

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale**

**in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

## **Sviluppo di biocompositi contenenti scarti di fibre di canapa: valutazione di compatibilizzanti**



### **Relatori**

Prof. Alberto Frache

Prof. Daniele Battezzore

### **Candidato**

Paolo Terruggia

Dicembre 2017

## Sommario

INTRODUZIONE .....	3
1. I BIOCOMPOSITI NELLA LETTERATURA .....	7
1.1 I MATERIALI COMPOSITI .....	7
1.2 I BIOCOMPOSITI.....	9
1.3 LA MATRICE: IL PLA .....	11
1.4 LE FIBRE: HEMP CHIPS .....	14
1.5 LE MAPPE DI ASHBY .....	17
1.6 PRODUZIONE DI FIBRE NATURALI .....	24
1.7 METODI USATI PER COMPATIBILIZZARE .....	29
1.7.1 PRETRATTAMENTI.....	29
1.7.2 COMPATIBILIZZAZIONE TRA CARICA E MATRICE .....	29
1.7.2.1 Trattamenti con silani .....	30
1.7.2.2 Trattamenti con isocianati.....	31
1.7.2.3 Graffaggio .....	32
1.7.2.4 Impregnazione di fibre.....	33
1.7.2.5 Rigonfiamento alcalino e reazioni di sostituzione .....	33
2. MATERIALI E METODI.....	39
2.1 IL PLA.....	39
2.2 FIBRE DI CANAPA.....	41
2.3 GLI ADDITIVI.....	41
2.3.1 CRODA B-Tough C2r-LQ-(GD) .....	41
2.3.2 JONCRYL 4368 .....	43
2.3.3 MISCELA DI CRODA TWEEN 80-LQ-(CQ) E CRODA SPAN 80-LQ-(RB) .....	44
2.4 LA STRUMENTAZIONE .....	47
2.4.1 MINIESTRUSORE .....	47
2.4.1.1 I COMPOUND.....	48
2.4.2 PRESSA A COMPRESSIONE .....	50
2.4.3 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM).....	51
2.4.4 DINAMOMETRO .....	52
2.4.4 DMA .....	53
3. DISCUSSIONE E RISULTATI .....	55
3.1 CONFRONTO TRA COMPOUND CON ADDITIVO E COMPOUND PURO .....	55
3.1.1 VERGINE E RIPROCESSATO.....	55
3.1.1.1 Compound con PLA e 0,08 g di additivo chain-extender Croda.....	55

3.1.1.2 Compound con PLA e 0,16 g di additivo chain-extender Croda.....	55
3.1.1.3 Compound con PLA e 0,54 g di additivo chain-extender Croda.....	56
3.2 5% CANAPA.....	57
3.3 10%CANAPA.....	67
3.4 30% CANAPA.....	68
3.5 VALUTAZIONE DEL FATTORE DI FORMA DELLE FIBRE.....	72
4. CONCLUSIONI .....	81
5. LISTA DEI SIMBOLI .....	83
6. APPENDICI .....	85
6.1 DISCORSO DI CAPO SEATTLE.....	85
7. BIBLIOGRAFIA.....	89
8. RINGRAZIAMENTI .....	95

## INTRODUZIONE



*Figura 1: Tartaruga con il carapace deformato da un porta lattine in plastica (Seewinter, 2017)*

Come sarà finita questa tartaruga in questo guaio?

Lei e molti altri animali sono vittime di uno smaltimento errato delle risorse.

Probabilmente chi ha gettato in mare quel pezzo di plastica dopo essersi bevuto il contenuto delle sei lattine non ha pensato agli effetti del suo gesto e, anche se può sembrare una piccolezza, ha contribuito alla devastazione della natura.

È difficile pensare alle conseguenze di piccoli gesti quotidiani, come buttare un mozzicone di sigaretta per terra oppure un sacchetto in acqua, “chi vuoi che se ne accorga, l’oceano è enorme” si potrebbe pensare.

Effettivamente qualcuno che non se ne accorge c’è...



*Figura 2: Frammenti di plastica trovati nello stomaco di un pesce (Moccia, 2016)*



*Figura 3: Residui trovati dentro lo stomaco di un uccello (Talignani, 2017)*



Figura 4: Tartaruga marina convinta di mangiare una medusa: i sacchetti di plastica sono visivamente molto simili (Zavagno)

Lo smaltimento dei rifiuti è un problema molto serio che va affrontato con urgenza per evitare di mutare troppo l'ecosistema e arrivare a una catastrofe ambientale.

Il metodo sicuramente più efficace per risolvere tale problematica è produrre di meno, è una soluzione elementare che a volte si può praticare, come nel caso di imballaggi, a volte risulta meno attuabile.

Se non si può ridurre la quantità di rifiuto bisogna renderlo meno eco impattante possibile, ovvero è necessario che si possa smaltire in breve tempo lasciando residui minimi.



Figura 5: Tempi indicativi di smaltimento di alcuni tipi di rifiuti (Ocean Conservancy)

<<Questa sorella protesta per il male che le provochiamo, a causa dell'uso irresponsabile e dell'abuso dei beni che Dio ha posto in lei. Siamo cresciuti pensando che eravamo suoi proprietari e dominatori, autorizzati a saccheggiarla.>> scrive Papa Francesco nella sua ultima enciclica, la Laudato sii, incentrata sulla cura del creato. È proprio questa la causa del disastro ecologico che l'intera umanità sta causando: l'uomo si crede più potente della natura pensando di poterla controllare e adesso la natura si sta ribellando con uragani, tempeste, siccità che durano dei mesi...

Ovviamente non si può risolvere il problema ambientale con una tesi, non sarebbe nemmeno lontanamente fattibile, però ognuno può dare un piccolo contributo e questo lavoro rappresenta un piccolo passo avanti per la ricerca rispetto a un modo di vivere più sostenibile sia economicamente che ecologicamente.

In particolare, durante tale studio, sono stati testati diversi additivi per migliorare l'adesione tra le fibre di canapa e PLA in modo da poter creare dei manufatti biodegradabili (ricordando che sia il PLA, sia la canapa e quasi sempre anche l'additivo sono biodegradabili) ed economici, quindi maggiormente utilizzabili. Infatti, le fibre di canapa sono uno scarto industriale che si trova a basso costo o in alcuni casi come prodotto da smaltire; sostituire del polimero con delle fibre che non solo fanno da riempitivo ma possono anche rinforzare il manufatto fa sì che si risparmi PLA sia durante la fase di progettazione (se abbiamo un materiale più performante necessitiamo di meno materiale), sia in fase di produzione (se invece di usare solo del polimero uso anche una certa percentuale di rinforzante la quantità di polimero utilizzata sarà minore).

Nella prima parte sono stati cercati nella letteratura altri studi riguardanti l'inserimento di cariche naturali in polimeri in modo da creare biocompositi. Dopodiché sono stati descritti i materiali, cioè il PLA, le fibre di canapa utilizzate e gli additivi, e i metodi, ovvero le strumentazioni. Nel terzo capitolo sono stati analizzati e commentati i risultati e questo lavoro termina con le conclusioni in cui si è cercato di elaborare i risultati ottenuti.

# 1. I BIOCOSPOSITI NELLA LETTERATURA

## 1.1 I MATERIALI COMPOSITI

I materiali compositi sono materiali formati da diverse fasi costituite da materiali semplici differenti. La struttura di un materiale composito quindi non è omogenea, le differenti fasi sono separate da un'interfaccia di spessore nullo e ogni strato possiede proprietà fisico-chimiche differenti. I costituenti di un materiale composito, a seconda della funzione che svolgono prendono il nome di matrice o rinforzante (detta anche carica). La sinergia di queste due parti garantisce delle proprietà meccaniche molto più elevate dei singoli materiali e una massa volumica inferiore. L'aspetto cruciale da curare affinché questo succeda è l'interfaccia tra fibra e matrice.

Le interfacce tra matrice e rinforzante sono le superfici di contatto tra i due componenti che, in prima approssimazione, possono essere considerate come superfici regolari anche se sicuramente non lo sono a livello microscopico. All'interfaccia può instaurarsi un legame forte o un legame debole; nel primo caso i carichi sono trasferiti efficacemente e il composito trae vantaggio dalla presenza del rinforzante aumentando la resistenza e la rigidità del materiale. Nel caso in cui invece si formi un legame debole i fenomeni di decoesione tra matrice e rinforzante aumentano il lavoro necessario per la frattura del materiale composito e quindi il rinforzante ne aumenta la tenacità. (Badini, 2013)

Entrambe le situazioni sono vantaggiose ma una esclude l'altra pertanto la forza del legame interfacciale deve raggiungere un valore tale da ricavare il miglior compromesso tra tenacità, rigidità e resistenza.

Perché vi sia un buon trasferimento di sforzi tra matrice e rinforzante queste devono trovarsi in intimo contatto dal punto di vista fisico lungo l'interfaccia. Questo intimo contatto può essere favorito dalla tecnologia di fabbricazione, per esempio mantenere in pressione il componente, ma è anche legato alla loro natura. Se un liquido è depositato su una superficie questo può spandersi sulla stessa e quindi bagnare il solido, oppure non bagnarla e rimanere sotto forma di goccia. Durante la fabbricazione dei compositi a matrice polimerica la matrice spesso è allo stato liquido quando viene unita al rinforzante, quindi è importante valutare la bagnabilità del liquido con la carica per poter prevedere come sarà l'interazione tra i due e di conseguenza il trasferimento degli sforzi.

Le fibre naturali hanno il vantaggio di avere un'elevata rigidità specifica, che le rende adatte per corde o sacchi, e di essere anche biodegradabili e ecosostenibili (Quiang T, 2014-66), tuttavia hanno una bassa stabilità termica (degradano a 200-250°), una scarsa adesione con la matrice vista la natura idrofila delle fibre e lipofila del polimero. (Herrera-Franco, 2005)

Le fibre utilizzate non sono continue, per tale motivo si utilizza la teoria dei materiali compositi con fibre corte. Il trasferimento del carico dipende dall'interfaccia tra fibre e

matrice; si riuscirà ad avere il trasferimento di carico completo, ovvero le fibre arriveranno a rompersi e non subiranno fenomeni di debonding, solo se  $l \geq l_c$ .

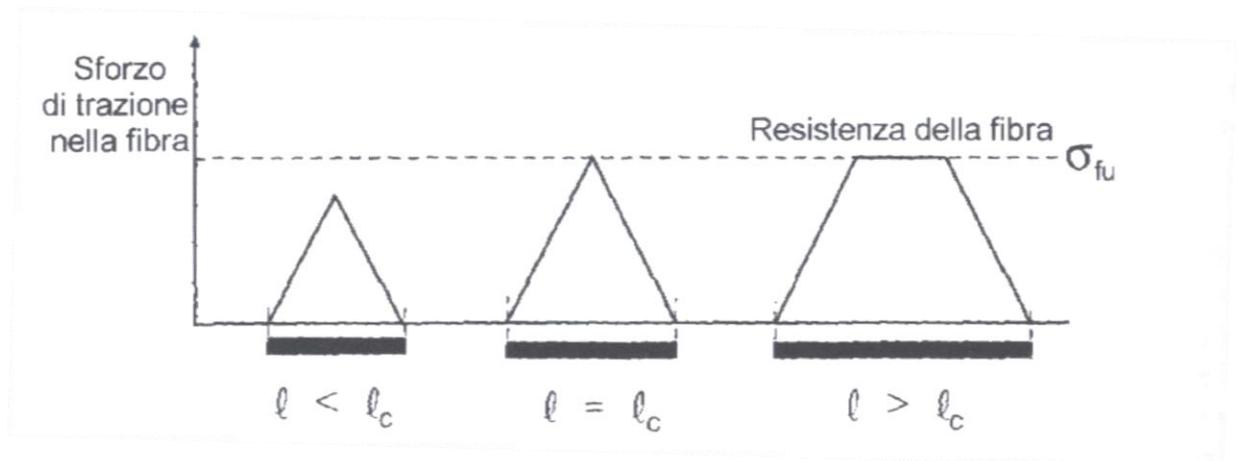


Figura 6: Sforzo sostenuto dalla fibra in base alla sua lunghezza confrontata con la lunghezza critica. (Badini, 2013)

In generale le parti terminali delle fibre sostengono uno sforzo inferiore rispetto alla parte centrale, per questo motivo le fibre corte hanno un'efficienza minore nel rafforzamento della matrice rispetto a quelle lunghe.

## 1.2 I BIOCOMPOSITI

I biocompositi (bio deriva dal greco e significa vivo) sono materiali compositi formati da una matrice polimerica e da una carica rinforzante di fibre naturali. Questo tipo di materiali spesso ricorda la struttura originale dell'organismo da cui son state estratte le fibre rinforzanti e hanno delle proprietà sovente superiori a quelle della matrice utilizzata. La matrice è formata da polimeri che possono essere derivati da fonti rinnovabili o non rinnovabili; il suo ruolo è quello di proteggere le fibre dalla degradazione ambientale e da danneggiamenti meccanici, di mantenere le fibre in posizione e compatte e di trasferire su di loro il carico. Le fibre naturali possono derivare da coltivazioni come ad esempio cotone, canapa o lino, legno riciclato, segatura, carta riciclata o fibre di cellulosa estratte da scarti di coltivazioni.

Negli ultimi decenni i biocompositi sono diventati una nuova materia di studio poiché sono state trovate delle applicazioni industriali come ad esempio nel campo automotive, nell'isolamento delle carrozze ferroviarie, nel campo aerospaziale, nel campo militare, nelle costruzioni e negli imballaggi. A favore dei biocompositi c'è il fatto che aumentano la salute e la sicurezza nella loro produzione, sono più leggeri, hanno un aspetto simile al legno e sono più ecologici. (Joshi S.V. Drzal L T, 2004:35) (Cunningham, 2013) (Legault, 2013).



*Figura 7: Interno di una portiera di un'auto composto da polietilene rinforzato con fibre di canapa*

Le fibre utilizzabili si dividono in legnose o non legnose anche se in tutte è comunque presente cellulosa e lignina. Le fibre non legnose sono più interessanti a livello industriale a causa delle proprietà fisiche e meccaniche che presentano e un grado elevato di cellulosa cristallina. Queste fibre sono relativamente lunghe e presentano un elevato contenuto di cellulosa a cui corrisponde un'elevata resistenza a trazione. Le fibre non legnose hanno anche degli svantaggi, infatti presentano dei gruppi idrossili (-OH) nelle fibre che potrebbero attrarre molecole d'acqua e a causa di questo le fibre potrebbero rigonfiare. Questo effetto crea dei vuoti all'interfaccia dei compositi che potrebbero inficiare le proprietà meccaniche e ridurre la stabilità dimensionale. Le fibre legnose invece si chiamano così perché almeno il 60% della massa è composto da legno. Si dividono in fibre di legni teneri (lunghe e flessibili) o di legni duri (corte e rigide) e hanno una bassa percentuale di cellulosa cristallina. Le fibre non legnose si dividono in fibre a cannuccia (riso, grano, mais), a libro (kenaf, lino, juta, canapa), fibre derivate da foglie (sisal, foglie di ananas), semi o frutti (cotone, cocco e noci di cocco) e fibre derivate da erba (bambù). Le fibre legnose invece possono essere legni teneri o duri oppure carta riciclata. Le fibre più utilizzate nell'industria sono lino, juta, canapa, kenaf, sisal e cocco. Le fibre a cannuccia

si possono trovare quasi in qualunque parte del mondo e sono un esempio di rinforzante a basso costo per i biocompositi.

I polimeri derivati da fonte fossile più utilizzati nel campo dei biocompositi sono il polietilene (PE), polipropilene (PP) e polivinilcloruro (PVC).

Nella figura 8 si può vedere quello che il NFPC chiama “il triangolo del successo commerciale” per quanto riguarda i biocompositi; infatti, questi materiali possono avere diverse applicazioni nel settore navale, nella mobilia, negli imballaggi, negli autoveicoli e nelle costruzioni.

La Composites Evolution, ad esempio, ha creato dei prototipi da testare per il Defender della Land Rover e per la XF della Jaguar che sono il 65% più leggeri rispetto al componente originale a parità di rigidità nel caso del Defender e il 35% più leggeri nel caso della Jaguar. (Composites Evolution, 2015).

Per quanto riguarda le attrezzature sportive la Ergon Bikes ha prodotto un prototipo di sella che ha vinto il primo premio tra 439 partecipanti a Eurobike 2012 (Play naturally smart, 2012), VE Paddles ha prodotto delle pale per remi con un biocomposito rinforzato unicamente con fibre di lino invece di quello classico rinforzato con fibre di vetro (Jecomposites, 2013) .

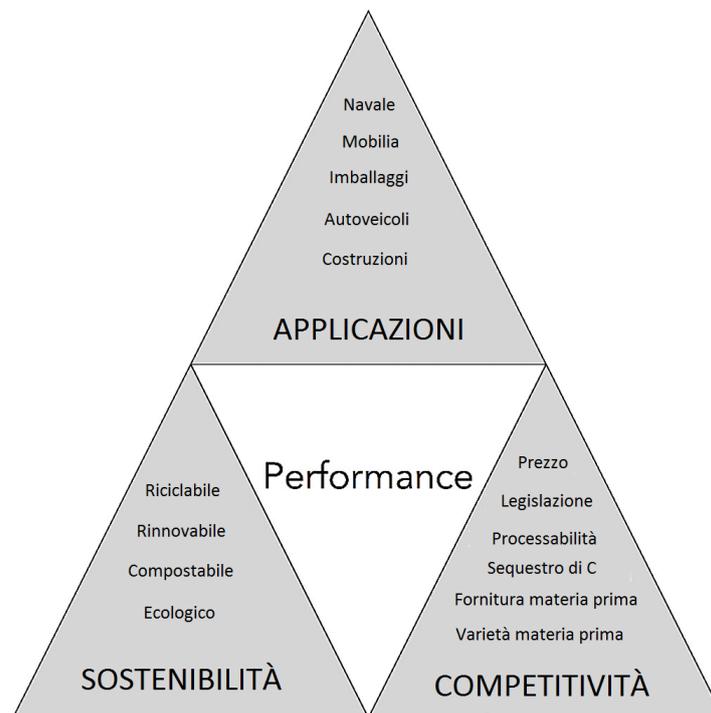


Figura 8: Il triangolo del successo commerciale per NFPCs (Natural Fiber-polymer composites) (Vaisanen E, 2017:149)

### 1.3 LA MATRICE: IL PLA

Il PLA, un polimero biodegradabile prodotto da risorse rinnovabili, è uno dei materiali più diffusi nel campo biomedico e nel packaging. (T. Gurunathan)

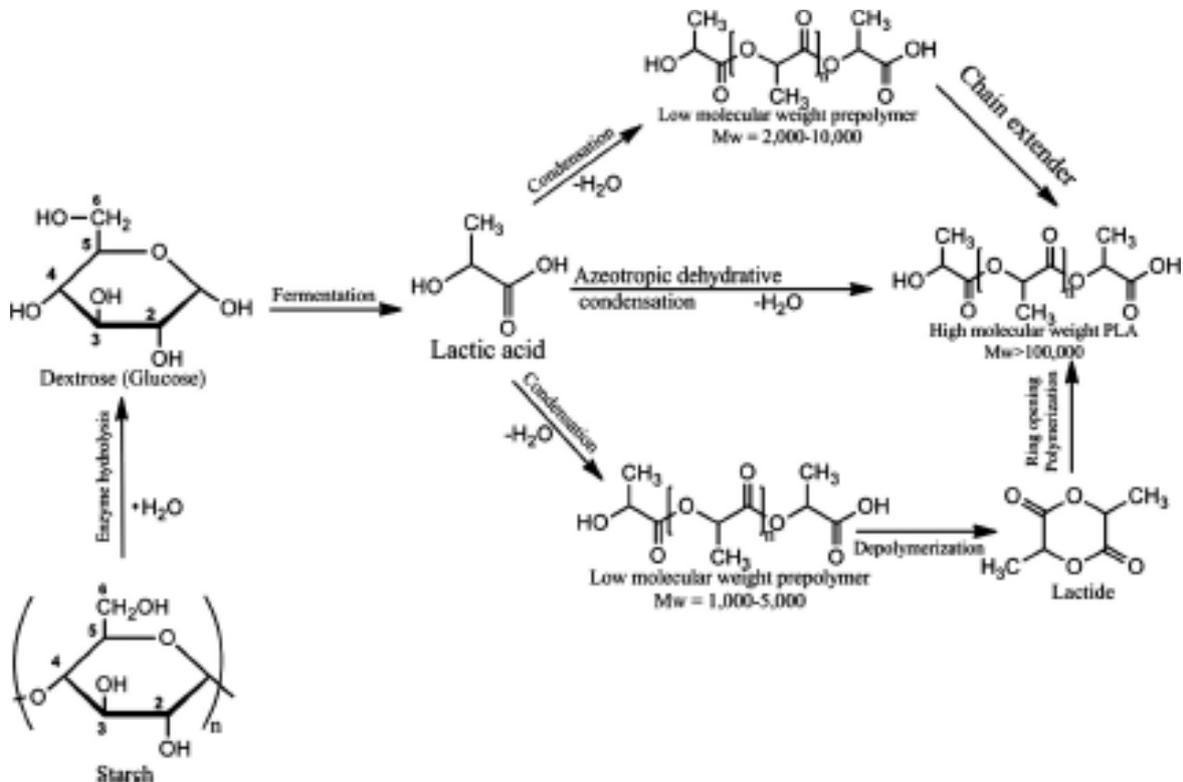


Figura 9: Ciclo produttivo del PLA (Qi Zhang)

Il suo ciclo produttivo si può dividere nei seguenti step:

1. Separazione dell'amido in fibre e glutine
2. Liquefazione e successiva saccarificazione dell'amido
3. Fermentazione nel brodo di coltura della parte proteica precedentemente separata dall'amido
4. Purificazione delle soluzioni di sale dell'acido lattico e concentrazione delle stesse
5. Polimerizzazione
6. Produzione del manufatto

Il ciclo si divide in due macro-fasi: la prima racchiude i primi quattro punti, ovvero la sintesi dell'acido lattico e la seconda riguarda invece la polimerizzazione dei monomeri di acido lattico.

