il calcolo della conversione come ad esempio il peso equivalente in acrilati dipendente dal tipo di caratterizzazione fatta sulla resina dal fornitore, il calore di reazione misurato dalla cella e realmente dovuto alla rottura dei doppi legami C=C e quello dipendente dall'illuminazione della lampada UV o da reazioni secondarie.

Tuttavia, le prove foto-DSC rispetto alle prove di spettroscopia infrarossa presentano il vantaggio di essere svolte sotto l'azione di un flusso di azoto costante e quindi in teoria dovrebbero risentire di meno dell'effetto di inibizione dell'ossigeno, il quale può aver influenzato pesantemente i risultati di conversione finale delle prove spettroscopiche.

Tabella 3.13: Confronto tra le conversioni finali ottenute dalle prove FT-IR (in alto) e foto-DSC (in basso).

mW/cm²	Composizione	HBP	HBP_5_Si
15		/	46%
30		71%	36%
60		78%	57%

mW/cm²	Composizione	HBP	HBP_5Si
20		81%	90%
50		79%	94%

3.4 Nanocomposito NFC + HBP

La bagnabilità delle superfici preparate a partire dalla cellulosa nano-fibrillata è stata studiata mediante la misura di angoli di contatto statici; la morfologia delle superfici è stata studiata dalle immagini ottenute al SEM.

3.4.1 Fogli di NFC

Le seguenti immagini ottenute al SEM mostrano le differenze tra le composizioni testate: la struttura fibrosa del foglio pre-processato è completamente ricoperta dalla resina (figure 3.38 e 3.39). Le immagini relative al gel di NFC (figure 3.40 e 3.41) invece evidenziano come la struttura fibrosa propria della cellulosa nanofibrillata sia conservata.

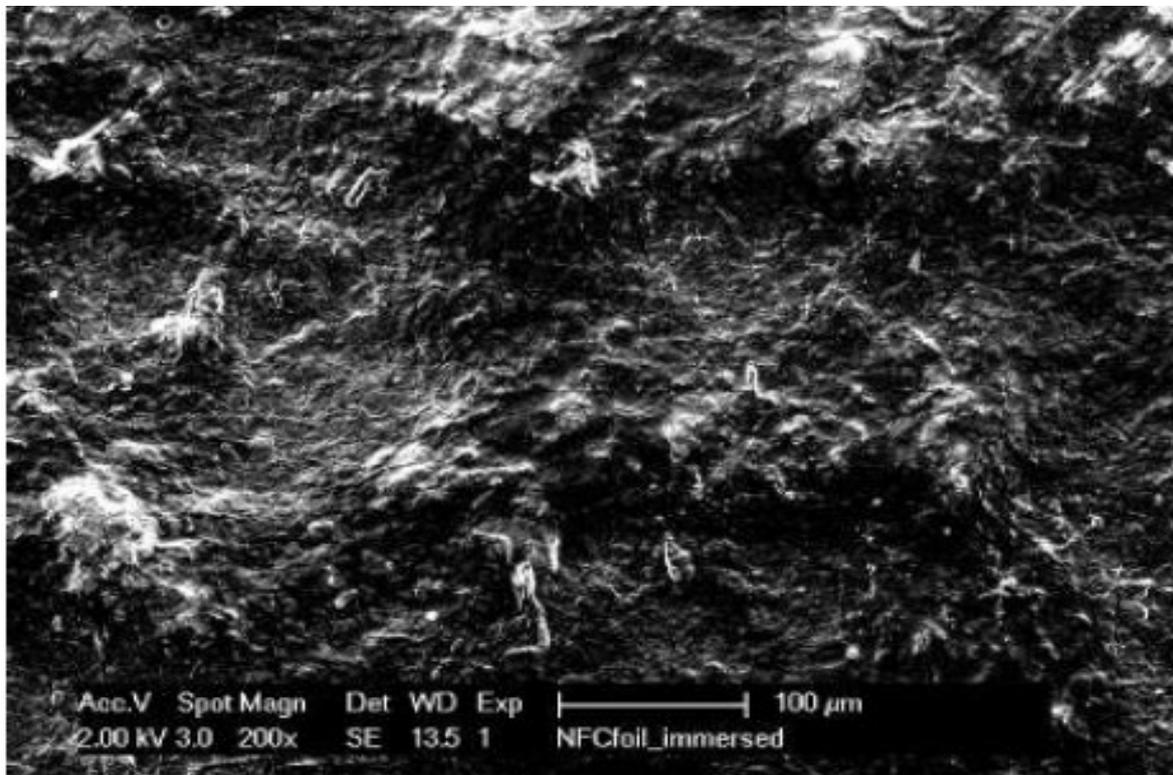


Figura 3.38: Foglio di NFC pre-processato immerso nella resina HBP_5F (scala 100 μm).