La fermentazione avviene grazie a un batterio del genere lactobacillus. Il polimero prodotto ha un peso molecolare piuttosto basso (<10000) poiché il processo di polimerizzazione è bilanciato dalla depolimerizzazione e man mano che la catena si allunga la velocità di polimerizzazione decresce fino a raggiungere quella di depolimerizzazione. Bisogna quindi agire con chain-extender o con disidratazione azeotropica (www.wikipedia.it, s.d.).

Il PLA esiste in due forme enantiomeriche<sup>1</sup>, definite dalla lettera L o dalla lettera D.

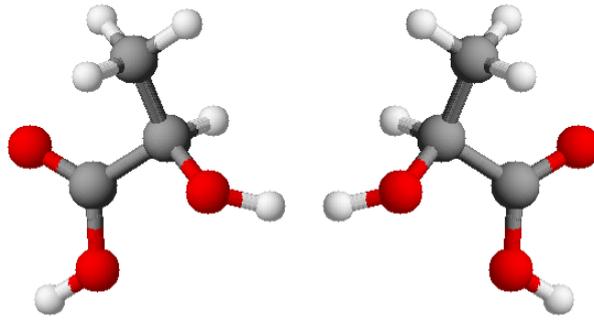


Figura 10: le due forme enantiomeriche del PLA (www.wikipedia.it, s.d.)

Il PLA non è biodegradabile se non in condizioni di compostaggio industriale<sup>2</sup> in cui degrada in 43 giorni (www.wikipedia.it, s.d.). Per alcune applicazioni è quindi ipotizzabile che il PLA possa sostituire alcuni tipi di polimeri da fonte fossile, però ci sono alcuni aspetti quali l'idrofobicità, la fragilità, la bassa energia all'impatto, l'alto costo e soprattutto l'elevata sensibilità alla temperatura che rappresentano alcuni limiti del PLA in diverse reali applicazioni.

Il peso molecolare, il grado di cristallizzazione e la struttura macromolecolare del PLA dipendono dal processo di polimerizzazione, in particolare dalle condizioni in cui si svolge.

Il PLA è solubile nei solventi contenenti cloro, nel tetraidrofurano e nel diossano.

La temperatura di fusione del PLLA e la sua temperatura di distorsione termica possono essere aumentate se viene miscelato al PDLA. La temperatura di distorsione termica viene massimizzata quando i due polimeri vengono miscelati in proporzione 1:1 ottenendo temperature di fusione comprese tra 210 e 240° ma già con il 3-10% di PDLA si ottiene già un aumento apprezzabile. Nel secondo caso il PDLA agisce da agente nucleante aumentando così il grado di cristallizzazione. Nella pratica è difficoltoso sfruttare questa proprietà perché il rapido raffreddamento dovuto all'elevata velocità di produzione provoca un effetto paragonabile alla tempra che porta a formare una struttura amorfa. Per riuscire a ottenere del PLA cristallino o si rallenta il raffreddamento, riducendo così però anche la

---

<sup>1</sup> Gli enantiomeri sono due entità molecolari che hanno una struttura speculare l'una dell'altra e non sono sovrapponibili

<sup>2</sup> Il compostaggio essendo un processo prevalentemente di tipo biologico richiede il mantenimento di specifiche condizioni ambientali (fisiche e chimiche). In particolare le principali variabili da controllare sono:

- la porosità deve essere attorno al 35% per garantire un adeguato passaggio di aria e quindi di ossigeno; infatti se la massa dovesse essere troppo compatta, con poca porosità, l'aria non passerebbe e ciò favorirebbe lo sviluppo di popolazioni batteriche anaerobiche con la conseguenza di non riuscire a degradare totalmente la sostanza organica presente, e con la produzione di cattivi odori causati da acido solfidrico, ammoniaca ed altre sostanze. La porosità è controllata mediante la giusta miscelazione di parti verdi come sfalci, foglie e parti legnose come ramaglie che lasciano nella massa piccoli spazi aperti.
- l'ossigeno deve avere una concentrazione all'interno della massa da compostare compresa fra il 5% ed il 10%, ciò favorisce la proliferazione e l'attività di decomposizione dei batteri aerobi.
- l'umidità deve essere mantenuta nella fase iniziale tra il 55% e il 70% per favorire sempre l'attività batterica.
- il pH generalmente durante il processo decompositivo tende ad acidificarsi, è bene mantenerlo intorno a 6 (per evitare produzione di odori originati dall'ammoniaca) eventualmente aggiungendo sostanze basiche.

produzione oppure si introducono degli agenti nucleanti. NatureWorks, il più grande produttore di PLA al mondo, ha segnalato il talco e l'EBS (etilene-2-stereammide) come agenti nucleanti adatti a questo polimero.

Il PLLA possiede una temperatura di transizione vetrosa piuttosto bassa (55-60°) e degrada velocemente al di sopra di questa temperatura, in particolare se l'ambiente è umido.

La biodegradazione del PDLA è minore di quella del PLLA a causa dell'elevato grado di cristallinità.

Il PLA ha un peso specifico pari a 1,24 g/cm<sup>3</sup>, inferiore a quello del PET ma comunque maggiore rispetto a buona parte dei polimeri (compreso tra 0,8 e 1,1). L'acido polilattico può essere considerato trasparente e con una elevata lucentezza. Le proprietà ottiche dipendono dagli additivi inseriti e dal metodo di produzione, ovvero minore è la cristallinità maggiore è la trasparenza; minimizzare la dimensione dei cristalli aiuta a mantenere questa proprietà.

Dal punto di vista meccanico le proprietà del PLA come la rigidità, la durezza, l'elasticità e la resilienza sono confrontabili con quelle del PET e per questo motivo viene utilizzato come contenitore per bevande.

Il PLA può essere estruso come accade ad esempio con le stampanti 3D, può essere stampato a iniezione, e si possono formare dei film.



Figura 11: Alcune applicazioni del PLA. In ordine: teli per l'agricoltura, bustine da the, bicchieri di plastica, materiale per stampante 3D

Il PLA ha delle ottime proprietà barriera verso i grassi e gli oli, pertanto viene utilizzato nel packaging di liquidi viscosi. È anche adatto per contenere prodotti umidi e con una vita di scaffale ridotta. La sua elevata permeabilità ai gas come l'ossigeno e l'anidride carbonica lo rendono inadeguato all'utilizzo per bevande gassate. Il PLA ha delle proprietà barriera

migliori rispetto all'umidità e peggiori rispetto ai gas se lo confrontiamo coi polimeri da amido. È più igroscopico del PP e quindi è necessario essiccarlo, tuttavia i film di PLA non hanno questa caratteristica. Il PLA, come tutti i poliesteri, ha una buona resistenza alle molecole alifatiche, ad esempio gli oli minerali. Ha una scarsa resistenza ai solventi, agli acidi e alle basi. La sua struttura lineare alifatica lo rende resistente agli UV, caratteristica che ad esempio il PET non ha. L'elevata polarità causa un'elevata energia superficiale e quindi è facilmente inchiostrabile prestando attenzione però alla scelta dei pigmenti. Infatti è importante che, nonostante i metalli pesanti contenuti nell'inchiostro, il materiale rispetti le normative per la compostabilità.

#### 1.4 LE FIBRE: HEMP CHIPS

La canapa è una pianta dal fusto alto e sottile, con la parte sommitale ricoperta di foglie e può superare i 4 metri d'altezza. La parte fibrosa del fusto si chiama "tiglio" e la parte legnosa "canapulo". La canapa può essere coltivata per due scopi principali: per la fibra tessile o per i semi. Se si coltiva la canapa per la fibra tessile il raccolto va fatto subito dopo la fioritura, e si possono ottenere fibre tessili (20 %), stoppa (10 %) e legno o canapulo (70 %). Se invece si coltiva la canapa per i semi, la parte fibrosa o tiglio è interamente costituita da stoppa, cioè da fibra di qualità inferiore inadatta per l'uso tessile, ma che può sostituire la maggior parte delle fibre industriali. Un'importante caratteristica della pianta di canapa è la sua produttività, è una delle piante più produttive in massa vegetale di tutta la zona temperata: una coltivazione della durata di tre mesi e mezzo produce una biomassa quattro volte maggiore di quella prodotta dalla stessa superficie di bosco in un anno. Molti contadini vogliono riprendere a coltivare la canapa se non altro perché, data la sua velocissima crescita, essa sottrae la luce e soffoca tutte le altre erbe presenti sul terreno e lo libera quindi da tutte le infestanti meglio di quanto non sappiano fare i diserbanti.

La parte della pianta che si può utilizzare come carica naturale è il canapulo, che generalmente viene buttato via o bruciato.

(<http://www.usidellacanapa.it/canapa/risorsa.html>, s.d.)

Lo scarto di produzione utilizzato come carica naturale in questa tesi sono gli scarti della lavorazione della canapa, ovvero i resti delle fibre tagliate (in gergo "chopped fibers").

Negli ultimi 15 anni, infatti, si è visto come le fibre, oltre che essere usate nell'ambito tessile, abbiano un enorme potenziale come cariche rinforzanti nei materiali compositi, come ad esempio nelle costruzioni come leganti (M. Ramesha) (Korjenic A, 2016:116) o isolanti (Ronchetti).

È stato effettuato uno studio riguardante la parte legnosa della canapa, il canapulo, valutando la variazione delle proprietà meccaniche inserendo il 30% di canapulo in una matrice formata da poliesteri di cellulosa.

In questo esperimento sono stati creati due tipi di provini: uno partendo da acetato di cellulosa impregnato con trietil citrato per 30 minuti e aggiungendo poi le fibre di canapa, miscelandolo per altri 20 minuti e infine stampandoli con una pressa a compressione, l'altro invece partendo da un'estrusione in due step e concludendo con uno stampaggio a iniezione.

Nel primo step si sono prodotti granuli di acetato di cellulosa partendo da polvere di polimero e da trietil citrato, nel secondo step questi granuli sono stati inseriti in un estrusore mentre nell'altro ingresso dell'estrusore venivano inserite le fibre di canapa macinate.

Da tale studio è risultato che l'inserimento di fibre di canapa rispetto al solo polimero plasticizzato con trietil citrato migliora sia la resistenza che il modulo elastico. Inoltre, i provini realizzati con il secondo metodo, cioè con lo stampaggio a iniezione, hanno dei valori maggiori rispetto a quelli realizzati con la pressa a piatti caldi. Questo è dovuto al fatto che nel caso della pressa a compressione è stata usata polvere e quindi non vi è stato nessuno sforzo di taglio sul polimero mentre nello stampaggio a iniezione lo sforzo di taglio, dovuto sia all'estrusione prima che al passaggio del fluido nei canali, ha provocato una miscelazione più intima tra acetato di cellulosa e fibre di canapa.

Inoltre, si può notare come con l'aumentare della percentuale delle fibre di canapa aumenti la resistenza e il modulo elastico seguendo non la regola delle miscele ma una riformulazione modificata con  $k=0,45$ .

L'articolo termina con un confronto tra le proprietà meccaniche di due biocompositi: quello appena descritto e l'acetato butirrato di cellulosa. (Wibowo A C, 2004)

Le fibre naturali hanno alcune proprietà che le contraddistinguono da quelle sintetiche:

- Variabilità delle proprietà

Poiché le fibre naturali vengono estratte da risorse naturali, esse non hanno proprietà costanti come quelle sintetiche ma variabili come la forma, la lunghezza e la composizione chimica. Sono fattori influenti anche il campo, la densità di semina, la qualità del suolo, la fertilizzazione, il luogo di coltivazione, la localizzazione della fibra sulla pianta, il clima e il periodo di raccolta (Dittenber DB, 2012:43).

Questa caratteristica spiega come mai, nelle mappe di Ashby, le fibre non abbiano una dimensione puntiforme ma abbiano un'area.

- Rinnovabilità

La maggior parte dei polimeri è derivata dal petrolio e ci mette dagli 1 ai 10 anni a essere convertita nuovamente in anidride carbonica, quindi non è sostenibile un uso così smodato di plastiche non biodegradabili. Sarebbe inutile cercare di usare rinforzanti naturali senza trovare una matrice rinnovabile anch'essa, quindi la matrice deve essere rinnovabile, in modo da ridurre la quantità di anidride carbonica emessa nel processo produttivo.

- Embodied energy e emissioni di CO<sub>2</sub>

Per stimare l'impatto ambientale si usano due parametri, l'embodied energy, ovvero l'energia che si è dovuta spendere per la produzione delle fibre stesse, e le emissioni di anidride carbonica. Inoltre può essere interessante anche un parametro che collega la variazione del costo del materiale rispetto al costo dell'energia (Mohanty AK, 2001:8) (Mueller DH, 2003:33).

Utilizzando fibre naturali si potrebbe ridurre dal 20 al 55% l'energia necessaria a produrle rispetto a quelle sintetiche. Secondo Martin e Ramani si potrebbe risparmiare 20 MJ/kg, con una riduzione di 1 kg di CO<sub>2</sub>/kg (Martin P, 2005). Pervaiz e Sain sostituendo un componente in polipropilene rinforzato con il 30% di fibre di vetro con uno in polipropilene rinforzato con il 65% di fibre di canapa (Pervaiz M, 2003:39).

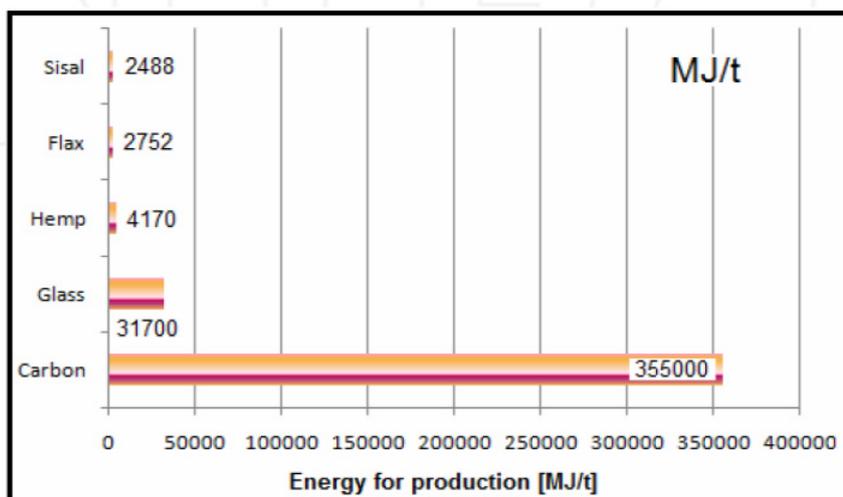


Figura 12: Embodied energy di alcune fibre naturali e sintetiche (Mohanty AK, 2001:8)

- Biodegradabilità

Un materiale è definito biodegradabile se degrada sotto l'azione di microrganismi. Le fibre naturali sono intrinsecamente biodegradabili, invece, le matrici possono essere biodegradabili ma con tempi sensibilmente diversi. Infatti, per esempio, sia le polianidridi e i poliesteri sono soggette a idrolisi ma con velocità diverse: le prime ci mettono 0.1 ore e le seconde 3.3 anni mentre i polieteri non sono biodegradabili.

La biodegradabilità è una proprietà che si desidera perché previene l'accumulo di rifiuti e quindi rende più smaltibili tutti gli oggetti di uso comune.

Per esempio il PLA degrada in anidride carbonica, acqua e metano in due anni mentre le plastiche derivate dal petrolio ci mettono centinaia di anni (Hu R, 2007:41).

La produzione di fibre naturali sta subendo una crescita negli ultimi decenni perché possono essere usate per sostituire le fibre di vetro nei materiali compositi visto che teoricamente hanno delle proprietà simili ma un prezzo decisamente minore formando così anche dei compositi 30% più leggeri.

Fiber	Price (US\$/kg)
Wood	0.3–0.6
Flax	2.1–4.2
Hemp	1.0–2.1
Jute	0.4–1.5
Coir	0.3–0.5
Cotton	2.1–4.2
Sisal	0.6–0.7
Kenaf	0.3–0.5
Bamboo	0.5
Wool	1.6–2.4
Feather	1.1–2.0
Silk	2.6–40.0
Glass	2.0
Carbon	22.0–27.0

Figura 13: Comparazione dei prezzi al Kg di alcune fibre naturali e sintetiche (Vaisanen E, 2017:149)

## 1.5 LE MAPPE DI ASHBY

Per mettere in relazione le varie caratteristiche sono state ideate da Michael Ashby dell'università di Cambridge le mappe omonime.

Questi grafici servono per valutare le grandezze specifiche dei materiali. In questo caso considereremo il modulo elastico specifico, ovvero il rapporto tra modulo elastico e densità, la resistenza specifica, cioè il rapporto tra resistenza e densità, il modulo elastico e la resistenza rapportati all'embodied energy e al costo.

Le grandezze sono rappresentate in forma logaritmica in modo tale che gli indici di merito, con una forma esponenziale, possano essere visualizzati con delle rette con pendenze differenti.

Gli indici di merito assumono forme diverse a seconda della geometria della struttura considerata. Ad esempio, tenendo conto dei momenti l'indice di merito per un pannello

leggero e rigido sollecitato a flessione ha un indice di merito  $C = \frac{E^{\frac{1}{3}}}{\rho}$  mentre per una trave

leggera e rigida sollecitata a flessione nel centro l'indice di merito è pari a  $C = \frac{E^{\frac{1}{2}}}{\rho}$  (Badini, 2013).

Le equazioni delle relative rette sul plot di Ashby quindi sono (1) e (2) che indicano quindi delle rette con coefficiente angolare 2 e 3.

*Equazione 1: Relazione tra modulo elastico, densità e indice di merito nel caso di pannello leggero sottoposto a flessione*

$$\text{Log}E = 3\text{Log}\rho + 3\text{Log}C$$

*Equazione 2: Relazione tra modulo elastico, densità e indice di merito nel caso di trave leggera sottoposta a flessione*

$$\text{Log}E = 2\text{Log}\rho + 2\text{Log}C$$

Nel caso di un tirante invece l'esponente del modulo elastico è 1 e quindi la retta avrà coefficiente angolare 1.

Per tale motivo, due materiali che stanno sulla stessa retta hanno lo stesso indice di merito. È intuitivo quindi che i materiali più performanti si trovino in alto a sinistra e i peggiori in basso a destra del grafico.

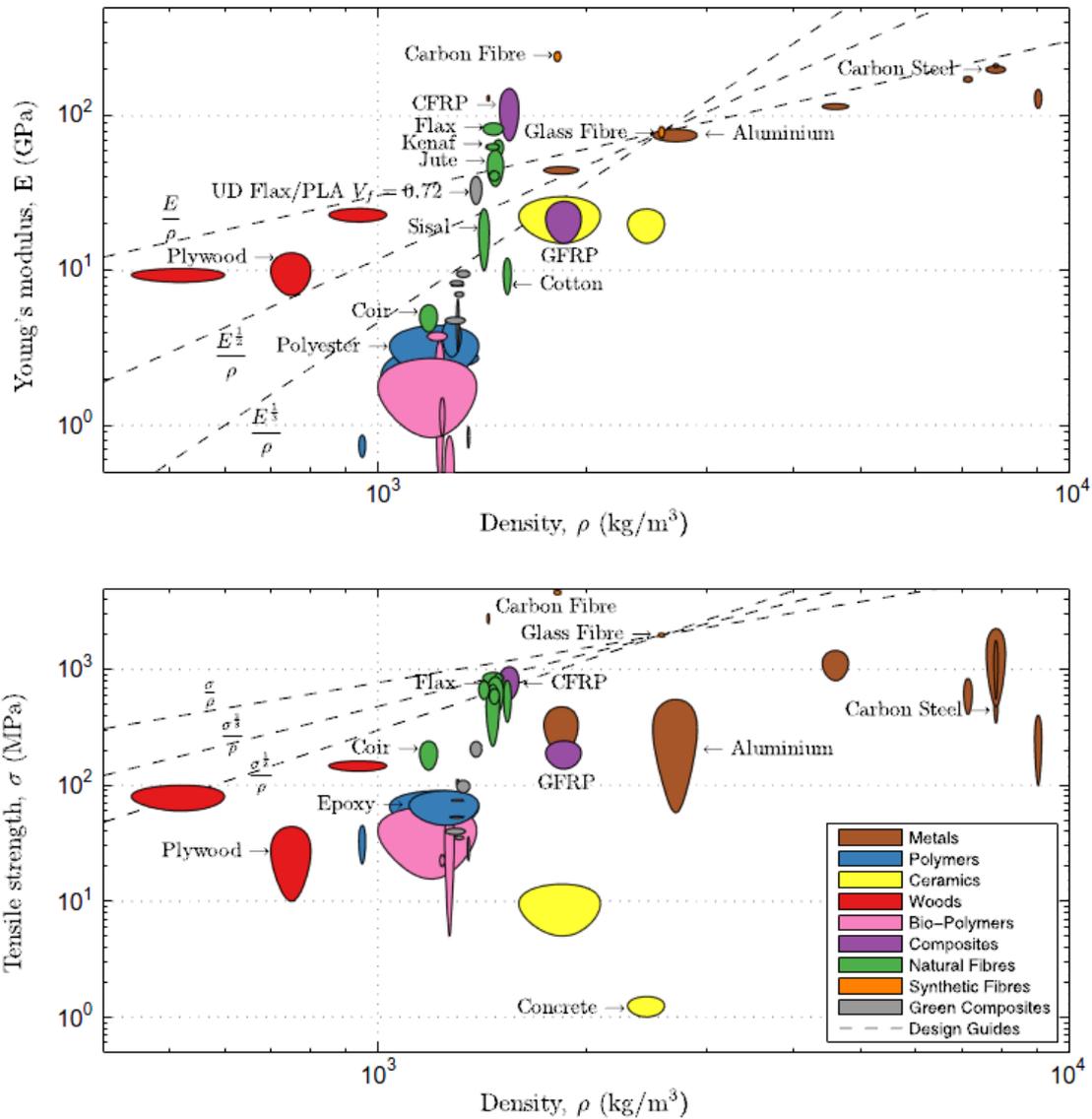


Figura 14: Densità e resistenza specifica. le linee tratteggiate indicano gli indici di merito nel caso di tiranti sottoposti a trazione, travi sottoposte a flessione e piastre sottoposte a flessione. Le proprietà meccaniche sono state individuate da: (Ren B, Effects of fluctuation of fibre orientation on tensile properties of flax silver-reinforced green composites, 2012:94) (Han SO, 2012:2012) (Behera AK, 2012:88) (Vilaseca F, 2007:42) (Bledzki AK J. A., 2009:40) (Bledzki AK J. A., 2010:70) (Bodros E, 2007:67) (Oksman K, 2003:63)

I biopolimeri hanno prestazioni lievemente minori rispetto ai polimeri di origine fossile poiché non si trovano sulla stessa retta. È interessante notare però come alcune fibre naturali abbiano lo stesso indice di merito di alcuni materiali metallici largamente diffusi come l'acciaio o l'alluminio per quanto riguarda il modulo di Young e la resistenza a trazione.

Rispetto all'indice di merito relativo alla resistenza specifica è evidente che le fibre di vetro e molte fibre naturali giacciono sulla stessa retta.

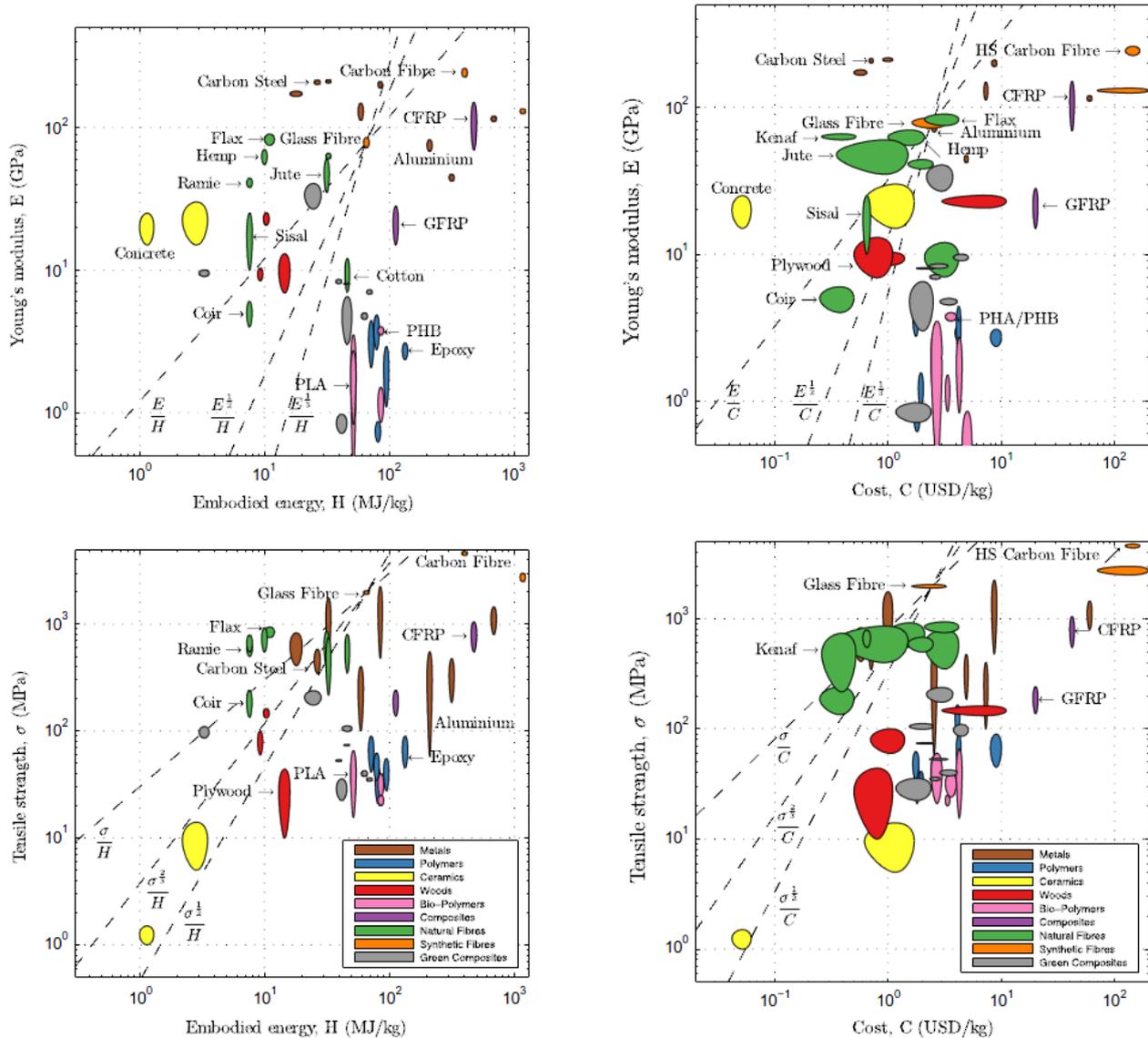


Figura 15: Embodied energy e costi specifici rispetto a modulo elastico e resistenza. le linee tratteggiate indicano gli indici di merito nel caso di tiranti sollecitati a trazione, travi sollecitate a flessione e piastre sollecitate a flessione (MF, 2012)

Se invece si valuta il modulo elastico e la resistenza rispetto all'embodied energy (grafico in alto a sinistra e in alto a destra della figura 12) possiamo vedere come le fibre naturali siano notevolmente superiori alle fibre sintetiche e a molti altri materiali. Solo alcuni ceramici e l'acciaio hanno un indice di merito superiore.

Analizzando invece la resistenza specifica rispetto all'embodied energy (grafico in basso a sinistra della figura 12) possiamo vedere come le fibre naturali abbiano indici di merito simili alle fibre sintetiche e ad alcuni metalli come l'acciaio. Anche le matrici bio hanno indici di merito paragonabili sia ad altri polimeri che ad alcuni metalli come l'alluminio.

Invece, andando a diagrammare la resistenza rispetto al costo (grafico in basso a destra della figura 12) le fibre naturali hanno un indice di merito decisamente maggiore rispetto a quasi tutti gli altri materiali. Rimangono competitivi le fibre di vetro e alcuni metalli.

Joshi e altri (Joshi S.V. Drzal L T, 2004:35) hanno scritto un articolo in cui hanno cercato delle risposte a una domanda che a questo punto sorge spontanea: ma le fibre naturali sono davvero più ecologiche delle fibre di vetro? Per rispondere a questa domanda è necessario effettuare uno studio LCA (Life Cycle Assessment) ovvero una valutazione del ciclo di vita. Per eseguirlo si tiene conto di una serie di aspetti ambientali e potenziali impatti associati, infatti si compila un elenco di ingressi e di uscite nel ciclo di produzione del sistema, si valutano gli impatti potenziali associati a ciascuno di questi ingressi e uscite e si interpretano i risultati dell'analisi in relazione agli obiettivi dello studio. Nell'articolo preso in esame ad esempio si è confrontato una resina epossidica con fibre di canapa, polipropilene (PP) con fibre di lino, fibre di canna cinese anch'esse nel PP con una delle fibre sintetiche più utilizzate: quelle di vetro. Le fibre di vetro utilizzate per i compositi hanno una densità di  $2,6 \text{ g/cm}^3$  e un costo che varia tra 1,3 e 2\$/kg. A confronto le fibre di lino hanno una densità pari a  $1,5 \text{ g/cm}^3$  e un costo che varia dai 0,22 ai 1,1\$/kg (JD Foulk, 2000).

Gli studi LCA quindi valutano ogni aspetto ambientale e i potenziali impatti che possono avere tutte le fasi della vita del prodotto, dalla materia prima alla gestione del fine vita. Quindi si guarda il prodotto "cradle to grave", ovvero dalla culla alla tomba oppure, quando è possibile, "cradle to cradle", avvicinandosi al concetto che un prodotto non ha una sola vita ma può essere riciclato e bisogna tenere conto anche dei processi di riciclo.

Nella figura 16 è mostrato lo schema semplificato dei passaggi del ciclo di vita di un composito rinforzato con fibre di vetro e con fibre naturali.

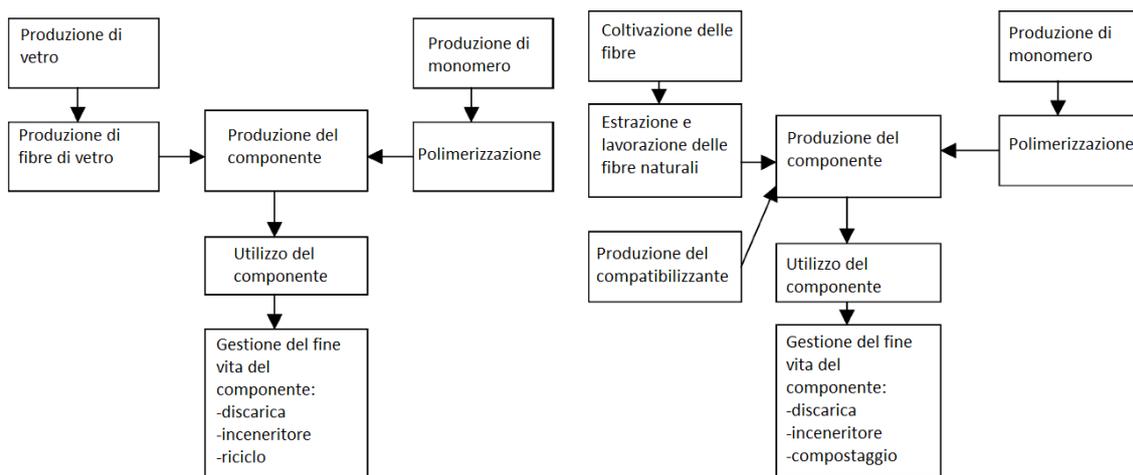


Figura 16: Schema del ciclo di vita di un polimero rinforzato con fibre di vetro (a sinistra) e un polimero rinforzato con fibre naturali (a destra) (Joshi S.V. Drzal L T, 2004:35)

La produzione di fibre naturali risulta avere un impatto molto minore rispetto alla produzione delle fibre di vetro. Infatti la coltivazione delle prime sfrutta principalmente l'energia solare e la loro produzione ed estrazione richiedono piccole quantità di energia da fonte fossile. D'altra parte la produzione di vetro e la sua trasformazione in fibre sono entrambi processi che consumano parecchia energia non rinnovabile.

Tabella 1: Energia non rinnovabile richiesta per la produzione di diverse fibre (MJ/kg) (Joshi S.V. Drzal L T, 2004:35)

### Nonrenewable energy requirements (MJ/kg)

Glass fiber mat <sup>a</sup>		Flax fiber mat <sup>a</sup>		China reed fiber <sup>b</sup>	
Raw materials	1.7	Seed production	0.05	Cultivation	2.50
Mixture	1.0	Fertilizers	1.0	Transport plant	0.40
Transport	1.6	Transport	0.9	Fiber extraction	0.08
Melting	21.5	Cultivation	2.0	Fiber grinding	0.40
Spinning	5.9	Fiber separation	2.7	Transport fiber	0.26
Mat production	23.0	Mat production	2.9		
Total	54.7	Total	9.55	Total	3.64

<sup>a</sup> (J Diener, 1999), (M Patel, 2002)

<sup>b</sup> (T Corbiere-Nicollier, 2001:33)

La tabella 1 mostra l'energia non rinnovabile richiesta per la produzione delle fibre di vetro e di due tipi di fibre naturali. È evidente che le fibre di vetro richiedono 5-10 volte più energia rispetto a quelle naturali e di conseguenza le emissioni inquinanti sono significativamente più alte.

Tabella 2: Impatto ambientale dovuto alle emissioni gassose, liquide e solide per la produzione di fibre di vetro e fibre di canna cinese (Joshi S.V. Drzal L T, 2004:35)

Environmental impact	Glass fiber <sup>a</sup>	China reed fiber <sup>a</sup>
Energy use (MJ/kg)	48.33	3.64
Carbon di-oxide emissions (kg/kg)	2.04	0.66
CO emissions (g/kg)	0.80	0.44
SO <sub>x</sub> emissions (g/kg)	8.79	1.23
NO <sub>x</sub> emissions (g/kg)	2.93	1.07
Particulate matter (g/kg)	1.04	0.24
BOD to water (mg/kg)	1.75	0.36
COD to water (mg/kg)	18.81	2.27
Nitrates to water(mg/kg)	14.00	24481
Phosphates to water (mg/kg)	43.06	233.6

<sup>a</sup> (T Corbiere-Nicollier, 2001:33)

Per quanto riguarda le emissioni durante i cicli di produzione è chiaro che quelle delle fibre naturali sono molto più ridotte, fatta eccezione per i nitrati che sono legati ai fertilizzanti usati per la coltivazione della canna. Aumentare le emissioni dei nitrati può portare a eutrofizzazione dei microrganismi acquatici che si traduce in problemi di qualità dell'acqua. Tuttavia, Corbiere e altri (T Corbiere-Nicollier, 2001:33) hanno ritenuto che questo effetto di eutrofizzazione dei microrganismi nel caso di compositi rinforzati con fibre naturali (NFR) sia comunque minore di quello nel caso di compositi rinforzati con fibre di vetro (GFR) includendo anche il contributo dei NO<sub>x</sub> rilasciati nell'atmosfera. Queste

osservazioni sono valide anche nel caso di altre fibre naturali poiché i loro processi produttivi sono molto simili. (Joshi S.V. Drzal L T, 2004:35)

I componenti NFR hanno generalmente una frazione in fibre maggiore rispetto a quelli GFR a parità di resistenza e modulo elastico, poiché le fibre di vetro hanno proprietà meccaniche migliori delle prime. Questo valore maggiore di rinforzante riduce la frazione in peso di matrice polimerica e in questo modo calano l'energia del ciclo di vita e le emissioni necessarie per la produzione della matrice stessa che generalmente sono decisamente più elevate rispetto a quelle necessarie per la produzione delle fibre come si può vedere nella tabella 3.

Tabella 3: Emissioni gassose liquide e solide durante la produzione di diversi polimeri (Joshi S.V. Drzal L T, 2004:35)

Environmental impact	Epoxy resin <sup>b</sup>	ABS <sup>b</sup>	Polypropylene <sup>b</sup>
Energy use (MJ/kg)	140.71	95.02	77.19
Carbon di-oxide emissions (kg/kg)	5.90	3.10	1.85
CO emissions (g/kg)	2.20	3.80	0.72
SO <sub>x</sub> emissions (g/kg)	19.00	10.00	12.94
NO <sub>x</sub> emissions (g/kg)	35.00	11.00	9.57
Particulate matter (g/kg)	15.0	2.90	1.48
BOD to water (mg/kg)	1200	33	33.94
COD to water (mg/kg)	51,000	2200	178.92
Nitrates to water(mg/kg)	1	71	18.78
Phosphates to water (mg/kg)	220	120	3.39

<sup>b</sup> (Boustead, 2002)

Se si confrontano le emissioni necessarie per produrre 1 kg di fibre di canna cinese con quelle necessarie per la produzione di 1 kg di polimero è palese che le seconde siano significativamente più elevate. Per esempio la produzione di PP richiede circa 20 volte più energia di quella delle fibre di canna e quindi le emissioni saranno altrettanto alte. Queste considerazioni sono valide per la maggior parte delle fibre naturali e dei polimeri. Quindi questa sostituzione di polimero con fibre naturali migliora le performance ambientali dei compositi NFR se confrontati con gli equivalenti GFR.

Questa elevata frazione di fibre con una densità minore permette di ridurre la massa del componente finale dei compositi NFR. Nel caso di componenti automobilistici la riduzione è circa del 20-30% (T Corbiere-Nicollier, 2001:33). Una riduzione della massa significa un aumento dell'efficienza del carburante in termini di km percorsi con un litro di carburante. Eberle e Franze (R Eberle, 1998) hanno stimato che i veicoli a benzina consumino da 0,34 a 0,48 l/(100kg x 100km) nel New European Driving Cycle mentre il consumo dei veicoli diesel varia da 0,29 a 0,33 l/(100kg x 100km). In pratica stimando la vita di un'automobile in 175000 km la riduzione di massa di un kg può comportare il risparmio di 6-8 l di benzina o di 5-6 l di gasolio, con le relative minori emissioni. In tabella 4 sono riportate le emissioni per kg di combustibile generate da benzina e gasolio.