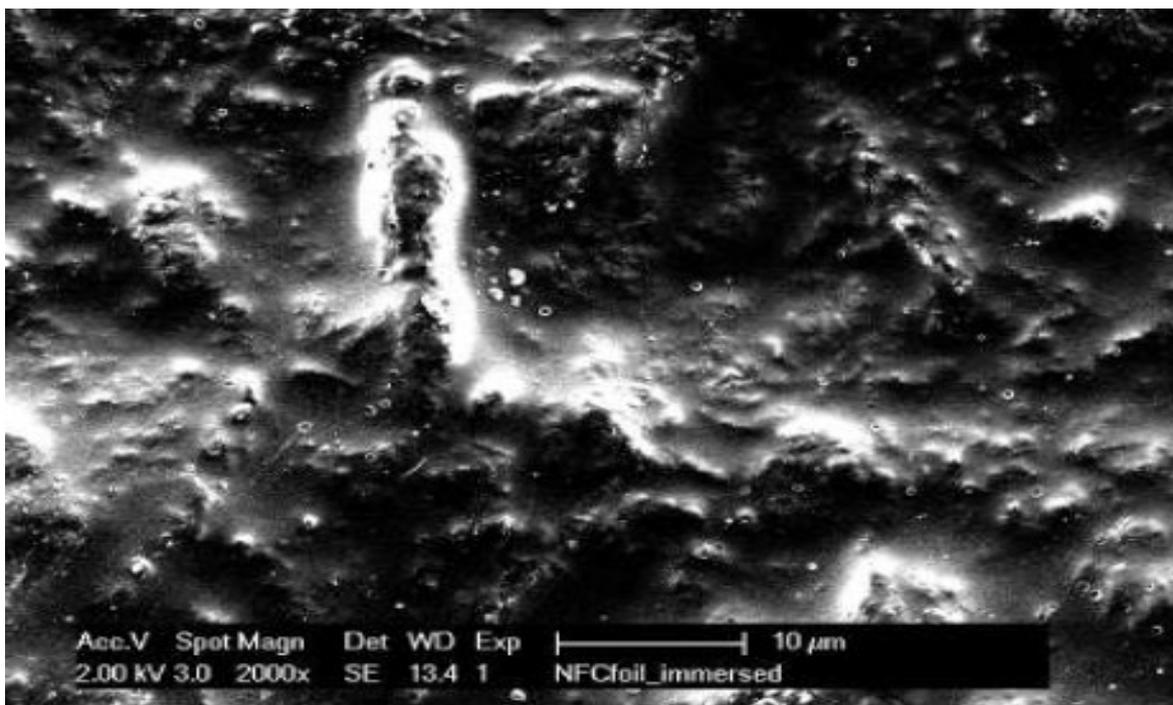


Figura 3.39: Foglio di NFC pre-processato immerso nella resina HBP_5F (scala 10 μm).

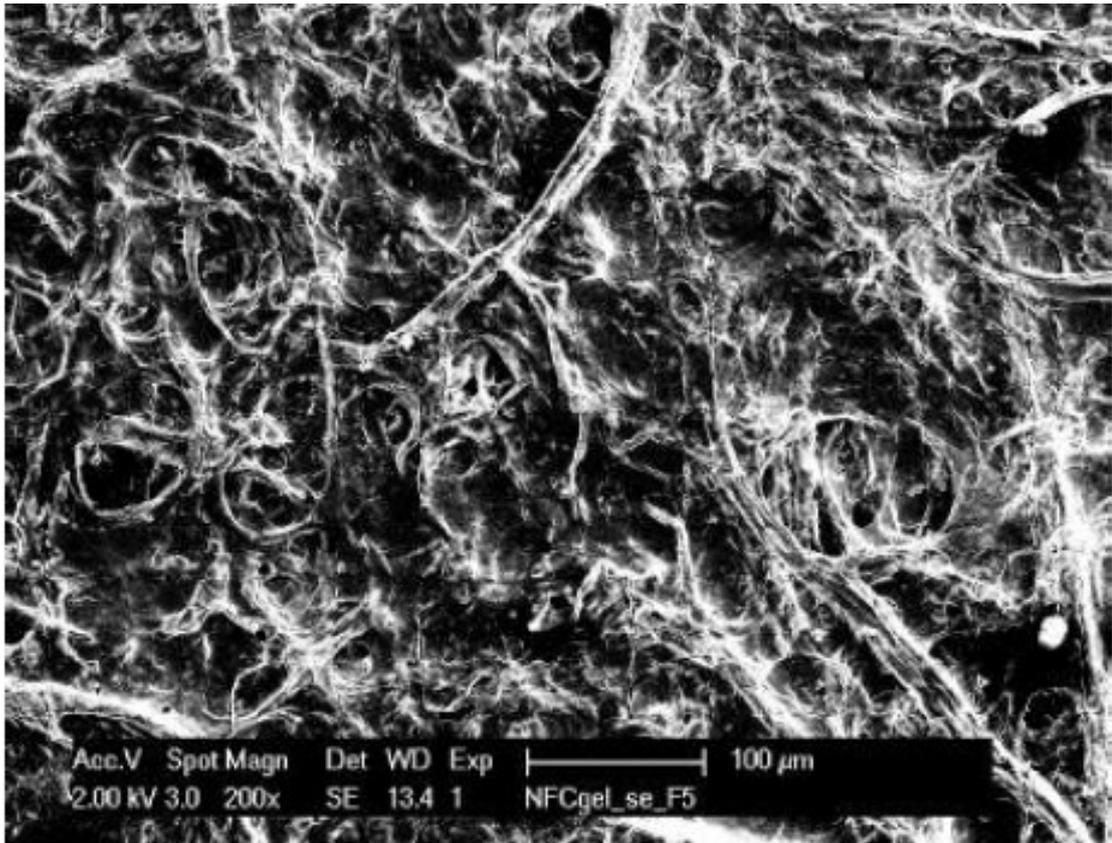


Figura 3.40: gel NFC sottoposto a scambio di solvente e addizionato a HBP_5F (scala 100 μm).