Tabella 4: Emissioni dovute alla combustione di 1 kg di benzina e 1 kg di gasolio (Joshi S.V. Drzal L T, 2004:35)

Fuel/environmental impact	Gasoline (/kg)	Diesel (/kg)
Energy use (MJ/kg)	48.9	49.9
Carbon di-oxide emissions (g/kg)	3343	3460
CO emissions (g/kg)	100.1	22.1
SO <sub>x</sub> emissions (g/kg)	1.8	3.8
NO <sub>x</sub> emissions (g/kg)	33.1	10.9
Particulate matter (g/kg)	0.3	0.34
BOD to water (mg/kg)	0.01	0.005
COD to water (mg/kg)	0.4	0.01

Se consideriamo la riduzione di emissioni per la produzione delle fibre e del polimero e le emissioni evitate per il risparmio di carburante si nota che l'analisi LCA è molto favorevole alle fibre naturali. Anche in altri ambiti non automotive la riduzione di massa dei componenti riduce le emissioni durante la fase di trasporto del ciclo di vita.

## 1.6 PRODUZIONE DI FIBRE NATURALI

Per gli agricoltori coltivare le piante da cui si producono le fibre naturali, oltre a essere una fonte di guadagno è anche una possibilità in più nella rotazione delle colture e, in particolare, la canapa non richiede pesticidi ed è quindi ulteriormente vantaggioso. Inoltre i campi in cui è presente la canapa nel ciclo di rotazione producono il 30% in più rispetto ai campi nei cui cicli non è presente (Densanlis, 2006). Tuttavia produrre le fibre dalle piante è una procedura ancora piuttosto complessa e costosa.

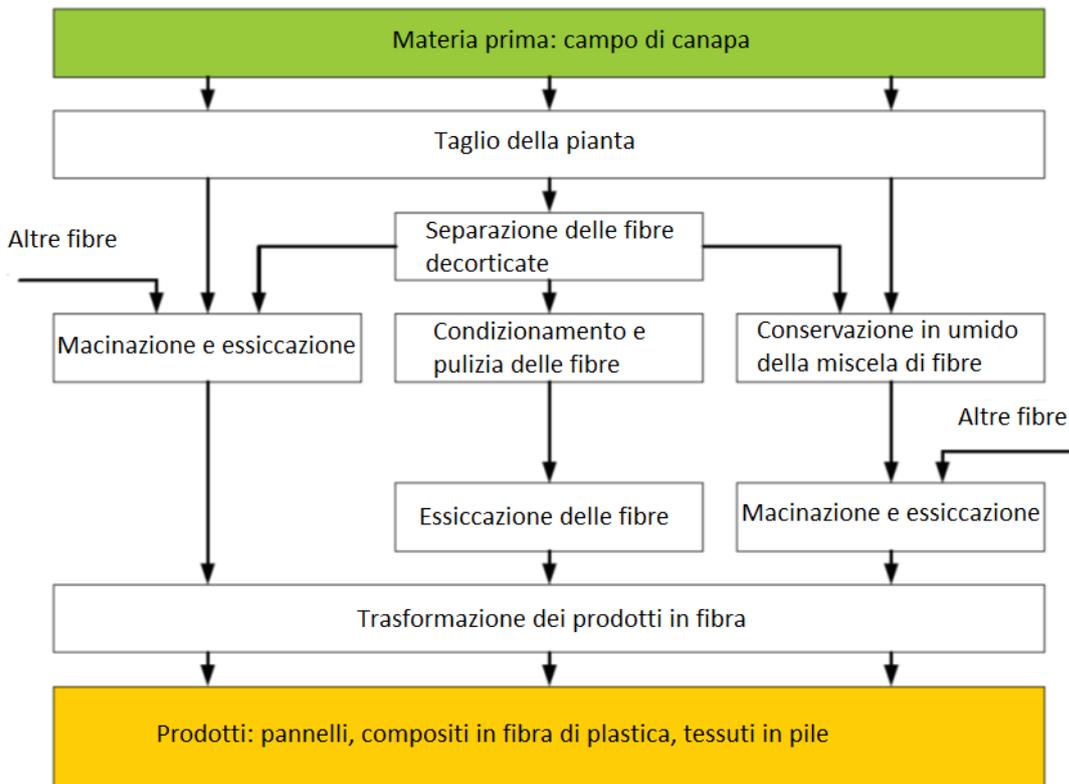


Figura 17: Processi produttivi delle fibre di canapa (Idler C)

Una volta che si ha un campo di piante di canapa bisogna eseguire la prima trasformazione, ovvero l'operazione in cui la fibra (contenuta nella corteccia della pianta) viene separata dal canapulo, che è la parte più legnosa che serve a sostenere la pianta stessa. Questa operazione può avvenire con o senza macerazione degli steli.



*Figura 18: sezione del fusto della canapa (www.canabruzzo.it, s.d.)*

Questa trasformazione, nel caso in cui la produzione sia finalizzata all'industria tessile, viene chiamata "stigliatura": gli steli vengono tenuti paralleli tra loro per agevolare la successiva pettinatura.

Invece, nel caso in cui gli steli vengono tagliati in segmenti e pressati alla rinfusa formando delle balle la prima trasformazione si chiama "sfibratura" o "decorticazione". Il risultato è ottenere della "fibra tecnica" chiamata anche "lana di canapa".



*Figura 19: balle di canapa in un deposito (www.assocanapa.it, s.d.)*

In ogni caso il canapulo viene ridotto in pezzi (ottenendo il "chopped hemp", ovvero il rinforzante utilizzato in questo lavoro).

Le fibre successivamente vengono lavate, essiccate e tagliate della dimensione opportuna per l'utilizzo a cui erano state destinate.

Le proprietà meccaniche e fisiche delle fibre naturali dipendono principalmente da:

- Contenuto di cellulosa<sup>3</sup>, lignina<sup>4</sup>, emicellulosa, pectina, cere e contenuto d'acqua
- Geometria della cella elementare
- L'angolo di elica delle fibre<sup>5</sup>
- Le fibre naturali sono trattate con soluzioni alcaline come NaOH a vari livelli di concentrazione. Questo trattamento aumenta la resistenza

Principalmente i parametri rilevanti per quanto riguarda le proprietà meccaniche delle fibre naturali sono il contenuto di cellulosa, emicellulosa e lignina.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche di un componente rinforzato con fibre naturali i parametri da tenere in conto sono la resistenza e il modulo delle fibre, la lunghezza e l'orientazione oltre che la tensione interfacciale.

È fondamentale che vi sia un legame interfacciale forte tra matrice e fibra se vogliamo che lo sforzo venga trasferito e quindi sia sopportato quasi interamente dalle fibre.

Le proprietà meccaniche di alcune fibre, tra cui la canapa, ma anche la juta o il sisal sono paragonabili alle fibre di vetro (Gunti R, 2013) (Kishor Kumar K, 2013) (Sukhdeep S, 2014), tuttavia la resistenza dei compositi con fibre naturali è minore rispetto ai compositi con fibre sintetiche anche ipotizzando un'adesione tra fibra e matrice eccellente (Elanchezhian C, 2014); questo perché le fibre naturali non sono a singolo filamento come quelle artificiali ma hanno diverse forme fisiche, da cui dipende la possibilità e la facilità di isolare le singole fibre. La resistenza dei compositi dipende dal diametro delle fibre (minor diametro significa maggior superficie di contatto fibra-matrice a parità di percentuale di fibre) e dalla lunghezza delle fibre.

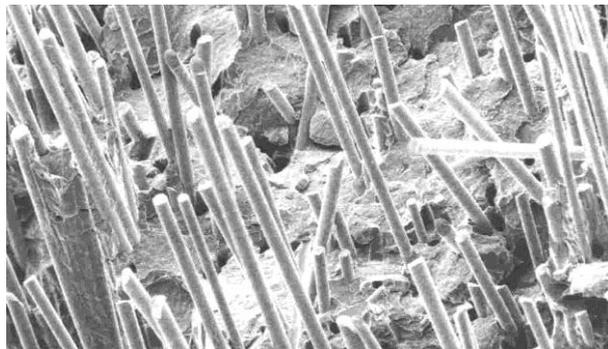


Figura 20: Fibre di vetro viste al SEM

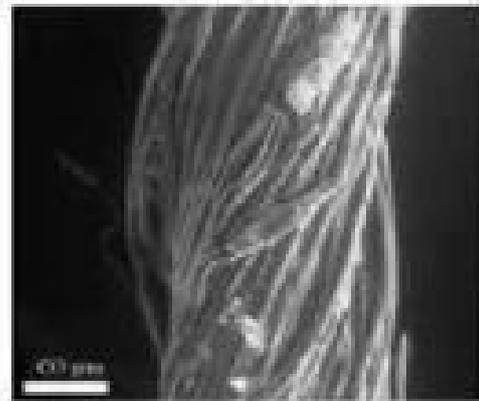


Figura 21: Fibra di canapa vista al SEM

Il fatto che i compositi con cariche naturali abbiano una densità e un costo inferiori li rende molto competitivi in fatto di proprietà specifiche ed economiche.

La massa legnosa è un materiale eterogeneo costituito da componenti strutturali, come cellulosa, emicellulosa e lignina, e elementi non strutturali, come polisaccaridi, essenze,

<sup>3</sup> Influisce secondo proporzionalità diretta sulla resistenza

<sup>4</sup> Influisce secondo proporzionalità diretta sulla rigidità

<sup>5</sup> Influisce secondo proporzionalità inversa sulla resistenza

proteine, molecole organiche idrosolubili e molecole inorganiche, in percentuali minori. (Thomas, 1977) (Sjostrom, 1981), (Alèn, 2000)

**La cellulosa** è il componente principale (intorno al 40-50% del legno essiccato), è un polisaccaride con una struttura altamente lineare e un elevato grado di cristallinità che dà al legno la sua caratteristica resistenza. La cellulosa è formata da catene di 500-10000 unità di  $\beta$  (1  $\rightarrow$ 4) - D-glucosio collegate tra loro. Le regioni più ordinate, cioè quelle cristalline, sono alternate a quelle meno ordinate, cioè amorfe (Sjostrom, 1981). Analisi termo gravimetriche (TGA) mostrano che la cellulosa è molto più stabile termicamente della lignina e dell'emicellulosa, infatti inizia a degradare circa a 225°C, sia in aria che in azoto (JJM Orfao, 1999:78). La cellulosa cristallina invece inizia a degradare approssimativamente a 300° (DY Kim, 2000:55).

**Le essenze**, come i terpeni, i pineni e i tannini, danno al legno il suo odore caratteristico e provocano un calo della resistenza (Rowell, 1991). Queste sono la causa della scarsa bagnabilità del legno (P Nzokou, 2004:36) e della corteccia (MS White, 1974). Le essenze possono essere rimosse con solventi neutri sebbene talvolta siano necessarie soluzioni alcaline diluite (Hillis, 1972), (Sjostrom, 1981). Rimuovendole aumenta il ritiro (Choong, 1969) la stabilità termica del legno (AN Shebani, 2008). Rimuovere le essenze tuttavia è costoso sia economicamente che in termini di tempo (AN Shebani, 2008). La loro composizione chimica eterogenea impedisce di ottenere un comportamento unico durante la degradazione termica, infatti questa e la loro evaporazione sono sovrapposte a quelle di emicellulosa, cellulosa e lignina (JJM Orfao, 1999:78).

**La lignina**, presente nel legno in una percentuale variabile tra il 18 e il 30%, è una resina fenolica che riempie gli spazi tra le fibre dei polisaccaridi, che occupano principalmente le lamelle mediane delle cellule legnose, dando forma, struttura e supporto al tronco dell'albero. Il principale precursore della lignina nei legni teneri è il trans-coniferil alcool mentre nei legni duri è il trans-sinapil alcool e il trans-p-comaril alcool (Sjostrom, 1981), (Alèn, 2000). La lignina contribuisce alla durabilità del legno e alla resistenza microbica (Rowell, 1991) e gli dà le proprietà meccaniche in presenza di umidità (A Kluppel, 2012). La degradazione termica della lignina inizia a basse temperature (M Brebu, 2010), intorno ai 110°C e avviene in un intervallo di temperature piuttosto ridotto. La termogravimetria differenziale (DTG) mostra che le curve della lignina in aria e in azoto sono simili a temperature crescenti fino a circa 300°C, mettendo in evidenza che la lignina scaldata fino a queste temperature non subisce ossidazioni significative ma reazioni come pirolisi che generano un rilascio di volatili (JJM Orfao, 1999:78).

**L'emicellulosa**, che è presente nel legno in una percentuale compresa tra il 20 e il 32% (Pettersen, 1984), è composta da eteropolisaccaridi formati da pentosi (xiliosio, arabinosio), esosi(mannosio, glucosio e galattosio) e zuccheri acidi con struttura amorfa e casuale. Il grado di polimerizzazione dell'emicellulosa è più basso rispetto a quello della cellulosa. Le TGA degli xilani mostrano che queste sostanze cominciano a degradare a 160° (JJM Orfao, 1999:78). L'emicellulosa è meno stabile termicamente e più idrofilica della cellulosa e della lignina (Rowell, 1991), quindi l'emicellulosa favorisce l'affinità tra legno e acqua

Tabella 5: Percentuali di cellulosa, emicellulosa e lignina in alcune fibre naturali (Dicker M P M, 2014:56)

%	Cotton	Jute	Flax	Hemp	Kenaf	Sisal
Cellulose	82.7	61-71	71-75	70.2-74.4	53-57	67-78
Hemi Cellulose	5.7	13.6-20.4	18.6-20.6	17.9-22.4	15-19	10-14.2
Lignin	-	12-13	2.2	3.7-5.7	5.9-9.3	8-11

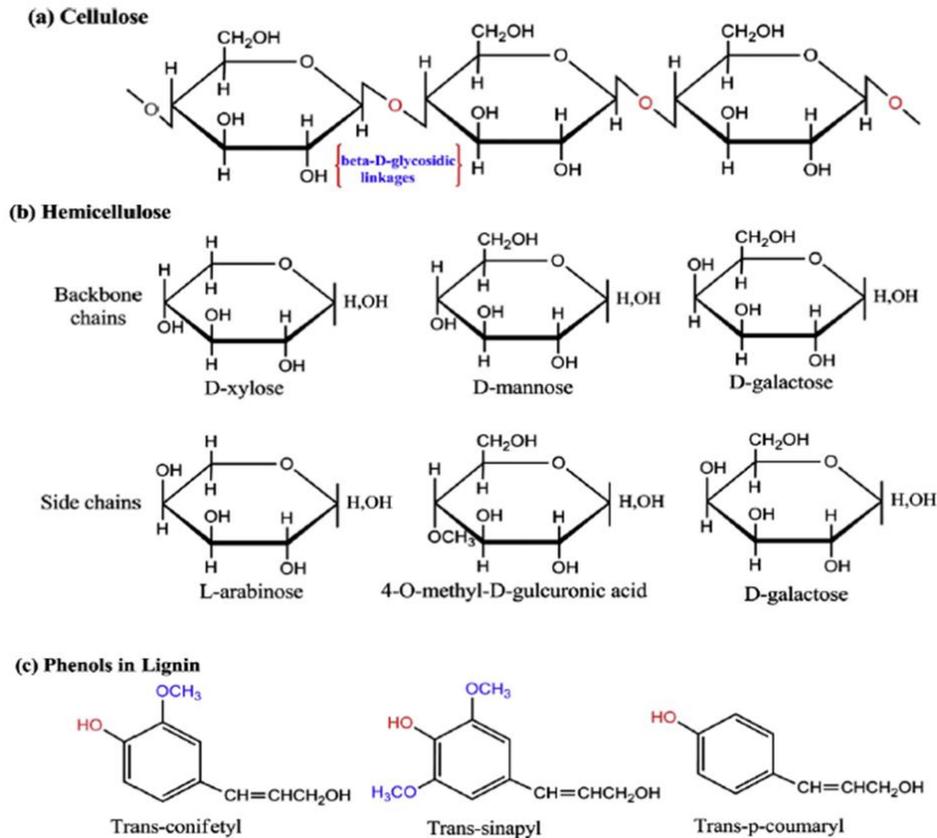


Figura 22: Struttura molecolare della cellulosa, dell'emicellulosa e della lignina

Tabella 6: Proprietà di alcune fibre naturali e sintetiche (Pickering K.L)

Fibre	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Length (mm)	Failure strain (%)	Tensile strength (MPa)	Stiffness/Young's modulus (GPa)	Specific tensile strength (MPa/g cm <sup>-3</sup> )	Specific Young's modulus (GPa/g cm <sup>-3</sup> )
Ramie	1.5	900-1200	2.0-3.8	400-938	44-128	270-620	29-85
Flax	1.5	5-900	1.2-3.2	345-1830	27-80	230-1220	18-53
Hemp	1.5	5-55	1.6	550-1110	58-70	370-740	39-47
Jute	1.3-1.5	1.5-120	1.5-1.8	393-800	10-55	300-610	7.1-39
Harakeke	1.3	4-5	4.2-5.8	440-990	14-33	338-761	11-25
Sisal	1.3-1.5	900	2.0-2.5	507-855	9.4-28	362-610	6.7-20
Alfa	1.4	350	1.5-2.4	188-308	18-25	134-220	13-18
Cotton	1.5-1.6	10-60	3.0-10	287-800	5.5-13	190-530	3.7-8.4
Coir	1.2	20-150	15-30	131-220	4-6	110-180	3.3-5
Silk-	1.3	Continuous	15-60	100-1500	5-25	100-1500	4-20
Feather	0.9	10-30	6.9	100-203	3-10	112-226	3.3-11
Wool	1.3	38-152	13.2-35	50-315	2.3-5	38-242	1.8-3.8
E-glass	2.5	Continuous	2.5	2000-3000	70	800-1400	29

## 1.7 METODI USATI PER COMPATIBILIZZARE

Come riportato in molti articoli nella bibliografia, il grosso limite dell'utilizzo di cariche naturali all'interno del PLA è la superficie in quanto la prima è idrofilica e la seconda idrofobica creando in questo modo incompatibilità e soprattutto un pessimo trasferimento degli sforzi a causa della scarsa adesione.

### 1.7.1 PRETRATTAMENTI

Un approccio possibile è quello di pretrattare le cariche, come effettuato in uno studio per valutare le proprietà meccaniche dei compositi a fronte di trattamenti eseguiti sulla carica (Pelaez-Samaniego M R, 2013:47). In questo studio sono stati effettuati pretrattamenti termici utilizzando acqua calda o vapore a temperature superiori ai 180°C oppure in ambiente secco a temperature superiori a 240°. In queste condizioni viene rimossa l'emicellulosa, aumenta l'indice di cristallinità della cellulosa e il suo grado di polimerizzazione è ridotto mentre la lignina non viene modificata. Le fibre di legno trattate termicamente sono state poi utilizzate per creare dei compositi a matrice polimerica.

I pretrattamenti effettuati sul legno sono delle reazioni irreversibili che cambiano la sua struttura e la composizione chimica. Questi cambiamenti sono ad esempio la rimozione della cellulosa, la delignificazione, l'alterazione dell'indice di cristallinità della cellulosa o la riduzione del grado di polimerizzazione della cellulosa e della lignina. La modifica delle proprietà del legno può quindi essere condotta con trattamenti chimici, termici o biologici (trattamenti attivi) oppure tramite impregnazione (trattamenti passivi). L'obiettivo principale di un trattamento termico orientato alla produzione di compositi con cariche legnose è quello di ridurre l'igrofilicità del legno, che è strettamente collegato alla rimozione parziale dell'emicellulosa. Un'altra possibilità è quella di isolare l'emicellulosa dal legno ad esempio con soluzioni alcaline o neutre, tuttavia i trattamenti termici isolano l'emicellulosa dal legno senza agenti chimici eccetto acqua o gas, come l'azoto. I pretrattamenti termici consistono solitamente nel riscaldamento del legno a determinate temperature per tempi ben definiti in ambiente umido utilizzando acqua calda o vapore oppure in ambiente secco utilizzando aria o azoto, quindi si possono distinguere due principali tipologie di pretrattamenti: a umido e a secco.

Per quanto riguarda i pretrattamenti a umido si basano sull'interazione tra vapore e legno, un fenomeno già noto nell'antichità, ad esempio quando si deformano le assi di legno per costruire le canoe, in quanto quando il legno viene esposto a vapore tra i 160 e i 180° diventa flessibile e la separazione tra le fibre è più facile. (Pelaez-Samaniego M R, 2013:47)

### 1.7.2 COMPATIBILIZZAZIONE TRA CARICA E MATRICE

Ciò che permette il trasferimento degli sforzi tra carica e matrice e quindi migliora le proprietà meccaniche sono i legami interfacciali che si formano. Poiché le fibre e la matrice sono chimicamente differenti è necessario un buon compatibilizzante che possa unire la carica naturale polare, poiché ricca di idrossili, e la matrice apolare. Secondo uno studio di alcuni ricercatori indiani e dei Paesi Bassi questa compatibilizzazione può avvenire tramite metodi fisici oppure chimici (J George, 2001).

Come ricordato nel capitolo 1.2 vi sono diverse tipologie di fibre naturali ma la cellulosa è il loro componente principale, indipendentemente dalla tipologia. Come invece riportato alla fine del capitolo 1.6 la cellulosa contiene tre gruppi idrossili che formano legami a idrogeno all'interno della macromolecola stessa e tra macromolecole di cellulosa. Quindi tutte le fibre naturali sono idrofiliche. Le fibre sono formate da micro fibrille che sono tenute insieme dalla lignina. Le proprietà fisiche delle fibre naturali sono influenzate dalla struttura

chimica, come ad esempio il contenuto di cellulosa, il grado di polimerizzazione, l'orientazione e la cristallinità, che dipendono dal grado di crescita della pianta e dal metodo di estrazione utilizzato. C'è quindi un enorme numero di variabili nel definire le proprietà delle fibre naturali, ad esempio da che parte della pianta sono state estratte, la qualità della pianta, la posizione in cui è cresciuta. Fibre differenti hanno differenti lunghezze e sezioni, e quindi differenti difetti come micro compressioni, cricche o intagli.

I **metodi fisici** comprendono fibrillazione superficiale, trattamenti corona o a plasma freddo. La caratteristica principale è che viene cambiata la struttura e quindi le proprietà di superficie delle fibre, che influenzano i legami con la matrice.

I trattamenti come plasma a bassa temperatura, sputtering e corona sono di grande interesse per quanto riguarda il miglioramento delle proprietà funzionali delle fibre vegetali. Il plasma a bassa temperatura causa principalmente un etching, polimerizzazione, formazione di radicali liberi, cristallizzazione mentre lo sputtering provoca cambiamenti fisici come rugosità superficiale e questo porta ad aumentare l'adesione e ridurre la riflettività. Il plasma a bassa temperatura è utile per migliorare le caratteristiche della superficie della fibra e del materiale polimerico utilizzando delle particelle di dimensione atomica o subatomica come gli elettroni, molecole ioniche, radicali prodotti da scariche elettriche. Il plasma a bassa temperatura può essere generato a pressione atmosferica in presenza di elio.

L'azione di questi plasma implica la creazione di radicali instabili che convertono gruppi funzionali come alcoli, aldeidi, chetoni e acidi carbossilici. Questi metodi sono utilizzati per la modifica della cellulosa per diminuire ad esempio la viscosità del compound fuso cellulosa-PE e per migliorare le proprietà meccaniche dei materiali compositi. Il trattamento corona è una delle tecniche più interessanti per l'attivazione dell'ossidazione superficiale. Cambia infatti l'energia superficiale delle fibre di cellulosa che a loro volta influenza la viscosità del fuso dei materiali compositi.

Per compatibilizzare la cellulosa, altamente polare, con un materiale idrofobico si può creare un rivestimento idrofobico di un polimero compatibile sulla superficie della carica prima di inserirla nella matrice. Generalmente gli agenti compatibilizzanti facilitano il trasferimento ideale di sforzi all'interfaccia tra fibra e matrice. Questi agenti hanno due funzioni. La prima è di reagire con i gruppi idrossili della cellulosa e la seconda è quella di reagire con i gruppi funzionali della matrice. I compatibilizzanti più utilizzati sono a base di silani, di isocianati e di titanati, in quanto la loro composizione chimica gli permette di reagire con la superficie delle fibre formando un legame chimico tra queste e la matrice. Per esempio nel caso della cellulosa generalmente si utilizzano gli isocianati poiché si forma un legame covalente tra cellulosa e isocianato e un legame più debole tra la matrice e l'isocianato. (J George, 2001)

#### *1.7.2.1 Trattamenti con silani*

Sono state proposte diverse teorie per spiegare il meccanismo con cui agiscono i compatibilizzanti a base di silani aumentando le prestazioni meccaniche e la stabilità igrotermica. Tra tutte la più accettata è la teoria del legame chimico. In questa teoria le molecole con silani bifunzionali agiscono come un collegamento tra la resina e la cellulosa formando un legame chimico tra la superficie della cellulosa per mezzo di un ponte silossano mentre la parte organica crea un legame tra i suoi gruppi funzionali e quelli della resina. Questa reazione sia con la cellulosa che con il polimero quindi provoca una continuità molecolare nell'interfaccia tra fibra e matrice. Vi sono molti fattori che

influenzano la microstruttura del compatibilizzante che a sua volta è un fattore rilevante per le proprietà meccaniche e fisiche del composito. Questi fattori sono la struttura del silano, la loro organofunzionalità, la loro acidità, le condizioni di essiccazione, la loro omogeneità, la topologia e la composizione della superficie della fibra. La formula generale di un silano è  $X_3Si-R$ , una molecola multifunzionale che reagisce da un lato con la superficie delle fibre di cellulosa e dall'altra con il polimero. R è un gruppo che reagisce con il polimero e X è un gruppo che può essere idrolizzato per formare un silanolo in soluzione acquosa e questo reagisce con i gruppi idrossile della superficie della cellulosa. I gruppi R potrebbero essere vinili,  $\gamma$ -amminopropil,  $\gamma$ -metacrellossipropina, i gruppi X invece potrebbero essere cloro, metossi, etossi. Il tipo di gruppo organofunzionale e il pH della soluzione determinano la composizione del silano. È fondamentale che il gruppo R e il gruppo funzionale siano scelti in modo tale che possano reagire con la resina. Allo stesso modo il gruppo X deve essere scelto in modo che possa idrolizzarsi per permettere reazioni tra il silano e il gruppo OH della superficie della cellulosa. Se le fibre trattate sono ben essiccate una reazione reversibile di condensazione ha luogo tra i silanoli e i gruppi idrossili formando uno strato di polisilossano che è legato con la superficie della cellulosa. Quando la cellulosa rivestita dallo strato silanico viene a contatto con il polimero i gruppi R presenti sulla superficie della fibra reagiscono con i gruppi funzionali presenti sul polimero. Avvenute tutte queste reazioni, i compatibilizzanti silanici fungono da ponte tra le fibre di cellulosa e il polimero con una catena di legami forti.

Il trattamento delle fibre con compatibilizzanti silanici aumenta quindi l'adesione interfacciale e di conseguenza le proprietà meccaniche del composito. L'azione di compatibilizzazione da parte dei silani è accelerata dalla presenza di solventi o iniziatori. (J George, 2001)

#### 1.7.2.2 Trattamenti con isocianati

Gli isocianati, in particolare il polimetilenepolifenilen isocianato (PMPPIC) sono conosciuti nella chimica del legno come dei leganti. Lunghi lavori sperimentali hanno usato gli isocianati come compatibilizzanti per differenti tipi di materiali cellulose e di polimeri sono stati effettuati da Kokta e collaboratori (BV Kokta, 1990). I provini sono stati fatti con materiale cellulose che sono stati coperti con una miscela polimerica a base di isocianato oppure l'isocianato è stato introdotto direttamente dentro la miscela di fibre e polimero. Thomas e altri (J. George, 1998) (S. Thomas S. U. Devi, 1997) hanno effettuato studi rispetto alle proprietà meccaniche di un composito termoplastico rinforzato con fibre trattate con isocianato. Gli uretani derivati dal cardanolo (CTDIC) sono trattati con fibre di sisal per aumentare la compatibilità tra fibra e matrice (S. Thomas S. U. Devi, 1997). Questi uretani sono i prodotti reattivi del cardanolo, il componente principale dell'olio contenuto nel guscio di anacardi. La struttura dei CTDIC è una catena lunga collegata con la cellulosa e questo rende le fibre idrofobiche, quindi compatibili e facilmente disperdibili nella matrice termoplastica.

I trattamenti del polimetilenepolifenilisocianato (PMPPIC) ha influenza significativa sulle proprietà dei compositi, ad esempio aumenta la stabilità termica o riduce l'assorbimento d'acqua. (J. George, 1998). Il PMPPIC è chimicamente legato alla matrice di cellulosa attraverso legami forti covalenti. I gruppi  $-N$ ,  $=C$ ,  $=O$  del PMPPIC sono molto reattivi con gli idrossili della cellulosa e formano un legame uretanico.

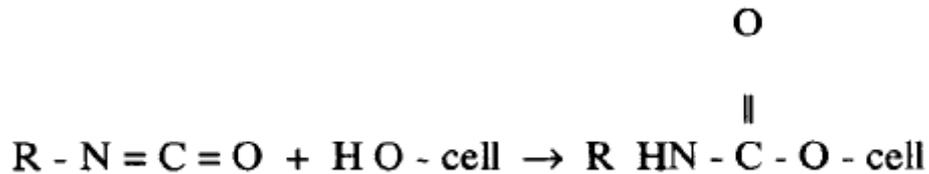


Figura 23: Reazione di formazione di un legame uretanico

Il gruppo uretanico è il risultato dell'interazione di un isocianato e di un idrossile. La reazione porta alla formazione di poliuretano quando vengono usati reagenti multifunzionali. Quando un diisocianato e un diolo reagiscono insieme si ottiene un poliuretano lineare mentre un diisocianato e un composto con più gruppi OH formano un polimero reticolato. Il poliuretano reticolato può anche derivare da un composto contenente tre o più gruppi isocianati.

Joly e altri (C. Joly, 1996:61) hanno studiato l'effetto di un trattamento con alchil isocianato riguardo l'assorbimento di acqua di un composito rinforzato con cellulosa di cotone variando la lunghezza delle catene alchiliche. I risultati mostrano l'importanza di una lunghezza critica della catena alchilica per quanto riguarda la riduzione dell'assorbimento di acqua.

Ni e Frazier (Frazier, 1998:66) hanno eseguito degli studi riguardo la formazione di uretani e poliurea in un composito con fibre di legno trattate con isocianati. Infatti hanno scoperto che la polimerizzazione della resina avviene attraverso la reazione dell'isocianato con l'umidità del legno e forma la poliurea. Inoltre è stata anche scoperta la formazione di biureto e la dimerizzazione di isocianati. Gli isocianati tuttavia reagiscono più facilmente con l'acqua del legno piuttosto che con gli idrossili della cellulosa.

Questo comporta la presenza di urea distribuita sulla superficie della fibra. A causa della loro basicità l'urea può reagire facilmente con altri isocianati e quindi si formano catene laterali che si legano ai gruppi ossidrilici della cellulosa.

### 1.7.2.3 Graffaggio

Il graffaggio è un metodo efficace per la modificazione di fibre naturali. L'operazione di graffaggio delle fibre di cellulosa può avvenire prima o durante la miscelazione. Nel primo caso i pretrattamenti delle fibre effettuati con un compatibilizzante di solito avvengono in soluzione così l'eccesso di compatibilizzante viene eliminato mediante lavaggi, nel secondo caso, invece, il trattamento sulle fibre avviene alla temperatura di miscelazione. L'efficienza, le proporzioni e la frequenza del graffaggio determinano il grado di compatibilità tra le fibre di cellulosa e la matrice polimerica. I parametri di graffaggio sono influenzati dal tipo e dalla concentrazione degli iniziatori, dal monomero che va graffato e dai parametri di reazione.

Puig e altri (J. E. Puig, 1997:66) hanno studiato gli effetti del metilmetacrilato (MMA) graffati sulle fibre di agave e sulla sua applicazione nei materiali compositi. Il rapporto monomero/cellulosa, la concentrazione di iniziatore e il tempo di reazione sono i parametri che si possono variare durante il graffaggio.

Sono stati anche condotti diversi esperimenti (Ganghly, 1994:52) (Aurther, 1976:410) (A. K. Mohanty, 1989:37) per valutare il graffaggio di monomeri vinilici con la cellulosa e con altre fibre cellulosiche. Questa reazione è iniziata da radicali liberi della molecola di

cellulosa formati per deidrogenazione, depolimerizzazione, ossidazione o formazione di complessi metallici instabili che potrebbero dar luogo a trasferimento elettronico al metallo e rottura dell'anello glucopiranosio oppure tramite processi ionici che provocano la formazione di un alcossido della cellulosa di cotone con il quale inizia la copolimerizzazione dei monomeri di vinile. Il metodo utilizzato più comune sono le radiazioni ionizzanti ad alta energia. (Aurther, 1976:410).

Il graffaggio del poliacrilonitrile su fibre di juta è stato fatto tramite polimerizzazione acquosa dell'acrilonitrile in presenza di una combinazione di ioni  $\text{NaIO}_4$  o  $(\text{IO}_4)^-$  e  $\text{Cu}^{2+}$  utilizzati come iniziatori (A. K. Mohanty, 1989:37). Gli ioni di cerio sono degli iniziatori di alcuni alchili come metil etil propil, butil o metilmetacrilato sul cotone, la carta o altre fibre cellulosiche dure (Misra, 1995:34). Ghosh e Mohanty (Mohanty, 1993:20) hanno riportato gli effetti del graffaggio sulle performance di compositi a base poliestere insaturo con fibre di juta. Alcune modificazioni chimiche sono state ottenute mediante copolimeri graffati con acrilonitrile o metilmetacrilato. Infatti il poliacrilonitrile (PAN) graffato mostra un grande aumento della resistenza del composito rispetto al polimetilmetacrilato (PMMA) graffato. Sono fattori importanti per iniziare il graffaggio nelle reazioni di copolimerizzazione l'accessibilità dei siti con radicali liberi ai monomeri, la vita dei siti dei radicali e l'interazione della soluzione di monomeri o vapori con la cellulosa attiva finalizzata ad aumentare l'accessibilità dei siti con radicali liberi al monomero. Dopo la formazione di radicali, i siti radicalici della cellulosa sono trattati con una soluzione contenente monomeri di vinile, acrilonitrile e polistirene (Aurther, 1976:410) (A. K. Mohanty, 1989:37).

Una delle cose importanti da ricordare durante il graffaggio diretto delle fibre è che il monomero non può diffondere in regioni ordinate come quelle cristalline ma solo nelle regioni amorfe. Il comportamento meccanico delle strutture è determinato dalla configurazione ordinata, quindi il graffaggio non cambia sostanzialmente le proprietà.

#### *1.7.2.4 Impregnazione di fibre*

Per migliorare la compatibilità tra fibre e polimero si possono impregnare le fibre con una matrice polimerica compatibile con la matrice. Le fibre sono impregnate nel monomero liquido e poi questi monomeri vengono polimerizzati in situ per mezzo di catalizzatori, calore o radiazioni (Marcondes, 1989:37). Si possono variare le proprietà di molti compositi sostituendo il monomero con l'agente reticolante, la modalità di inserimento del monomero e il processo di polimerizzazione. L'elevata viscosità della matrice fusa rende difficile l'adesione tra fibra e polimero e per ovviare questo problema si usano soluzioni monomeriche a bassa viscosità (Gatenholm, 1991:42).

Franco ed altri (P. H. Franco, 1997:28) hanno studiato l'aumento delle proprietà interfacciali di compositi agave-HDPE mediante impregnazione. L'HDPE veniva depositato sulle fibre di agave con una soluzione diluita di xilene a  $115^\circ$

#### *1.7.2.5 Rigonfiamento alcalino e reazioni di sostituzione*

Una volta per modificare le fibre di cellulosa si usava la mercerizzazione, un trattamento alcalino che varia a seconda del tipo e della concentrazione della soluzione, della durata del trattamento e della temperatura. Il cambiamento sulla morfologia della superficie di una fibra di palma da olio dopo un trattamento di 48 ore può essere visto nella figura 24.

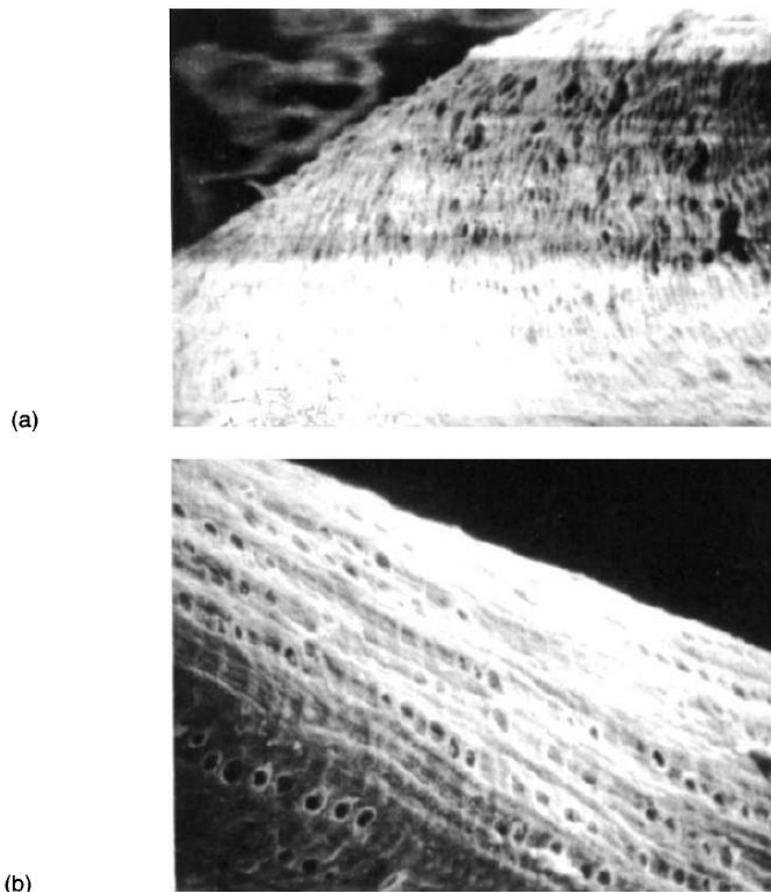


Figura 24: Fotografia al SEM di (a) una fibra non trattata e (b) una fibra trattata con soluzione alcalina per 48 ore di fibra di palma da olio. ingrandimento a 100x (Pelaez-Samaniego M R, 2013:47)

Si nota che nella fibra immersa in soluzione alcalina non sono più visibili le poltrusioni globulari presenti in quella non trattata e si nota un aumento dei vuoti (M. S. Sreekala, 1997:66). Questi vuoti favoriscono un'azione di bloccaggio meccanico tra le fibre e la matrice. La soluzione alcalina infatti rompe il film superficiale di cui sono rivestite le fibre.

Varma e altri (I. K. Varma, 1988:59) hanno studiato la stabilità termica di fibre di cocco naturali e trattate compresa la mercerizzazione in un'atmosfera inerte di azoto.

Gli effetti del trattamento con NaOH e raggi  $\gamma$  su compositi con fibre di cocco sono stati riportati da Owolabi e altri (Owolabi, 1985:30).

Condizioni ottimali di mercerizzazione aumentano le proprietà a trazione. George e altri riportano una riduzione delle proprietà a trazione di compositi PALF/LDPE in presenza di concentrazioni di NaOH maggiori di quelle ottimali (J. George, 1998).

Nelle reazioni di sostituzione ciò che sostituisce i gruppi idrossili nelle molecole di cellulosa può essere utilizzato in presenza di soluzioni alcaline. Per mezzo dell'impregnazione delle fibre con agenti rigonfianti alcalini e con la reazione di alcuni agenti chimici che possono essere dei sostituti per i gruppi idrossili si possono ottenere delle fibre molto decristallizzate (Tsuji, 1986:32).

Uno studio di Mwaikambo e Ansell (L.Y. Mwaikambo, 2003:63) ha valutato la differenza di prestazioni di fibre di canapa trattate con soluzioni a diverse concentrazioni di NaOH per cambiare la morfologia delle fibre, dopodiché sono state testate a trazione. Le fibre sono state immerse in un contenitore contenente soda caustica in concentrazione tra lo 0,8 e l'8% e sono state poste in un bagno a temperatura controllata di  $20 \pm 2$  °C per 48 ore. In seguito

sono quindi rimosse, sciacquate con acqua distillata contenente l'1% di acido acetico per neutralizzare l'eccesso di idrossido di sodio e quindi sciacquate nuovamente con acqua distillata. Infine sono state asciugate e messe in un contenitore di vetro in camera climatica. La differenza è evidente già dalle foto con il microscopio elettronico.