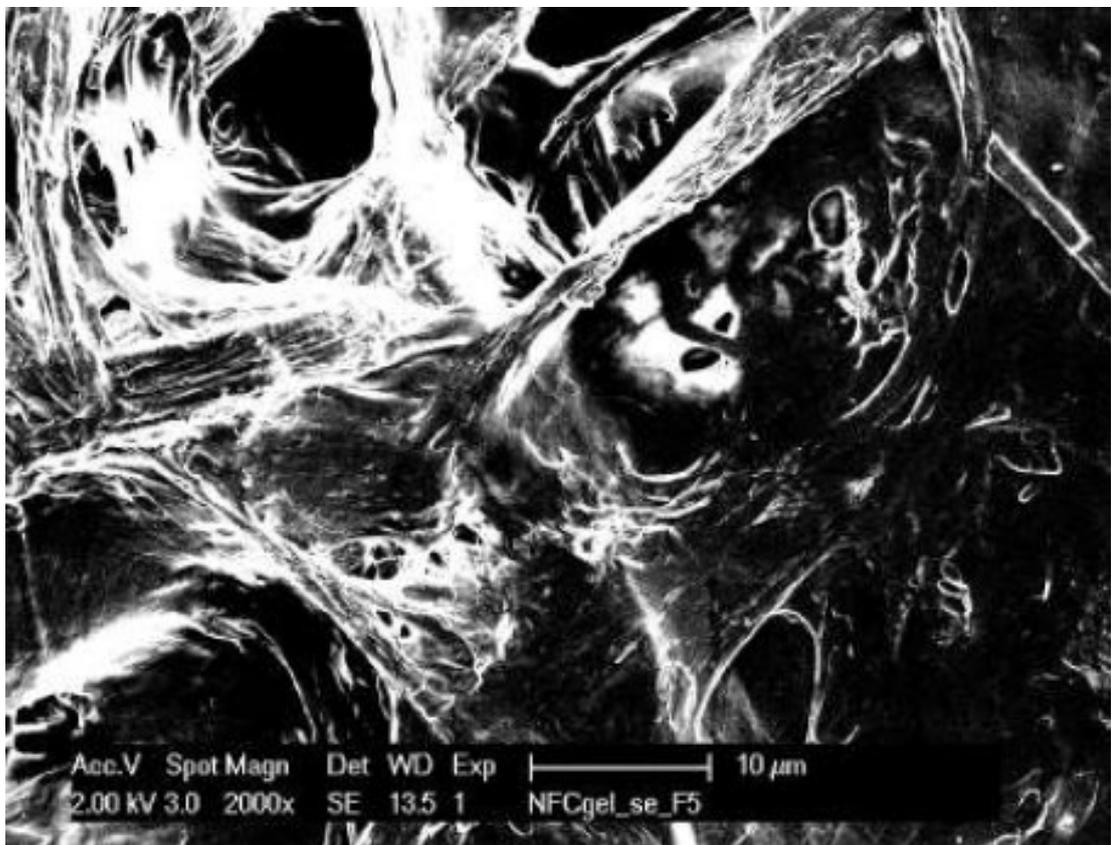


Figura 3.41: gel NFC sottoposto a scambio di solvente e addizionato a HBP_5F (scala 10 μm).

Gli angoli di contatto misurati per i fogli di NFC pre-processati sono presentati nella tabella 3.14: WCA e OCA stanno rispettivamente per *Water Contact Angle* e *Oil Contact Angle*, s.s sta per “scambio di solvente” (acqua – etanolo), funz. sta per “funzionalizzazione” (con *coupling agent* nonafluoroetiltrimetossisilano), imm. sta per “immersione nella resina”. In figura 3.42 è presentata una situazione di forte restringimento del materiale ottenuto per una delle superfici: in questi casi non è stato possibile misurare l’angolo di contatto.



Figura 3.42: esempio di restringimento su fogli di NFC. Il campione a destra è al 50% in peso di NFC gel e HBP_5Si. Il campione a sinistra è al 25% in peso di gel di NFC con resina HBP.

Tabella 3.14: Angoli di contatto statici misurati per le superfici in forma di foglio ottenuti da NFC.

Base	Resina	Processo	WCA [°]	OCA [°]
Foglio	/	/	Assorbimento goccia	/
Gel	/	/	Assorbimento goccia	/
0.25 Gel	HBP_5F	/	100±0.4	/
0.5 Gel	HBP_5F	/	45.2±4.8	/
0.75 Gel	HBP_5F	/	0	/
0.5 Gel	HBP	s.s	71.6±3.0	/
0.75 Gel	HBP	s.s	68.1±5.7	/
0.5 Gel	HBP_5F	s.s	110.1±0.7	/

Base	Resina	Processo	WCA [°]	OCA [°]
1 Gel	/	s.s.+funz	47.5±3.1	67.6±4.7
0.5 Gel	HBP_5F	s.s+funz	74.2±1.5	79.3±2.7
Foglio	HBP_20F	imm	101.6±0.6	/

Entrambi i fogli “grezzi” di NFC, uno dei quali ottenuto dal gel, mostrano lo stesso comportamento idrofilico della cellulosa: le gocce d’acqua vengono immediatamente assorbite sulla superficie. Le formulazioni preparate aggiungendo la resina fotopolimerizzabile HBP_5F presentano valori di angolo di contatto statico per l’acqua che diminuiscono al diminuire della percentuale di resina presente nella formulazione, arrivando ad assorbire completamente la goccia d’acqua per la formulazione al 75% in peso di gel. La caratteristica che più si evidenzia per queste formulazioni è la mancanza di una perfetta omogeneizzazione tra gel di NFC e resina, dovuta all’incompatibilità tra solvente acquoso e resina.

Per ovviare a questo problema è stato condotto uno scambio di solvente acqua – etanolo per aumentare l’affinità tra le componenti: è stato raggiunto un incremento dell’angolo di contatto dal valore di 45.2° a 110.1° per la formulazione al 50% di gel addizionata alla resina HBP_5F. Quest’ultima superficie dunque presenta un comportamento idrofobico.

La funzionalizzazione con il *coupling agent* nonafluoroetiltrimetossisilano ha portato ad ottenere un foglio con una minore affinità all’acqua (47.5°) se paragonato al foglio ottenuto dal gel testato inizialmente (0°). Tuttavia l’angolo di contatto statico per l’acqua per il composito gel funzionalizzato - resina HBP_5F è minore di quello raggiunto dalla sola resina (80°). Con i gel sottoposti a scambio di solvente e funzionalizzazione si iniziano a notare i primi incrementi in termini di *oil contact angle* (valore massimo raggiunto 79.3°).

A causa dell’elevato restringimento durante lo step di essiccamento, le superfici in forma di fogli di NFC a partire da fogli pre-processati hanno presentato notevoli difficoltà per la loro preparazione, anche in condizioni di evaporazione del solvente a temperatura ambiente e pressione atmosferica sotto cappa. Nonostante i problemi nella preparazione, il foglio ottenuto e immerso nella resina HBP_20F mostra un buon comportamento idrofobico (101.6°).

3.4.2 Aerogel a base NFC

La morfologia dell’aerogel di NFC si presenta con disomogeneità: la superficie superiore mostra una struttura differente rispetto all’interno o alla superficie laterale. Questo effetto è dovuto alla superficie con la quale il gel di cellulosa viene a contatto durante la sua trasformazione in aerogel. Le figure 3.42 e 3.43 ottenute al SEM mostrano la differenza tra l’aerogel formato a contatto con il becher presente nel liofilizzatore e quello a contatto con l’aria rispettivamente.