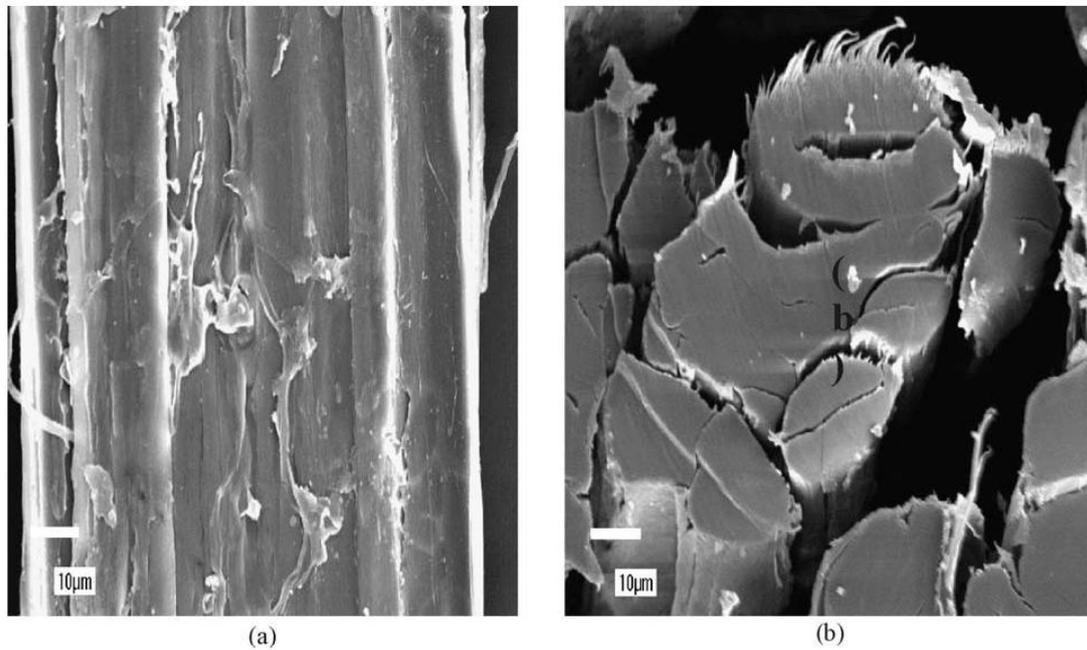


Figura 25: Visione al SEM di fibre di canapa non trattate, (a) la vista longitudinale e (b) la sezione trasversale (Pelaez-Samaniego M R, 2013:47)

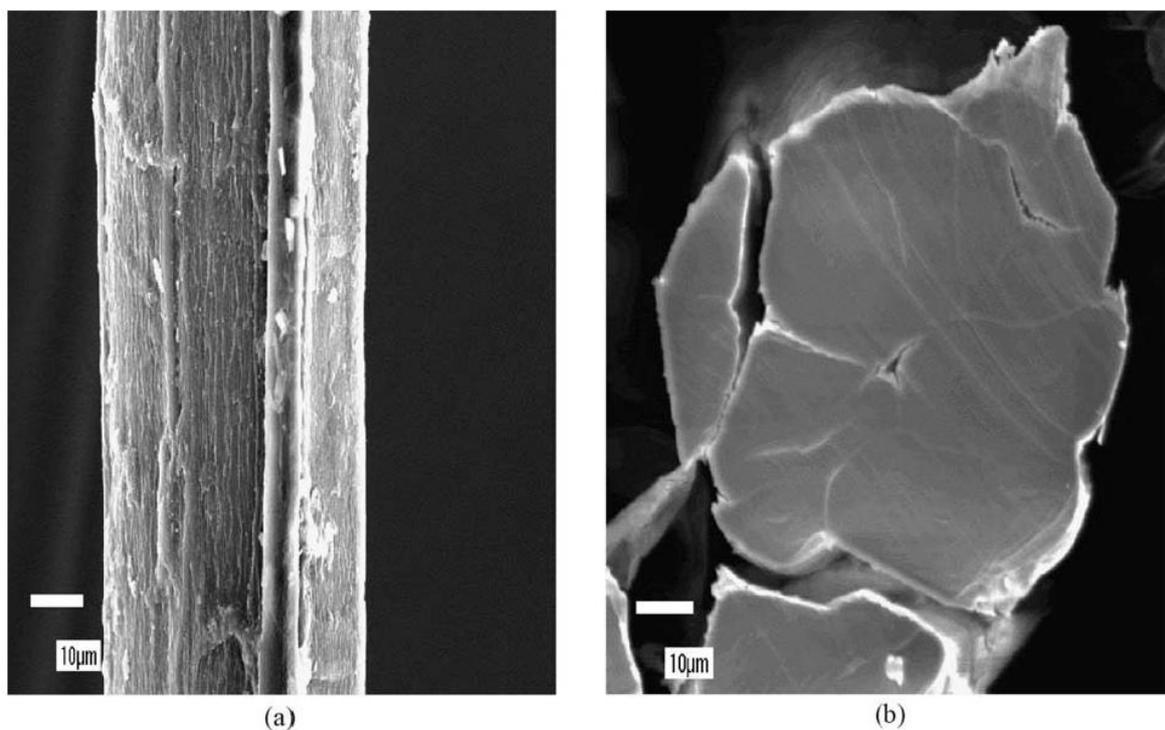


Figura 26: Visione al SEM di fibre di canapa trattate, (a) la vista longitudinale e (b) la sezione trasversale (Pelaez-Samaniego M R, 2013:47)

Nella figura 25a si notano dei particolari che potrebbero essere cere, oli e altri possibili materiali fibrosi che agiscono da sostanze adesive per il fascio di fibre. La figura 25b invece

mostra una sezione trasversale del fascio di fibre e si nota un grande spazio tra una fibra e l'altra.

Nella figura 26a invece si nota che il fascio di fibre è molto più ridotto e con una superficie pulita con striature verticali mentre la figura 26b mostra una sezione trasversale con fibre rigonfiate e poco spazio tra una e l'altra. L'effetto dell'alcalizzazione sulle fibre naturali è di particolare importanza per avere una buona adesione tra fibra e matrice e la creazione di una maggior area superficiale favorisce la loro adesione. La modificazione delle fibre di cellulosa sviluppa cambiamenti morfologici sulla superficie e potrebbe aumentare il numero di idrossili presenti. Questi cambiamenti si manifestano con un aumento della tensione superficiale, un aumento della bagnabilità, un rigonfiamento, adesione e quindi compatibilità con il materiale polimerico.

Per quanto riguarda le proprietà a trazione delle fibre si può dire, come evidenziato dalla figura 27 che la resistenza a trazione aumenta man mano che il diametro del fascio diminuisce a causa del trattamento con la soda caustica. Diametri minori sono ottenuti con concentrazioni di idrossido di sodio maggiori. Questi risultati mostrano che più i fasci di fibre sono sottili più sono resistenti. Risultati simili sono stati ottenuti testando fibre di cotone dove le fibre di cotone con minore densità lineare erano più resistenti di quelle con più alta densità lineare (WE Morton, 1975). La densità lineare è la massa per unità di lunghezza ed è utilizzata per misurare lo spessore delle fibre (WE Morton, 1975).

Nella figura 28 invece si possono vedere la resistenza a trazione e il modulo di Young in funzione della concentrazione di NaOH.

La concentrazione ottimale per quanto riguarda la resistenza a trazione è il 6%. Per quanto riguarda invece il modulo elastico si ha un leggero calo tra lo 0,8 e il 2% dovuto alla rimozione dei collanti interfibra mentre poi si ha un massimo di rigidità tra il 4 e il 6% di soda caustica. L'aumento delle proprietà meccaniche è dovuto alla rottura dei legami chimici sensibili alle basi presenti tra differenti componenti della fibra come risultato del rigonfiamento e della rimozione parziale dell'emicellulosa (Zeronian, 1986).

La rottura di questi legami rende le fibre più omogenee e con meno microvuoti aumentando il trasferimento dei carichi tra due fibre vicine. Dopo la rimozione dell'emicellulosa si formano dei legami a idrogeno. Per concentrazioni di soda caustica superiori al 6% la struttura della cellulosa è meno regolare e le proprietà meccaniche calano (L.Y. Mwaikambo, 2003:63).

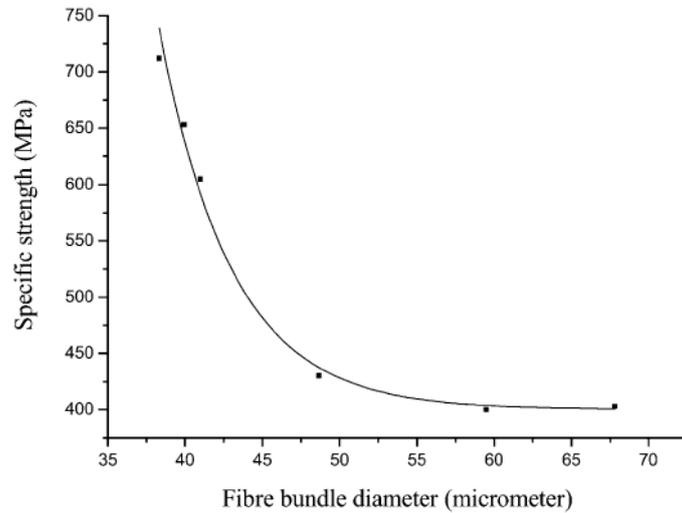


Figura 27: Andamento della resistenza a trazione in funzione del diametro delle fibre (Pelaez-Samaniego M R, 2013:47)

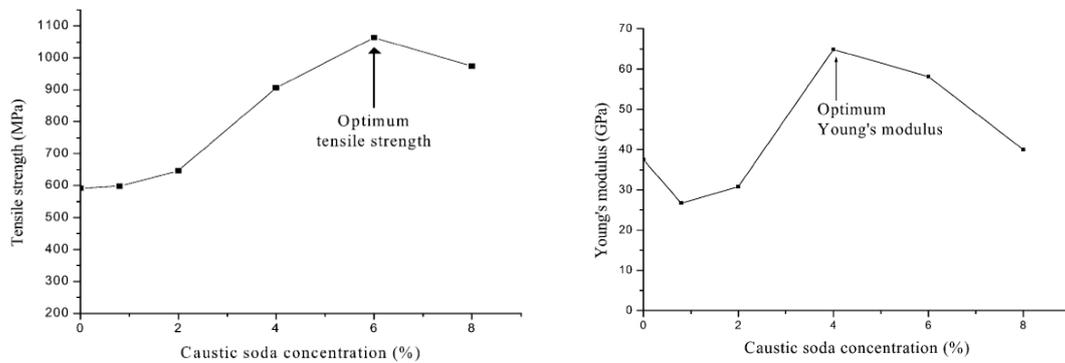


Figura 28: Andamento della resistenza a trazione e del modulo elastico in funzione della concentrazione di soda caustica (Pelaez-Samaniego M R, 2013:47)

Durante il lavoro di tesi si è provato da una parte a reticolare il PLA in modo da far stare anche le cariche dentro un reticolo e quindi permettere un buon trasferimento degli sforzi nonostante la pessima adesione dovuta alla natura dei materiali, dall'altra inserire degli additivi che facciano compatibilizzante tra la carica idrofilica e il polimero idrofobico.



## 2. MATERIALI E METODI

### 2.1 IL PLA

L'acido polilattico utilizzato è il 3251D prodotto dalla Ingeo™.

*Tabella 7: Proprietà fisiche del PLA utilizzato nell'attività sperimentale*

Proprietà fisiche	Ingeo3251D	Metodo ASTM
Peso specifico	1,24	D792
MFR, g/10 min (210°,2,16 kg)	80	D1238
MFR, g/10 min (190°,2,16 kg)	35	D1238
Viscosità relativa	2,5	
Temperatura di fusione (°C)	155-170	D3418
Temperatura di transizione vetrosa (°C)	55-60	D3418
Chiarezza	Trasparente	

*Tabella 8: Proprietà meccaniche del PLA utilizzato nell'attività sperimentale*

Proprietà meccaniche	Ingeo 3251D	Metodo ASTM
Resistenza a trazione (MPa)	62	D638
Allungamento a trazione (%)	3,5	D638
Resilienza Izod (J/m)	16	D256
Resistenza a flessione (MPa)	108	D790
Temperatura di distorsione termica (°C)	55	E2092

*Tabella 9: Parametri tecnologici e di processo da utilizzare per il PLA utilizzato nell'attività sperimentale*

Temperatura di fusione	188-210°
Bocca di alimentazione	20°C

Temperatura di alimentazione	166-177°C
Sezione di compressione	182-193°C
Sezione di dosaggio	188-205°C
Ugello	188-205°
Stampo	25°
Velocità di rotazione	100-200 rpm
Contropressione	3,5-7 bar
Ritiro da fuso	0,1mm/mm $\pm$ 0,025

Prima di essere trattato il PLA deve essere essiccato per evitare degradazione termomeccanica durante la fase di miscelazione, estrusione e stampaggio e la formazione di bolle e porosità nell'ultima fase.

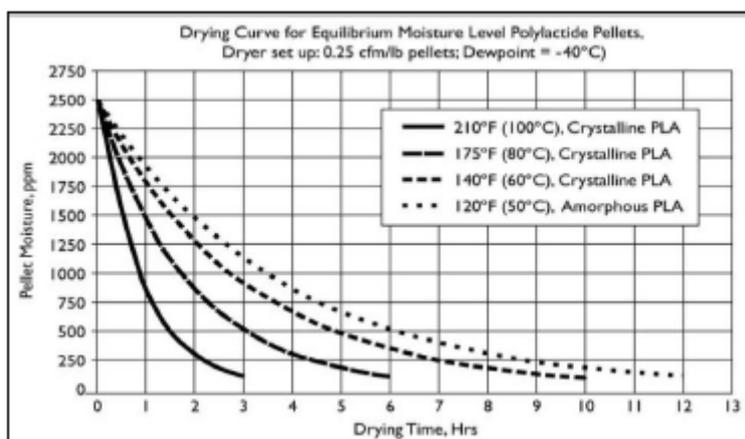


Figura 29: Procedura di essiccamento prevista dalla scheda tecnica del PLA

Nell'attività sperimentale il PLA è stato essiccato o per 15 ore a 60° o per 5 ore a 80°.

## 2.2 FIBRE DI CANAPA

Le fibre di canapa utilizzate sono delle fibre di dimensione dell'ordine di grandezza dei mm. Queste fibre sono inserite nel miscelatore contemporaneamente al polimero.



*Figura 30: Fibre di canapa utilizzate nell'attività sperimentale*

## 2.3 GLI ADDITIVI

Durante gli studi sono stati usati più additivi: il CRODA B-Tough C2r-LQ-(GD), che è biodegradabile, il Joncryl 4368 della BASF, non biodegradabile, e due combinazioni di CRODA TWEEN 80-LQ-(CQ), biodegradabile e lipofilo e di CRODA SPAN 80-LQ-(RB), biodegradabile e idrofilo per valutare le prestazioni migliori.

### 2.3.1 CRODA B-Tough C2r-LQ-(GD)

Il B-Tough C2r-LQ-(GD) ha come codice ESG2172 ed è prodotto dalla Croda Europe Limited.



*Figura 31: Contenitore con Croda B-Though C2r*

Questo prodotto è una combinazione di 1,4-bis(2,3-epoxypropoxy) butano (in percentuale tra il 30 e il 50%) e di bisphenol-A-(epichlorhydrin) e epoxy resin (in percentuale tra il 5 e il 10%).

La sua funzione è quella di essere un “chain-extender”, ovvero quella di legarsi a due gruppi epossidici terminali di due catene e quindi unirle formandone così una unica più lunga.

Un epossido è un etere ciclico in cui l'ossigeno è uno degli atomi di un anello a tre termini. Vengono classificati come eteri, ma a differenza di essi presentano una reattività del tutto eccezionale e delle sintesi differenti.

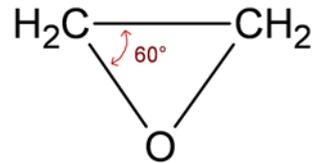


Figura 32: Anello epossidico

In figura è rappresentato un ossido di etilene ma possono esserci altri radicali legati all'ossigeno.

La reattività degli epossidi è provocata dalla tensione angolare dell'anello a tre termini. Infatti l'ibridizzazione  $sp^3$  presuppone angoli di legame di  $109^\circ$ , contro i  $60^\circ$  formati dagli epossidi. Questo porta ad una facile apertura dell'anello.

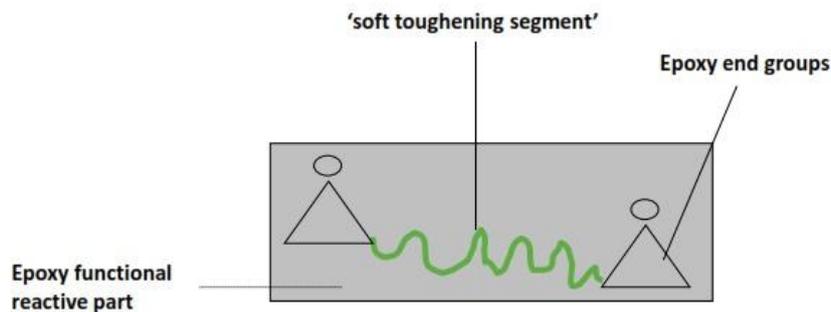


Figura 33: schema di come agisce il chain-extender Croda

Nel nostro caso l'additivo è stato aggiunto in percentuali maggiori per renderlo un agente reticolante, in modo tale che agisca non solo sui gruppi epossidici terminali ma anche con quelli all'interno della catena in modo da formare dei legami intercatena e migliorare in questo modo l'adesione tra la carica e le catene polimeriche.

La reticolazione è un processo mediante il quale le catene polimeriche vanno incontro ad una reazione che crea dei legami fra diverse catene (o eventualmente tra due punti diversi della stessa catena), per mezzo di gruppi funzionali reattivi. Questi legami possono essere di tipo covalente oppure ionico, quindi legami forti.

Tali legami possono essere immaginati come le traversine di una ferrovia che collegano i binari (che rappresentano le catene polimeriche).

Con la reticolazione, le proprietà chimico-fisiche del polimero variano, in funzione della quantità relativa di tali legami. Tale variazione è spesso così ampia, da cambiare sensibilmente le applicazioni pratiche per le quali può essere impiegato un certo polimero.

Si è visto sperimentalmente che agisce leggermente come distaccante durante la fase di estrusione e stampaggio.

### 2.3.2 JONCRYL 4368

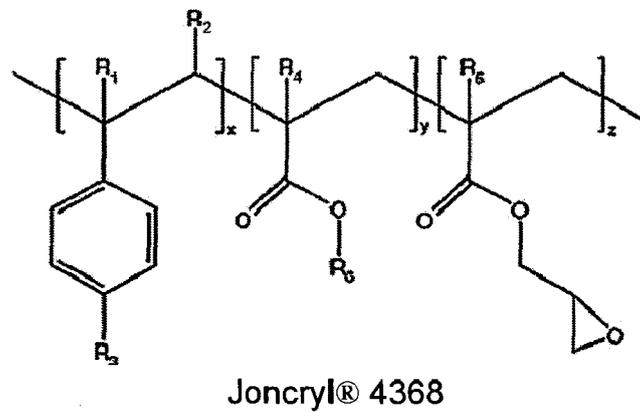


Figura 34: Struttura chimica generale del Joncryl 4368

Il Joncryl 4368 è un additivo chain-extender non biodegradabile. Per mezzo dell'apertura dell'anello epossidico crea dei radicali permettendo così di allungare le catene polimeriche o, nel nostro caso, vista la quantità maggiore di additivo, di creare legami intercatena e quindi di riuscire a migliorare l'adesione tra carica e polimero.

Questo è un additivo che, pur non essendo biodegradabile, una volta polimerizzato può essere messo a contatto con gli alimenti.

Lo scopo di questo additivo è di aumentare la viscosità del fuso, migliorando così le proprietà meccaniche.

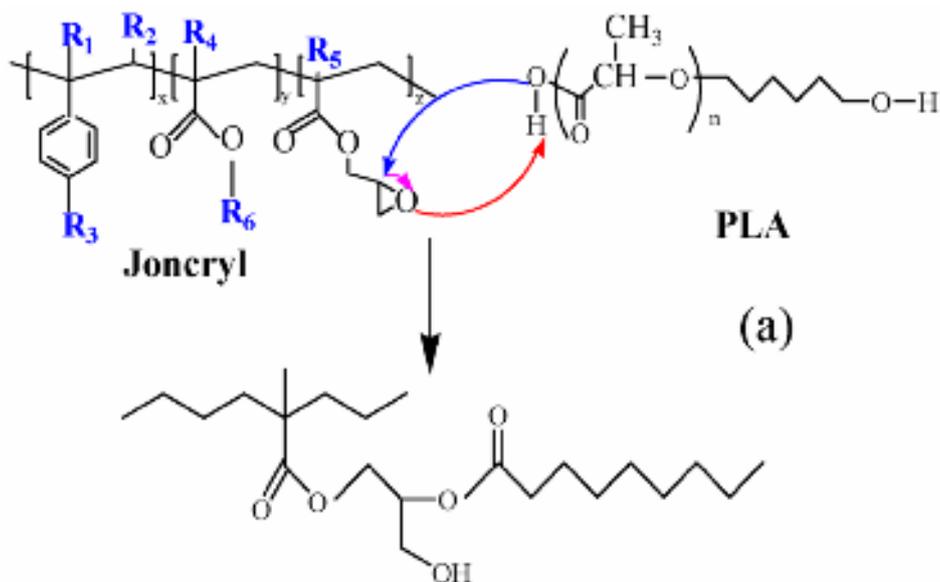


Figura 35: Interazione tra Joncryl 4368 e il PLA

In questo modo si possono utilizzare minori quantità di polimero e di conseguenza minori quantità di rifiuti.

In particolare, nel caso di interazione con il PLA avviene una reazione tra i gruppi glicidilmetacrilato del Joncryl e i gruppi carbossili(-COOH) o idrossili(-OH) terminali del PLA (Walha F).

### 2.3.3 MISCELA DI CRODA TWEEN 80-LQ-(CQ) E CRODA SPAN 80-LQ-(RB)

L'additivo Croda TWEEN 80-LQ-(CQ) è un tensioattivo idrofilo, più precisamente un estere del sorbitano etossilato.

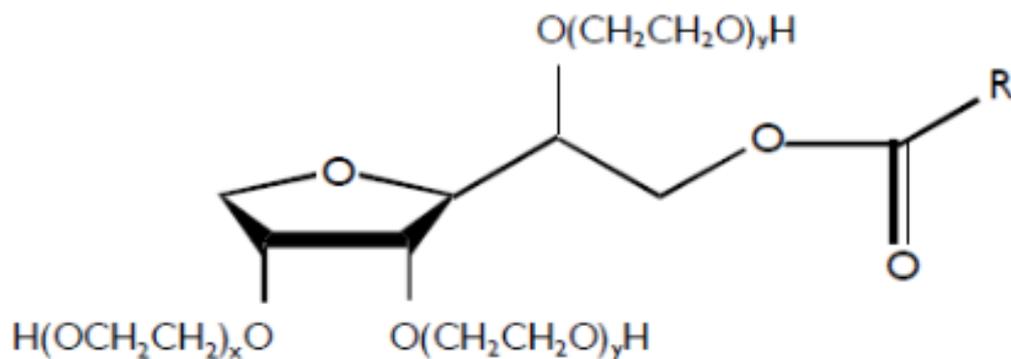


Figura 36: Formula chimica del Croda Tween 80-LQ-(CQ)

L'additivo Croda SPAN 80-LQ-(RB), invece, è un tensioattivo idrofobo molto simile a quello precedente, infatti è un estere del sorbitano dove invece di esserci il gruppo etossilano vi sono semplicemente dei gruppi idrossili.

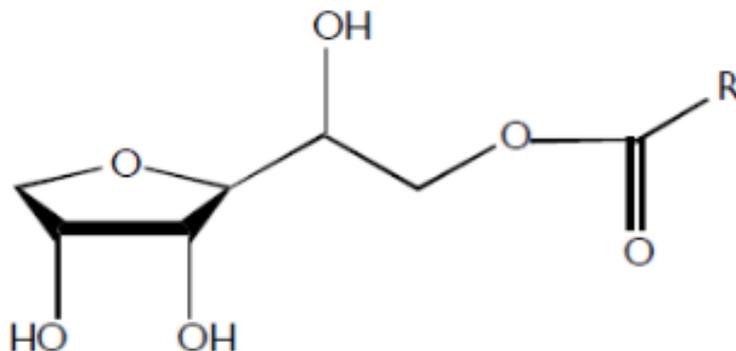


Figura 37: Formula chimica del Croda SPAN 80-LQ-(RB)

La miscela di questi due additivi permette di creare un'affinità tra canapa e PLA perché il tensioattivo idrofilo (TWEEN) si lega fisicamente, quindi senza legami chimici ma solo con interazioni elettrostatiche, con gli idrossili presenti sulla canapa; il tensioattivo lipofilo invece si lega fisicamente con la catena radicalica al PLA e in questo modo polimero e carica sono legati.

Esiste un parametro chiamato HLB<sup>6</sup> (Hydrophilic-lipophilic balance) con cui si riesce a definire il comportamento di un tensioattivo<sup>7</sup>.

Per l'abbinamento canapa-PLA si sono scelte due concentrazioni diverse: HLB=8, più idrofoba e HLB=12, più idrofila.



Figura 38: Becher contenente miscela di additivi con HLB=8

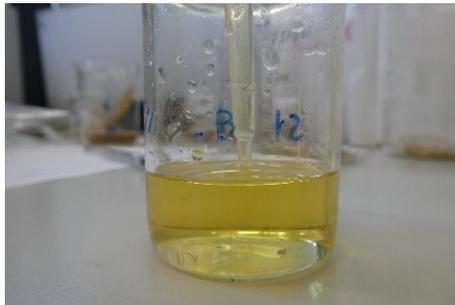


Figura 39: Becher contenente miscela di additivi con HLB=12

---

<sup>6</sup> Il bilancio idrofilo-lipofilo di un tensioattivo è un metodo per misurare il suo grado di idrofilicità o di lipofilicità, determinato calcolandolo in base alle differenti regioni della molecola, come è stato descritto da Griffin nel 1949.

Ad un tensioattivo non ionico, teoricamente idrofilo al 100%, viene assegnato il valore di 20. Tensioattivi con HLB superiore a 10 sono idrofili e quindi tendenzialmente solubili in acqua mentre quelli con HLB inferiore a 10 sono lipofili e quindi tendenzialmente solubili negli olii.

- <sup>7</sup>
- Un valore compreso tra 0 e 3, indica un agente antischiuma
  - Un valore compreso tra 4 e 6, indica un emulsionante W/O (water/oil)
    - Un valore compreso tra 7 e 9, indica un umidificante
    - Un valore compreso tra 8 e 18, indica un emulsionante O/W (oil/water)
    - Un valore compreso tra 13 e 14 è tipico di un detergente
    - Un valore compreso tra 10 e 18 indica un solubilizzatore o idrotropo

Si è visto sperimentalmente che entrambe le miscele agiscono da distaccanti perché tendono a migrare in superficie con caratteristiche di adesione e di attrito superficiale differenti rispetto a quelle tra PLA e acciaio. Questo ha comportato una maggiore facilità nel pulire la strumentazione e si potrebbe trasformare anche in una maggiore rapidità di processo in scala industriale, riducendo quindi i tempi di pulizia delle macchine e aumentando di conseguenza la produttività.



*Figura 40: PLA con 30% canapa e additivo con HLB=8. Si può notare come si sia formata una pellicola facilmente distaccabile che non era presente con altri additivi.*

## 2.4 LA STRUMENTAZIONE

### 2.4.1 MINIESTRUSORE



*Figura 41: DSM XPLORE MICRO 15 cc aperto, si possono notare le due viti miscelatrici*

Tutti i compound sono stati estrusi con il miniestrusore DSM XPLORE MICRO 15 cc twinscrew compounder con i seguenti parametri di processo:

- Temperatura di estrusione: 180°
- Velocità di rotazione delle viti durante il caricamento: 50 rpm
- Velocità delle viti durante la miscelazione: 100 rpm
- Durata della miscelazione: 5 minuti
- Raffreddamento con acqua e aria

Inoltre tutte le miscelazioni sono state eseguite in atmosfera inerte (azoto).



*Figura 42: Dettaglio del miniestrusore con le guance aperte*

Il miniestrusore è formato da due guance divisibili che contengono due viti coniche rimovibili. Il tempo di permanenza del fuso polimerico nella camera può essere variato mediante un meccanismo di ricircolazione.

Al termine dell'estrusione sono stati prelevati, conservati e utilizzati sia l'estruso che la materia plastica rimasta adesa alle viti e alla camera di miscelazione.

#### 2.4.1.1 I COMPOUND

La camera del miniestrusore ha un volume di 15 cm<sup>3</sup>, tuttavia non può essere riempita completamente e considerando che la densità del PLA è pari a 1,24g sono stati inseriti nella camera di miscelazione diverse porzioni di polimero e di carica.

I compound con il 5% di canapa sono così composti:

- 15,2 g di PLA
- 0,8 g di fibre di canapa

I compound con il 10% di canapa sono così composti:

- 14,4 g di PLA
- 1,6 g di fibre di canapa

I compound con il 30% di canapa sono così composti:

- 10,6 g di PLA
- 5,4 g di fibre di canapa

Nel caso in cui siano inseriti degli additivi invece le proporzioni tra i componenti sono differenti.

Nelle prime tre composizioni l'additivo è pari al 10% della carica in peso, nelle ultime tre invece è pari al 5% della carica in peso.

I compound con il 5% di canapa e il 0,5% di additivo sono così composti:

- 15,1 g di PLA
- 0,8 g di fibre di canapa
- 0,08g di additivo

I compound con il 10% di canapa e 1% di additivo sono così composti:

- 14,25 g di PLA
- 1,6 g di fibre di canapa
- 0,16 g di additivo

I compound con il 30% di canapa e 3% di additivo sono così composti:

- 10 g di PLA
- 5,4 g di fibre di canapa
- 0,54 g di additivo

I compound con il 5% di canapa e il 0,25% di additivo sono così composti:

- 15,1 g di PLA
- 0,8 g di fibre di canapa
- 0,04g di additivo

I compound con il 10% di canapa e 0,5% di additivo sono così composti:

- 14,25 g di PLA
- 1,6 g di fibre di canapa
- 0,08 g di additivo

I compound con il 30% di canapa e 1,5% di additivo sono così composti:

- 10 g di PLA
- 5,4 g di fibre di canapa
- 0,27 g di additivo

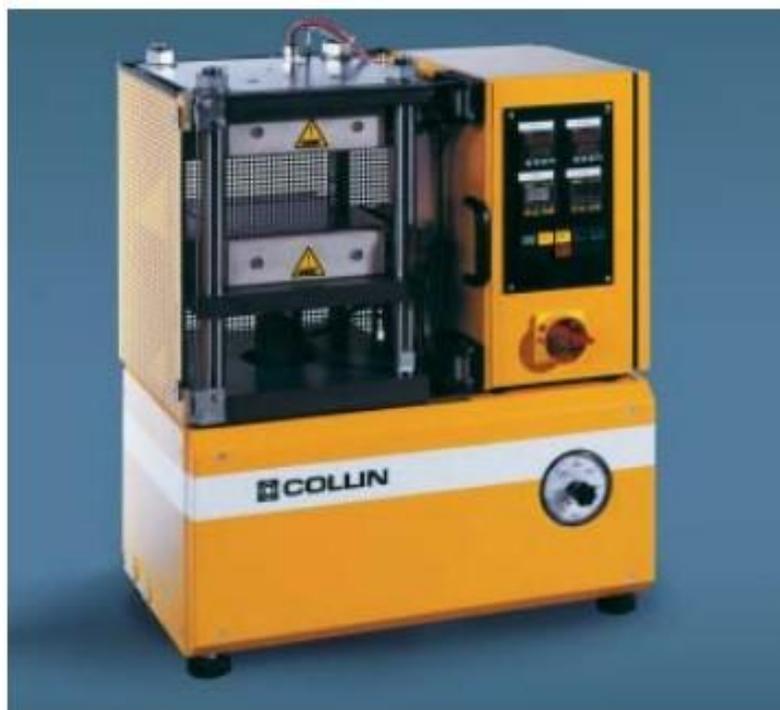
Per comodità i compound saranno identificati con un nome del tipo “carica% nome additivo% tempo di miscelazione temperatura di stampaggio” ad esempio “canapa 30% HLB 8 10% 5 minuti 185°”. Se non sono fornite indicazioni si dà per sottinteso che è stato miscelato per 5 minuti e stampato a 185°

## 2.4.2 PRESSA A COMPRESSIONE

Il processo di stampaggio invece, a meno di indicazioni specifiche, è stato eseguito con una pressa collin P 200 T con questi parametri:

- Temperatura di stampaggio pari a 185°
- Fase di plastificazione della durata di 2 minuti
- 10 cicli di degassaggio
- Mantenimento sotto pressione ad una pressione di 100 bar per 2 minuti
- Raffreddamento sotto pressione con acqua fino alla temperatura di 80°
- Raffreddamento con aria per ulteriori 10 secondi

I provini stampati sono di forma rettangolare, adatti ad una prova a flessione a 3 punti lunghi 80 mm, larghi 12 mm e spessi 2 mm.



*Figura 43: Pressa a compressione Collin utilizzata durante l'attività sperimentale*

### 2.4.3 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)

Il microscopio elettronico utilizzato è il LEO 1490



*Figura 44: Microscopio SEM utilizzato per l'attività sperimentale*

Con il SEM sono state visualizzate le superfici di frattura realizzate con il dinamometro con una prova a flessione a tre punti.

Per quanto riguarda le polveri invece sono state posizionate con l'adesivo sul portacampione, sono state dorate per renderle conduttive e sono state visualizzate.

#### 2.4.4 DINAMOMETRO



*Figura 45: Dinamometro utilizzato per l'attività sperimentale*

Per effettuare le prove a flessione a tre punti è stato utilizzato un dinamometro Zwick Roell. È stata utilizzata una cella di carico di 5 kN, vista la tipologia di materiale trattato.

Durante le prove si è calcolato il modulo elastico con una velocità di deformazione di 2 mm/min e poi si è portato il campione a rottura con una velocità di deformazione pari a 10 mm/min.

Per ogni campione portato a rottura vengono forniti i seguenti dati:

- Modulo elastico  $E$
- Tensione massima  $\sigma_{fM}$
- Tensione a rottura  $\sigma_{fB}$
- Allungamento in corrispondenza della tensione massima  $\varepsilon_{fM}$
- Allungamento a rottura  $\varepsilon_{fB}$

La luce tra gli appoggi è pari a 34mm.

#### 2.4.4 DMA



*Figura 46: macchinario per eseguire DMA utilizzato per l'attività sperimentale*



*Figura 47: Particolare della clamp utilizzata per la prova a flessione durante la DMA*

È stato usato il macchinario per l'analisi dinamotermomeccanica DMA Q800 prodotto dalla TA Instruments sia in modalità isoterma per calcolare il modulo elastico sia sottoponendo il campione a una rampa di temperatura per vedere la variazione di E e di  $\tan\delta$  con l'aumento della temperatura.

Le analisi con la DMA sono state effettuate con la configurazione per la flessione a tre punti descritta in figura.

Le prove sono state effettuate con i seguenti parametri:

- Rampa di temperatura da temperatura ambiente a 140°
- Velocità di riscaldamento: 3°/min
- Isoterma di 1 min alla fine per fare in modo che tutto il campione raggiunga la temperatura massima
- Frequenza di oscillazione del cantilever di 1 Hz
- Ampiezza di deformazione 0,05%

Sono state effettuate le misure del modulo elastico in modalità isoterma di tutti i campioni, e in seguito è stata effettuata la prova con rampa di temperatura di un campione per ogni tipologia.

I campioni, prima dell'utilizzo sono stati mantenuti in camera climatica fino all'equilibrio termico e igrometrico con un ambiente ad una temperatura pari a 21° e un'umidità pari al 50% in modo che le proprietà meccaniche fossero normalizzate per tutti i campioni.

### 3. DISCUSSIONE E RISULTATI

#### 3.1 CONFRONTO TRA COMPOUND CON ADDITIVO E COMPOUND PURO

In questa sezione si vuole valutare l'effetto che hanno i vari additivi sul polimero puro, ovvero un valore da tenere come riferimento per valutare l'efficacia del chain-extender o del tensioattivo.

##### 3.1.1 VERGINE E RIPROCESSATO

Il PLA riprocessato, cioè che ha subito il processo di miscelazione e estrusione come tutti gli altri compound ha proprietà meccaniche leggermente inferiori. La resistenza a flessione infatti risulta di  $104 \pm 8$ MPa, quindi 4 MPa inferiore rispetto ai dati forniti da Ingeo nella scheda tecnica. Questo calo delle proprietà meccaniche è una conseguenza della degradazione termomeccanica subita dal PLA durante la sua permanenza nel miniestrusore che, sebbene limitata dall'atmosfera inerte di azoto, è comunque presente e inevitabile.

##### 3.1.1.1 Compound con PLA e 0,08 g di additivo chain-extender Croda

Dal punto di vista reologico non vi sono grandi differenze rispetto al polimero in purezza, le curve riguardanti lo sforzo sulle viti del miniestrusore sono circa sovrapponibili, per quanto riguarda invece l'aspetto sono incolori e trasparenti come il polimero puro ma più facilmente staccabili dallo stampo.

##### 3.1.1.2 Compound con PLA e 0,16 g di additivo chain-extender Croda

Dal punto di vista reologico si vedono delle differenze: lo sforzo necessario sulle viti per la loro rotazione è leggermente minore; nelle figure 48 e 49 si può vedere la differenza di sforzo sostenuto dalle viti durante la miscelazione. Nonostante non vari la differenza di forza applicata sulle viti, nel caso del compound con l'additivo i valori sono più bassi quasi del 10%.

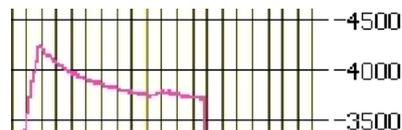


Figura 48: curva che mostra l'andamento dello sforzo nel tempo nel caso del polimero con 0,16 g di additivo reticolante Croda

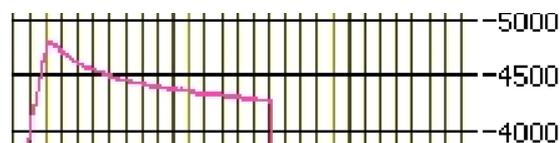


Figura 49: curva che mostra l'andamento dello sforzo nel tempo nel caso del polimero puro

Anche dal punto di vista estetico il provino con 0,16 g di chain-extender si presenta meno trasparente. Questa opacità non può essere causata da una minore velocità di raffreddamento perché tutti i provini sono stati stampati e raffreddati con la stessa procedura quindi è ipotizzabile che il chain-extender reticoli il polimero dando vita a fenomeni di scattering oppure potrebbe semplicemente agire da nucleo di cristallizzazione e di conseguenza ridurre la percentuale di polimero amorfo.

### 3.1.1.3 Compound con PLA e 0,54 g di additivo chain-extender Croda

Durante la miscelazione di questo compound si è potuta notare uno sforzo sulle viti decisamente più basso rispetto a quello del polimero puro.

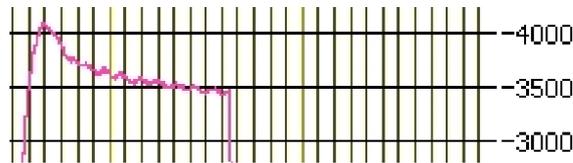


Figura 50: andamento della coppia in funzione del tempo di un compound con 0,54 g di additivo reticolante Croda

La differenza di valori di sforzo del miniestrusore rispetto alla figura 49 è considerevole, sono più bassi quasi del 20%. Dal punto di vista estetico il provino si mostra opaco con un colore leggermente tendente al giallo. Questo è dovuto ai fenomeni descritti nella sezione precedente che sono più rilevanti poiché è stata inserita una quantità di polimero tripla. Nella figura 51 si vede in particolare come i provini diventino via via meno trasparenti aggiungendo quantità maggiori di additivo.