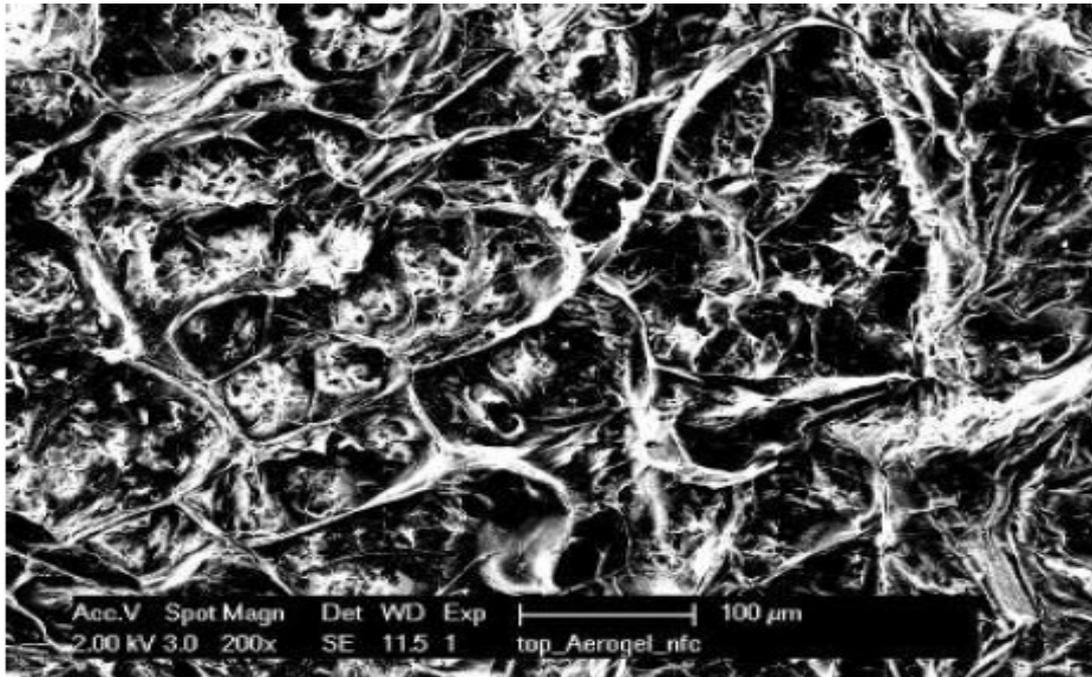


Figura 3.42: parte superiore dell'aerogel di NFC a contatto con il becher durante la sua produzione (scala 100 μm).

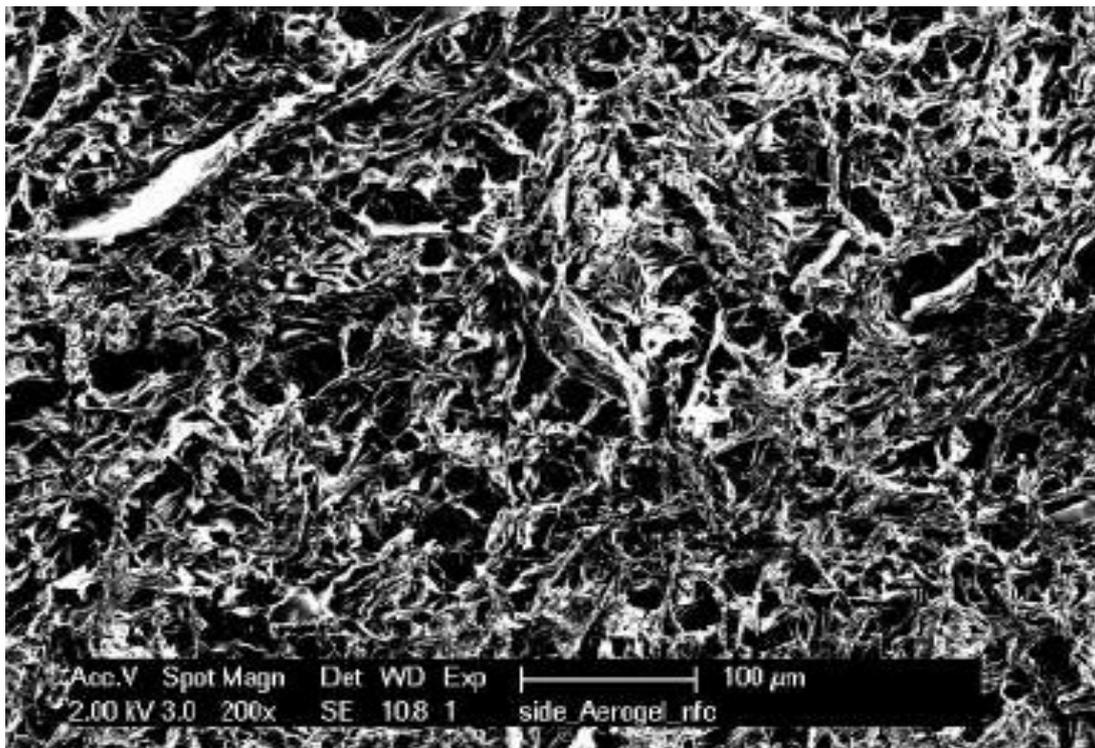


Figura 3.43: superficie laterale dell'aerogel di NFC, esposta all'aria durante la produzione (scala 100 μm).

Nelle seguenti figure 3.44 e 3.45 invece è mostrato l'effetto ottenuto sulla morfologia dell'aerogel se "strappato" (fig. 3.44) oppure se sezionato fino ad ottenere una lamina (fig.3.45).

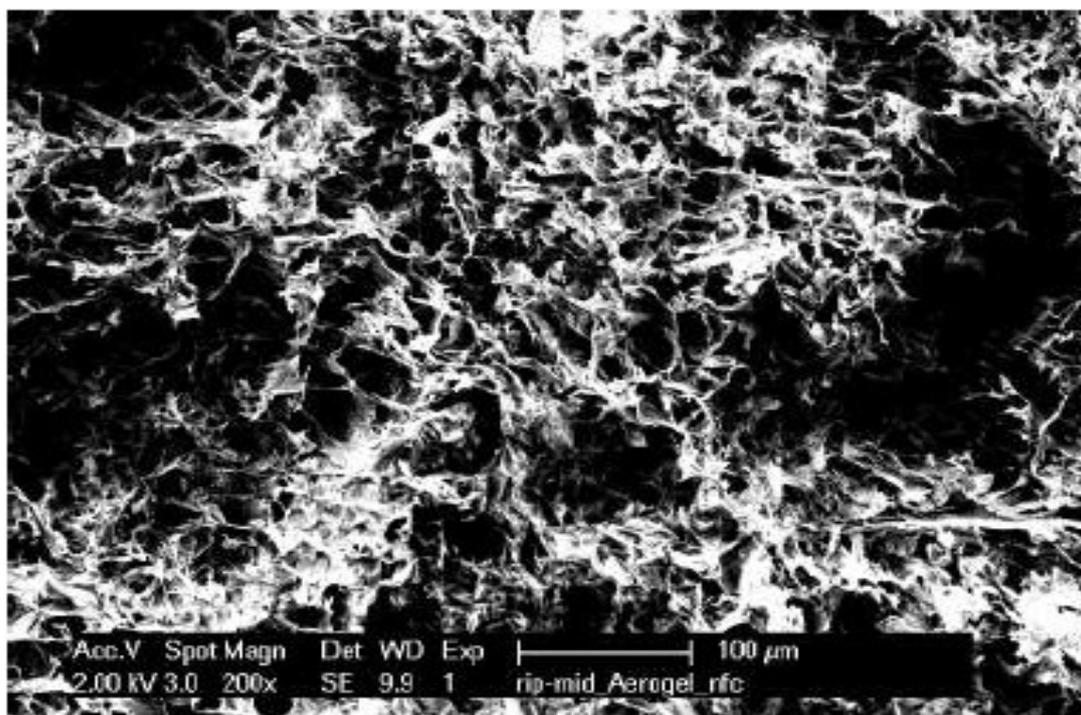


Figura 3.44: superficie interna dell'aerogel di NFC "strappato" (scala 100 μm).

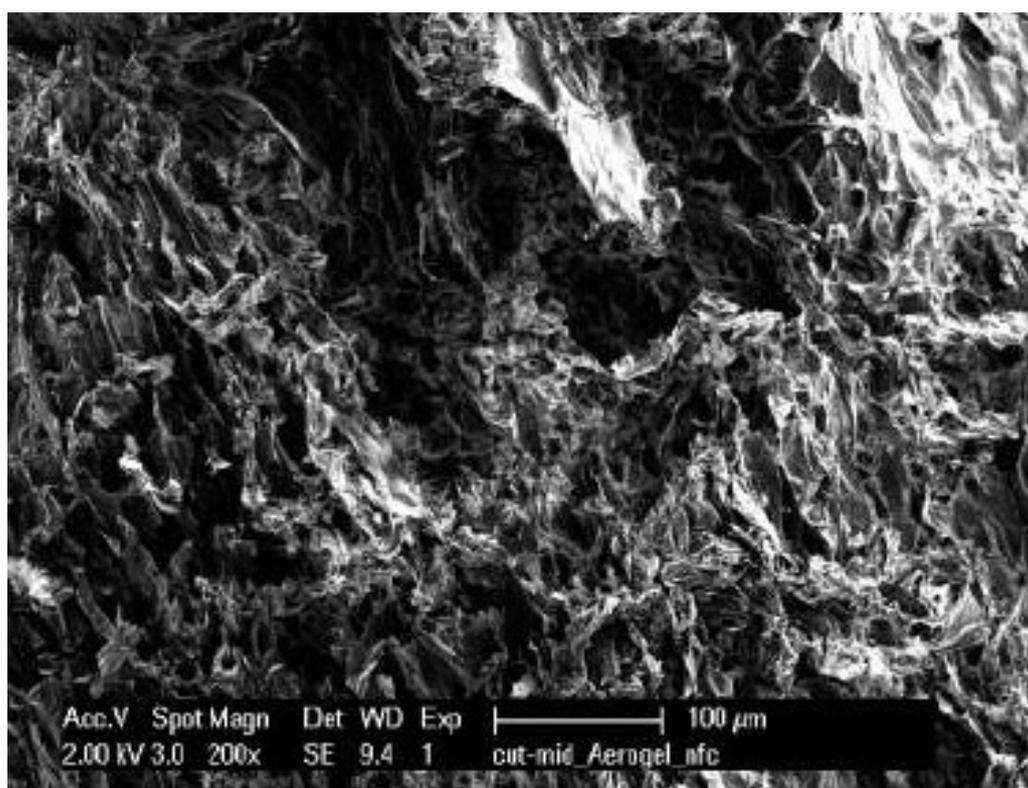


Figura 3.45: superficie interna dell'aerogel di NFC tagliato finemente (scala 100 μm).

Le ultime due immagini mostrano come le fibre cellulosiche tendano a compattarsi se l'aerogel viene tagliato finemente, mentre viene mantenuta la struttura fibrosa se l'aerogel viene "strappato".

Infine nelle seguenti figure 3.46 e 3.47 viene presentata più in dettaglio la differenza tra la struttura fibrosa della parte superiore dell'aerogel e quella interna dell'aerogel sezionato rispettivamente.

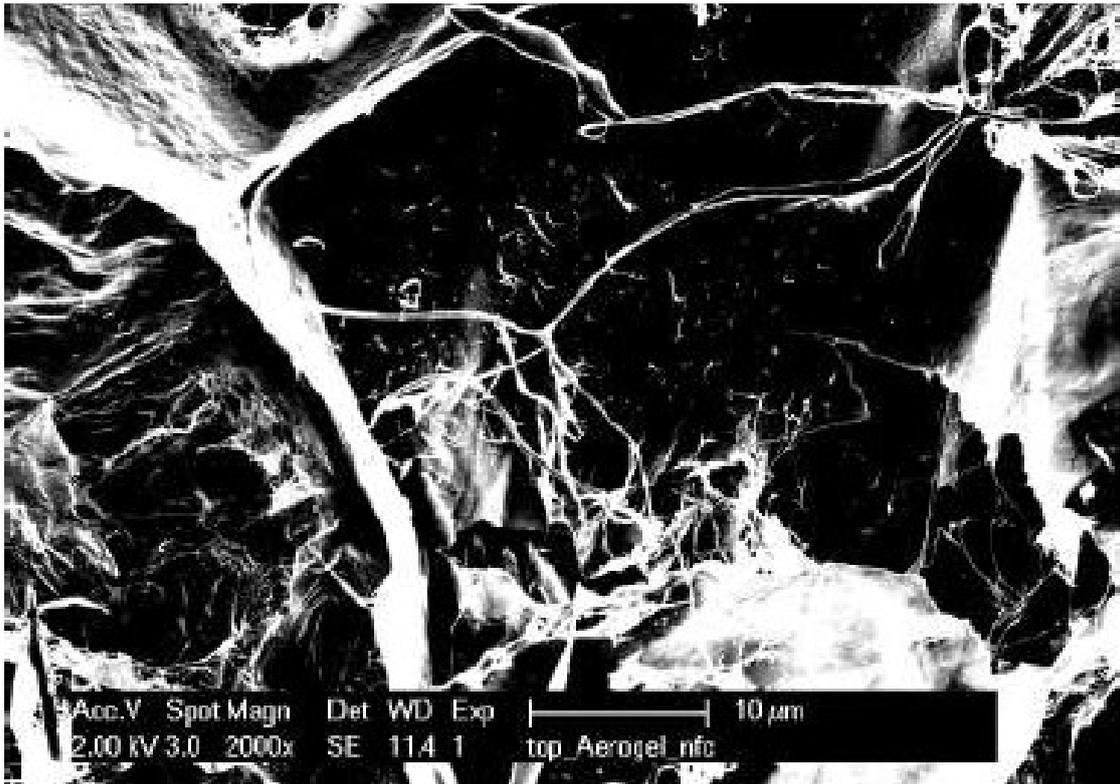


Figura 3.50: superficie superiore dell'aerogel di NFC a contatto con il becher durante la produzione (scala 10 μm).

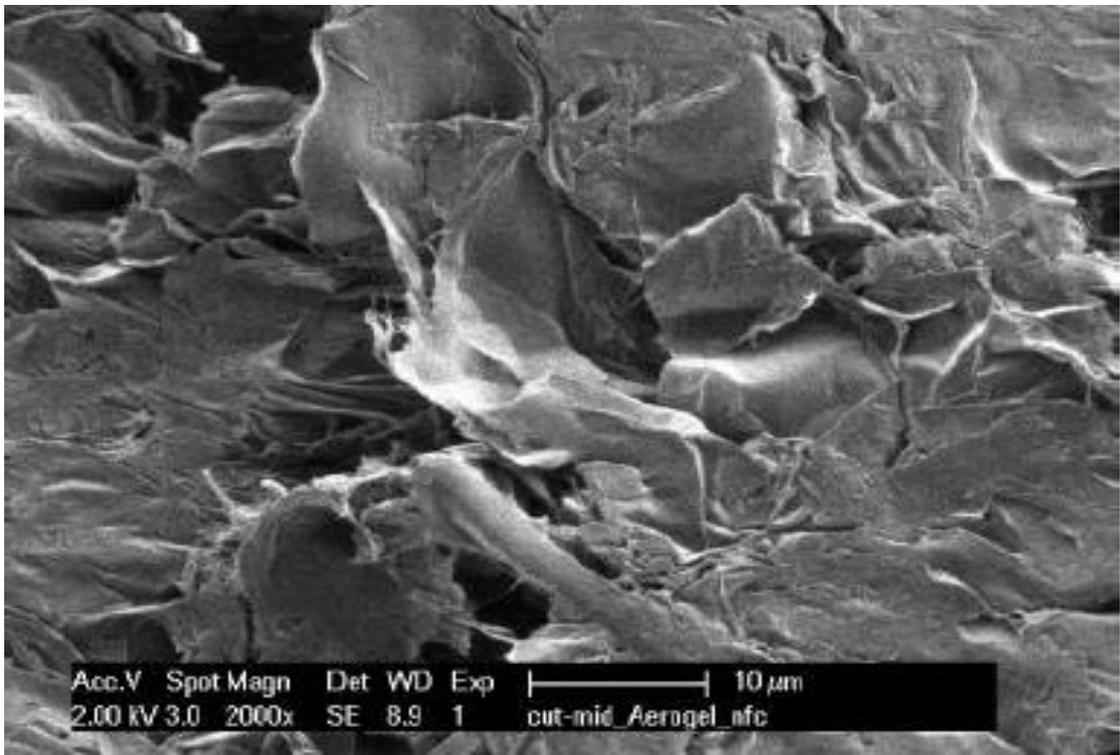


Figura 3.51: superficie interna dell'aerogel di NFC dopo sezione (scala 10 μm).

Nella seguente tabella (tabella 3.15) sono presentati i risultati ottenuti dalla misura degli angoli di contatto statici per acqua e olio per le differenti superfici preparate in forma di aerogel di NFC.

Tabella 3.15: Angoli di contatto statici misurati per le superfici in forma aerogel di NFC.

Resina	Processo	WCA [°]	OCA [°]
HBP	spray	98.0±8.2	0
HBP_5F	spray	126.6±4.9	121.9±11.9
HBP_5F	immersione	131.6±18.2	108.2±7.9
/	funzionalizzazione	142.7±4.5	88.7±11.1

I risultati mostrano una leggera idrofobicità dell'aerogel rivestito tramite spray con la resina HBP (98°). Tuttavia le gocce non risultano stabili per questo tipo di superficie, assorbendosi in maniera rapida probabilmente a causa di un rivestimento insufficiente della superficie dell'aerogel con la resina. Un altro aspetto da tenere presente nella preparazione di questa superficie è il difficile controllo della quantità di resina depositata tramite spray, avendo utilizzato un dispositivo molto semplice e piuttosto grossolano.

Uno dei risultati migliori ottenuti per le superfici a base aerogel è stato ottenuto depositando in forma di spray la resina HBP_5F sull'aerogel: la superficie si presenta idrofobica (126.6°) e oleofobica (121.9°) (si vedano figure 3.43 e 3.44).

Immergendo l'aerogel di NFC si è raggiunto un valore di WCA più alto rispetto alla superficie descritta in precedenza, tuttavia la deviazione standard è elevata a causa dell'elevata curvatura della superficie, che non ha permesso un'agevole misurazione dell'angolo di contatto. Inoltre, per questa preparazione si è evidenziato un leggero restringimento della struttura dell'aerogel di NFC, con probabile alterazione della struttura fibrosa e della porosità iniziali.

Con l'ultima superficie realizzata, l'aerogel di NFC funzionalizzato con il *coupling agent* nonafluoroetiltrimetossisilano secondo le modalità descritte nella sezione 2.2.2, si è raggiunto il massimo valore di angolo di contatto statico per l'acqua (142.7°) molto vicino alle condizioni di superidrofobicità (150°) (si veda figura 3.45). Il valore dell'angolo di contatto per l'olio è prossimo ai 90°, ma le gocce depositate sulla superficie venivano assorbite dopo circa 8 minuti.



Figura 3.43: gocce d'acqua (10 μ L) su aerogel NFC ricoperto con spray della resina HBP_5F.



Figura 3.44: goccia d'olio (10 μ L) su aerogel NFC ricoperto con spray della resina HBP_5F.



Figura 3.45: goccia d'acqua (10 μL) su aerogel NFC funzionalizzato con nonafluoroetiltrimetossilano.

Conclusioni

In questo studio si è analizzata la cinetica di fotopolimerizzazione di un polimero iper-ramificato (HBP), utilizzato poi nella sintesi di un nanocomposito a base di cellulosa nano-fibrillata (NFC) al fine di ottenere una superficie idrofobica e oleofobica (*superamphiphobic*).

La cinetica è stata studiata al variare dell'intensità UV utilizzata per il curing e all'aggiunta al polimero iper-ramificato di due comonomeri (rispettivamente uno siliconico ed uno fluorurato) a differenti concentrazioni. Sono state eseguite differenti prove per lo studio cinetico: attraverso la fotocalorimetria DSC è stato possibile osservare dei valori di conversione finale del sistema molto elevati (al di sopra dell'80%) indipendentemente dall'intensità UV e dalla composizione della formulazione. Inoltre i risultati sono stati adattati ad un modello autocatalitico (eq.I) per la determinazione dei parametri cinetici.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \left(\frac{\alpha}{\alpha_{vitr}}\right)^m \cdot \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_{vitr}}\right)^n \quad (I)$$

L'ordine totale della reazione risulta compreso tra 2 e 3 per le differenti formulazioni; dall'analisi della costante di velocità della reazione k si è risaliti all'esponente β che correla l'intensità al meccanismo di terminazione della reazione: per la formulazione HBP avvengono meccanismi di terminazione di primo e secondo ordine in parallelo ($\beta = 0.72$) mentre per le miscele con i comonomeri si hanno valori di β inferiori a 0.5 corrispondenti ad una terminazione con reazione tra radicale iniziatore e radicale polimerico. Infine sono stati analizzati le conversioni e i tempi in cui il sistema passa da liquido viscoso a solido visco-elastico (gel-point): le conversioni risultano comprese tra il 15% e il 30%, valori tipici per fotopolimerizzazioni *free-radical* mentre i tempi sono compresi tra 1 e 2 secondi con diminuzione all'aumentare dell'intensità e in generale all'aggiunta di uno dei due comonomeri. I tempi per la gelificazione del sistema sono stati poi confrontati con quelli ottenuti dall'analisi fotoreologica: con questa metodologia si registrano tempi più alti (compresi tra 1 e 4 secondi) ma si conferma che l'aggiunta del comonomero accelera la gelificazione. La vetrificazione non risulta influente sulla conversione finale per nessuno dei sistemi analizzati, presentando valori di conversione prossimi a quelli finali. Infine sono state effettuate delle prove di spettroscopia infrarossa: per il sistema HBP si hanno valori di conversione finale inferiori di circa il 10% rispetto a quanto determinato per via calorimetrica (paragonando intensità molto vicine tra di loro). In generale i valori ottenuti con spettroscopia IR per le miscele con il comonomero siliconico sono più bassi rispetto a quelli ottenuti dalla fotocalorimetria DSC (probabile effetto inibente dell'ossigeno per le prove spettroscopiche).

Sono stati preparati quindi dei nanocompositi con NFC e le matrici polimeriche sopra descritte. I nanocompositi sono stati ottenuti con processi diversi: le superfici sono state ottenute in forma di fogli oppure aerogel. Nel primo caso sono state ottenute delle superfici idrofobiche (angolo di contatto statico pari a 110° per l'acqua) procedendo ad uno scambio di solvente acqua-etanolo partendo da NFC in forma di gel. I risultati ottenuti per le superfici preparate sotto forma di aerogel sono stati migliori: spargendo in forma di spray la formulazione HBP_5F sull'aerogel si sono ottenute superfici idrofobiche e oleofobiche ($\theta=126.6^\circ$ per l'acqua e $\theta=121.9^\circ$ per l'olio di oliva). Infine l'aerogel (non addizionato con alcuna resina) è stato funzionalizzato mediante *chemical vapor deposition* con un *coupling agent* fluoro-silano: l'angolo di contatto ottenuto per l'acqua ($\theta=142.7^\circ$) è molto vicino alle condizioni di

superamphiphobicity, mentre quello per l'olio di oliva è prossimo ai 90° (con stabilità della goccia di pochi minuti). Un possibile sviluppo futuro potrebbe riguardare l'utilizzo della matrice polimerica addizionata ad un comonomero sull'aerogel funzionalizzato, per raggiungere le condizioni di *superamphiphobicity*.

Bibliografia

- Ameduri B.; Bongiovanni R.; Lombardi V.; Pollicino A.; Priola A.; Recca A., 2001, Effect of the Structural Parameters of a Series of Fluoromonoacrylates on the Surface Properties of Cured Films. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **39**, 4227-4235.
- Andrzejewska E., 2001, Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *In Progress in Polymer Science* **26**(4), 605-665.(a)
- Andrzejewska E. Bogacki B., Andrzejewski M., 2001, The autocatalytic model of photopolymerization of dimethacrylates. *Polimery* **46** (7), 549-551.(b)
- Andrzejewska, E., Lindén, L.-Å., Rabek, J. F., 1997, Modelling the Kinetics of Photoinitiated Polymerization of Di(meth)acrylates. *Polym. Int.* **42**, 179–187.
- Anseth K.S., Wang C.M., Bowman C.N., 1994, Reaction behavior and kinetic constants for photopolymerizations of multi(meth)acrylate monomers. *Polymer* **35**, 3243-3250.
- Aulin C., Netrval J., Wågberg L., Lindström T., 2010, Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. *Soft Matter* **6**(14), 3298–3305.
- Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E., 1999, About dendrimers: Structure, physical properties, and applications. *Chem Rev.* **99**, 1665-1688.
- Bowman C. N. and Kloxin, C. J., 2008, Toward an enhanced understanding and implementation of photopolymerization reactions. *AIChE J.* **54**, 2775–2795.
- Cheng, J., Cao, Y., Jiang, S., Gao Y., Nie, J., Sun, F., 2015, Synthesis and Performances of UV-Curable Polysiloxane-Polyether Block Polyurethane Acrylates for PVC Leather Finishing Agents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 5635-5642.
- Chu Z., Seeger S., 2014, Superamphiphobic surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 2784-2798. [DOI: 10.1039/C3CS60415B]
- Cook C.J., Allan Guymon C., 2014, *Photo-enforced stratification of Polymeric Materials*. United States Patent No. US 8,921,447 B2.
- Czaja W.K., Young D., Kawecki M., Brown M., 2007, The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. *Biomacromolecules* **8**(1), 1–12.
- Davidson R.S., 1993, The role of amines in UV curing, Radiation curing in polymer science and technology. *Elsevier Applied Science* **3**, 153-176.
- Decker C., Moussa K., 1990, Kinetic-study of the cationic photopolymerization of epoxy monomers. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **28**, 3429-3443.

- Drujon X., 2016, Towards Sustainable UV-Curable Coatings. PRA Woodcoatings Congress, Amsterdam, October 2016.
- Frechet J.M.J., 1994, Functional polymers and dendrimers - reactivity, molecular architecture, and interfacial energy. *Science* **263**, 1710-1715.
- Friis, N., Hamielec A. E., 1976, Gel-Effect in Emulsion Polymerization of Vinyl Monomers. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **24**(5), 82-91.
- Galland S., Leterrier Y., Nardi T., Plummer C., Anders J., Berglund L., 2014, Uv-cured cellulose nanofiber composites with moisture durable oxygen barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science* **131**(16).
- Geiser V., 2010, Low-Stress UV-Curable Hyperbranched Polymer Nanocomposites for High-Precision Devices. Tesi di dottorato, EPFL.
- Green A.W., 2010, *Industrial Photoinitiators, a technical guide*. Taylor & Francis Group, USA.
- Hofmann K W.G., Glasser, 1990, Cure monitoring of an epoxy-amine system by dynamic mechanical thermal-analysis (Dmta). *Thermochim. Acta* **166**, 169-184.
- Hölter D., Burgath A., Frey H., 1997, Degree of branching in hyperbranched polymers. *Acta Polym*, **48**, 30-35.
- Hoyle C.E., 1992, Radiation Curing Science and Technology. Pappas S.P. (eds) *Radiation Curing*, III, 57-133.
- Kamal M.R., 1974, Thermoset characterization for moldability analysis. *Polymer Engineering and Science* **14**(3), 231-239.
- Lecamp L., Youssef B., Bunel C., Lebaudy P., 1999, Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: kinetic studies. *Polymer* **40**, 1403-1409.
- Lee C.J, Frechet J.M.J., 1991, One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters. *J. Am. Chem. Soc.* **113**(12), 4583-4588.
- Li L., Breedveld V., Hess D.W., 2013, Design and fabrication of superamphiphobic paper surfaces. *ACS applied materials & interfaces* **5**(11), 5381-5386.

- Linden L.-Å., Paczkowski J., Rabek J.F., Wrzyszczyński A., 1999, Photodissociative and electron-transfer photoinitiators of radical polymerization. *Polimery* **44**, 161-176.
- Mahabadi H. K., O'Driscoll K.F., 1977, Termination rate constant in free-radical polymerization. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **15**, 283-300.
- Mitsutoshi J., Masa-aki K., 2001, Hyperbranched polymers: a promising new class of materials. *Prog Polym Sci* **26**, 1233-1285.
- North A. M., 1974, The Influence of Chain Structure on the Free Radical Termination Reaction, in "Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry", Chap.5. Wiley-Interscience, New York, USA.
- Odian G., 2004, Principles of polymerization, John Wiley & sons, Inc., Staten Island, New York.
- Osterholtz F. and Pohl E., 1992, Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology* **6**(1), 127-149.
- Ruiz C.S.B., Machado L.D.B, Volponi J.E., Pino E.S., 2004, Oxygen inhibition and coating thickness effects on UV radiation curing of weatherfast clearcoats studied by photo-DSC. *J Therm. Anal. Calorim.* **75**, 507-512.
- Salager J.L., 2002, Surfactants-Types and Uses. *Firp Booklet* **E300A**.
- Sangermano M., Priola A., G. Malucelli G., Bongiovanni R., Quaglia A, Voit B., Ziemer A., 2004, Phenolic Hyperbranched polymers as additives in cationic photopolymerization of epoxy systems. *Macromol. Mater Eng.* **289**, 442-446.
- Sanguineti A., Campanelli P., 2013, *Composite membrane comprising layer of perfluoropolyether on hydrophilic substrate*. WO Patent App. PCT/EP2013/058,832.
- Sehaqui H., Zhou Q., Berglund L., 2011. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (nfc). *Composites Science and Technology*, **71**(13), 1593-1599.
- Siró I., Plackett D., 2010, Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* **17**(3), 459-494.
- Solvay Speciality Polymers, 2015, Product data sheet.
- Terrones G., Pearlstein A.J., 2001, Effects of optical Attenuation and Consumption of a Photobleaching Initiator on Local Initiation Rates in Photopolymerizations. *Macromolecules* **34**(10), 3195-3204.

Vitale A., Quaglio M., Cocuzza M., Candido F., Bongiovanni R., 2012, Photopolymerization of a perfluoropolyether oligomer and photolithographic processes for the fabrication of microfluidic devices. *European Polymer Journal* **48**(6), 1118–1126.

Winter H.H., 1987, Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the $G' - G''$ crossover. *Polym Eng Sci.* **27**, 1698-1702.

Zhang Z., Tingaut P., Rentsch D., Zimmermann T. and Sèbe G., 2015, Controlled silylation of nanofibrillated cellulose in water: Reinforcement of a model polydimethylsiloxane network. *ChemSusChem* **8**(16), 2681–2690.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutte le persone che hanno contribuito alla stesura di questa tesi, a partire dalle relatrici prof. Roberta Bongiovanni e dr. Sara Dalle Vacche, per la disponibilità e precisione dimostratemi durante questi mesi. Ringrazio inoltre il prof. Leterrier Yves e tutti i ragazzi del LPAC per i preziosi consigli ricevuti durante il periodo trascorso all'EPFL di Losanna.