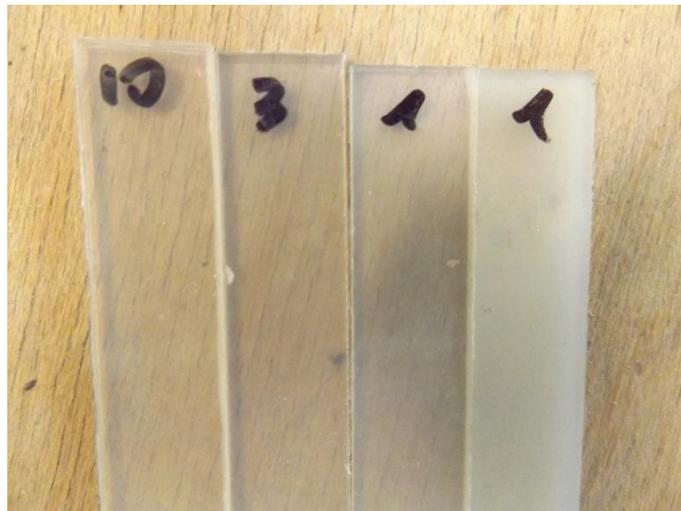


Figura 51: confronto ottico tra provini. Da sinistra: PLA riprocessato, PLA con 0,08 g di additivo reticolante Croda, PLA con 0,16 g di additivo reticolante Croda, PLA con 0,54 g di additivo reticolante Croda

Nella tabella 10 sono riportate le proprietà meccaniche dei provini realizzati con compound in cui sono presenti solo polimero e additivo. Tra parentesi è indicato lo scarto tipo. I valori indicati sono stati calcolati con il dinamometro eseguendo una prova di flessione a tre punti e grazie a queste prove è possibile valutare l'efficacia dei chain-extender e dei tensioattivi. È da segnalare che i provini contenenti la miscela di tensioattivi, dopo essere stati tenuti per un tempo superiore a due giorni in camera climatica a 22°C con il 50% di umidità, non hanno presentato superfici untuose e quindi si può ritenere che il tensioattivo si sia compatibilizzato bene con il polimero senza essere migrato in superficie come potrebbe succedere con un liquido lipofobo. Questo rassicura sul fatto che i dati rilevati con il dinamometro siano affidabili e ripetibili visto che l'additivo non è stato espulso.

Tabella 10: Proprietà meccaniche dei provini con la sola aggiunta di additivo senza carica

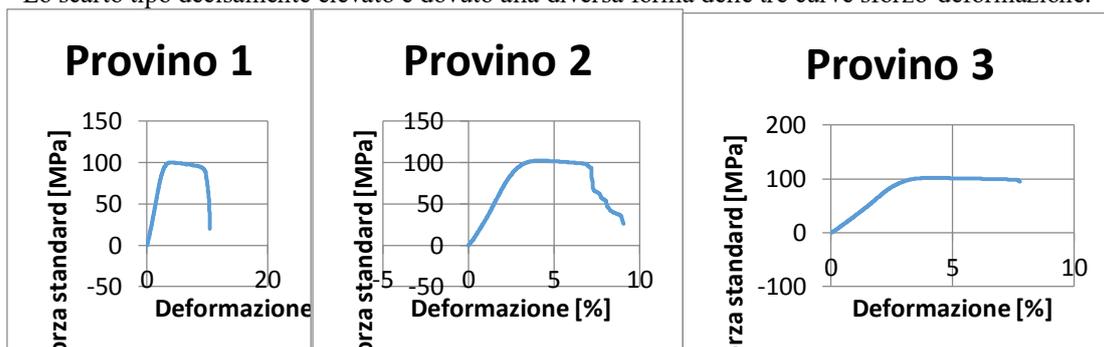
	$\sigma_{fM}$ (Mpa)	$\epsilon_{fM}$ (%)	$\sigma_{fB}$ (MPa)	$\epsilon_{fB}$ (%)
PLA riprocessato	108(5,2)	5,02(0,22)	71(32)	6(0,49)
PLA con 0,08 g croda	116(3,9)	4,59(0,24)	83(1,7)	8(1,76)
PLA con 0,16 g croda	108(2)	4,66(0,02)	35(7)	6,67(0,07)
PLA con 0,54 g croda	101(1)	4,17(0,15)	46,6(41) <sup>8</sup>	9,1(1,35)
PLA con 0,54 g additivo HLB=8	99,7(3,9)	4,76(0,19)	61(30)	6,3(0,6)
PLA con 0,54 g additivo HLB=12	94(2,9)	4,58(0,33)	56(22,3)	5,67(0,77)

Le proprietà meccaniche variano molto in base al tipo e alla quantità di additivo inserito. Come si può notare nella terza riga delle piccole dosi di chain-extender fanno aumentare del 7% la resistenza massima e del 33% l'allungamento a rottura. Delle quantità intermedie non variano lo sforzo necessario a rompere il provino mantenendo comunque migliorato del 10% l'allungamento a rottura rispetto al polimero senza additivi. L'aggiunta del 3% di additivo invece riduce del 6% la resistenza ma aumenta del 50% l'allungamento a rottura. I compound con tensioattivi invece hanno ridotto in maniera più importante la resistenza, di oltre il 10%, lasciando circa inalterato l'allungamento a rottura.

### 3.2 5% CANAPA

I confronti tra i risultati dei provini sono interessanti per quanto riguarda non tanto le proprietà meccaniche poiché la percentuale di canapa è piccola rispetto alla quantità di polimero ma è interessante perché visionando le superfici di frattura al SEM si riesce a vedere la superficie di frattura in maniera nitida senza che vi siano troppe fibre.

<sup>8</sup> Lo scarto tipo decisamente elevato è dovuto alla diversa forma delle tre curve sforzo-deformazione.



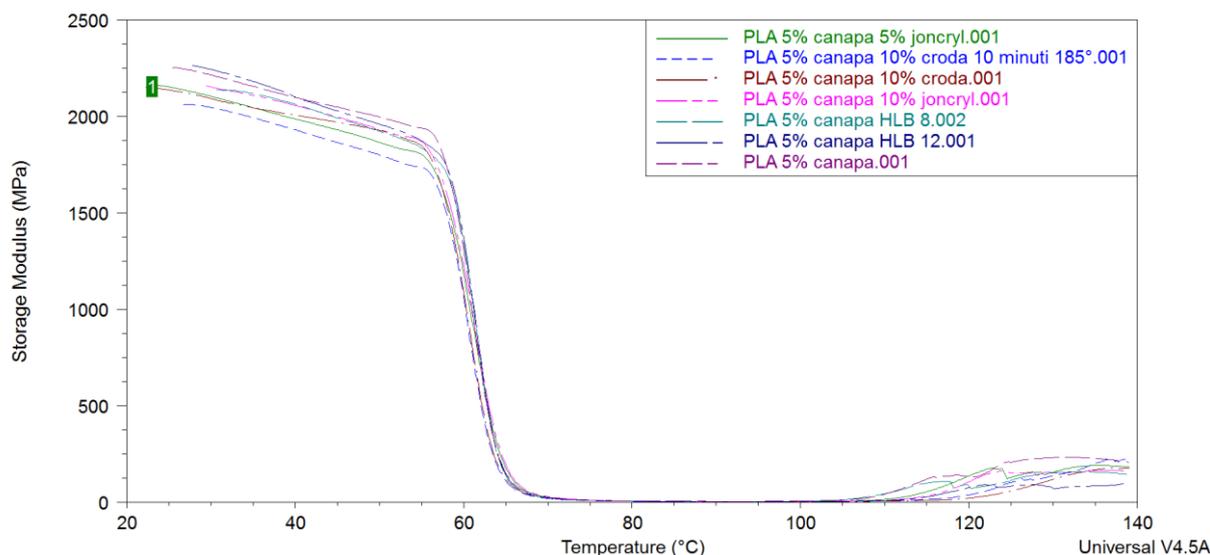


Figura 52: Curve DMA tra vari compound con il 5% di canapa

Nella figura 52 sono riportate tutte le curve DMA relative a provini con all'interno il 5% di canapa ed eventualmente degli additivi. Si nota come la presenza di additivi non cambi sostanzialmente la temperatura di transizione vetrosa non subisca variazioni apprezzabili. Anche la differenza di modulo elastico tra polimero nella fase vetrosa e polimero nella fase gommosa è all'incirca invariato.

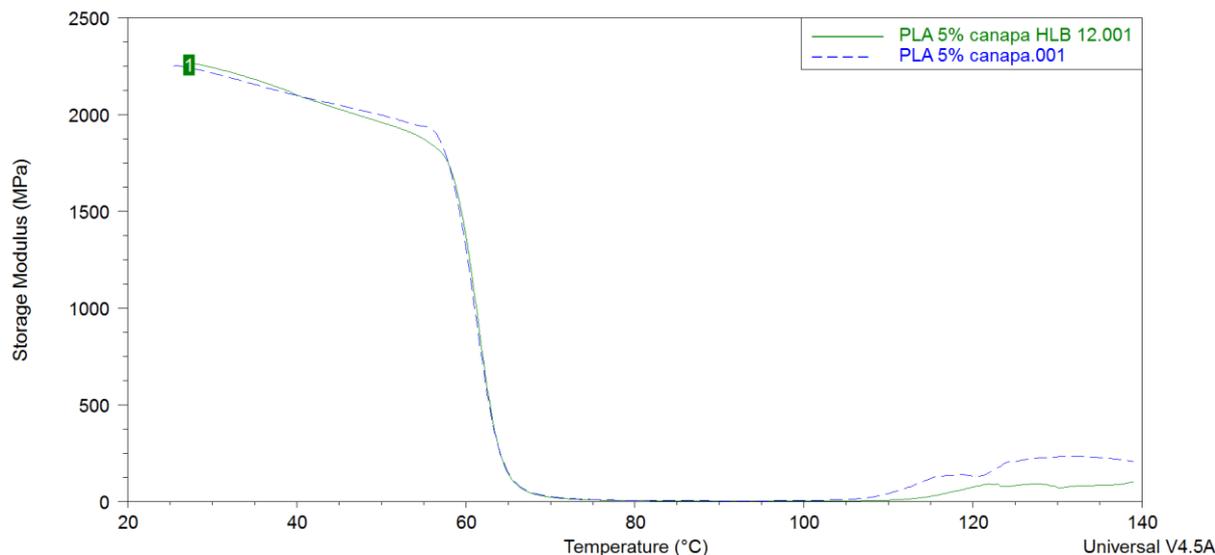


Figura 53: Differenza di pendenza tra il compound con tensioattivi e il compound con solo canapa

Nella figura 53 è riportato il particolare con le curve DMA del compound con solo la carica e del compound con carica e tensioattivi. Si vede che nelle temperature in cui il polimero ha una struttura vetrosa il modulo elastico del compound con i tensioattivi ha un valore più elevato ma ha anche una velocità di decrescita maggiore, arrivando alla temperatura di transizione vetrosa con un modulo elastico inferiore a quello del compound con solamente la carica all'interno. Anche il leggero aumento di modulo elastico a temperature prossime alla temperatura di fusione è minore nel caso del compound con tensioattivi rispetto al compound la sola carica.

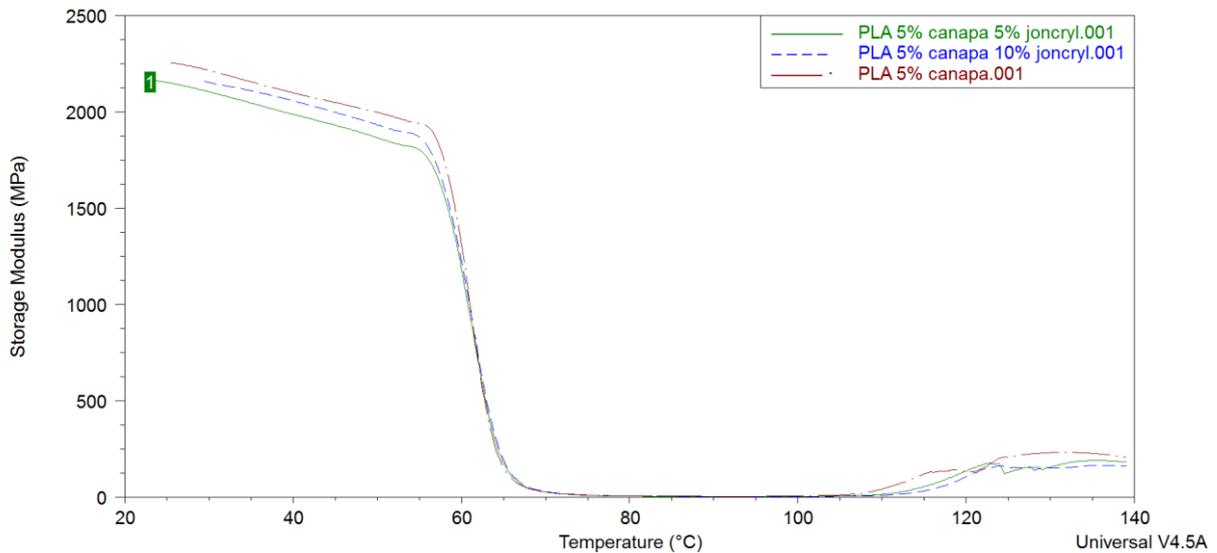


Figura 54: Confronto tra compound con sola carica e compound con l'additivo Joncryl

Nella figura 54 è riportato il confronto tra le curve DMA dei provini con il compound con la sola carica e compound con l'additivo Joncryl. Il modulo elastico cala leggermente con la presenza dell'additivo mentre non varia la velocità di discesa di E. Il provino con il (0,5% sul totale) ha un modulo elastico leggermente maggiore poiché è più elevato il grado di reticolazione.

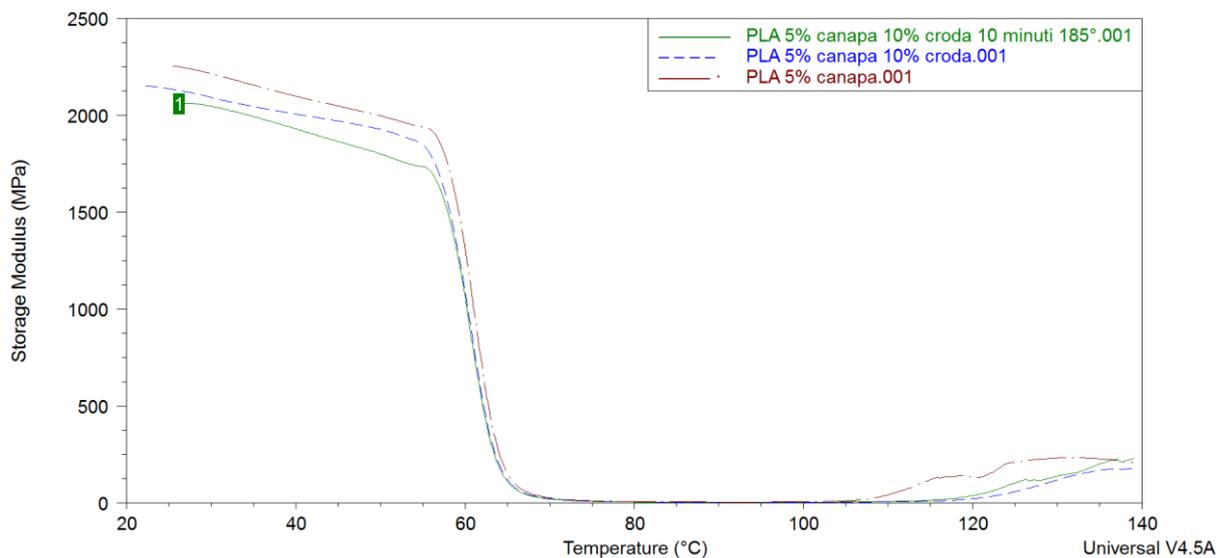


Figura 55: Confronto tra compound con sola carica e compound con l'additivo Croda

Nella figura 55 sono visibili le curve DMA riguardanti compound con il chain-extender Croda e la curva riguardante il compound con solo la carica senza additivi. Si può notare come in entrambi i casi in cui si è inserito l'additivo il modulo elastico si abbassi. Il polimero era stato mantenuto 10 minuti nel miniestrusore per valutare se l'additivo avesse bisogno di più tempo per reticolare a costo di degradare maggiormente il polimero. È anche interessante notare come il polimero con all'interno il chain-extender abbia una velocità di decrescita minore rispetto al compound senza additivi. Anche in questo caso la temperatura di transizione vetrosa rimane invariata.

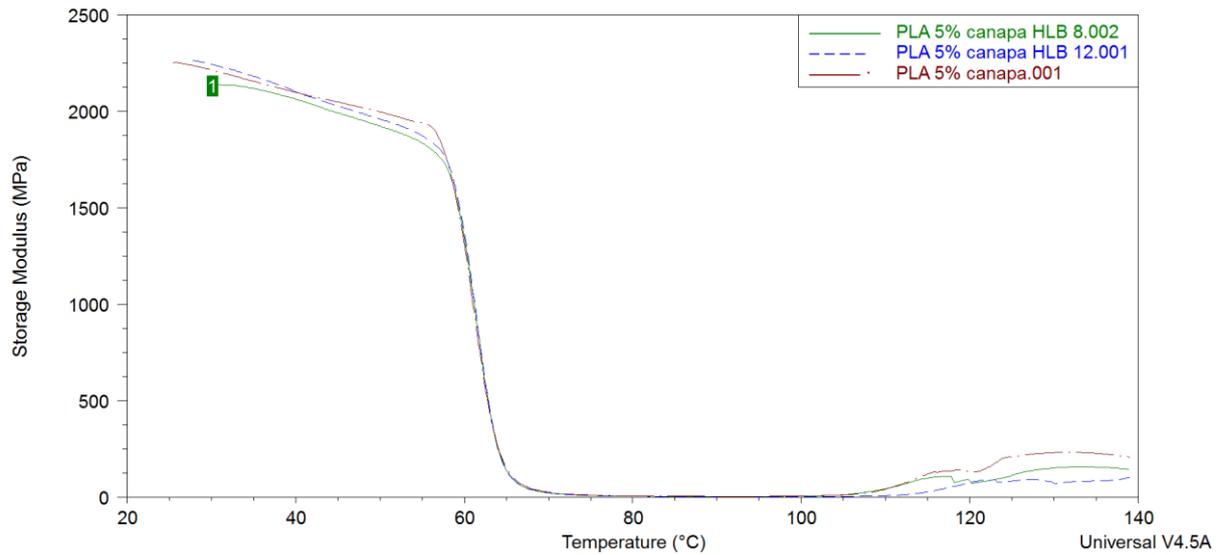


Figura 56: Confronto tra compound con sola carica e compound con i tensioattivi

Nella figura 56 sono riportate le curve DMA del compound con la sola carica e dei compound con i tensioattivi. Si possono notare diverse cose, innanzitutto che il compound con HLB 12 aumenta leggermente il modulo a temperatura ambiente, tuttavia sia in questo caso sia nel caso del compound con HLB 8 la velocità di decrescita è maggiore di quella del compound senza additivi pertanto sia arriva già alla temperatura di transizione vetrosa con un valore di E minore di quello del polimero con l'aggiunta di sola canapa.

Per quanto riguarda invece la resistenza e l'allungamento a rottura per mezzo del dinamometro sono stati trovati i risultati in tabella 11. Tra parentesi è indicato lo scarto tipo.

Tabella 11: Proprietà meccaniche dei provini con il 5% in peso di fibre di canapa

	$\sigma_{fM}$ (Mpa)	$\varepsilon_{fM}$ (%)	$\sigma_{fB}$ (MPa)	$\varepsilon_{fB}$ (%)
PLA 5% canapa	105(3,81)	3,58(0,08)	94(5,7)	3,78(0,14)
PLA 5% canapa 10% croda	105(3,7)	3,66(0,27)	59(21)	4,19(0,21)
PLA 5% canapa 10% croda 10 minuti	93(2,4)	3,96(0,19)	61(18,7)	4,64(0,23)
PLA 5% canapa 5% Joncryn	106(3,53)	4,08(0,06)	85(15,5)	4,45(0,23)
PLA 5% canapa 10% Joncryn	105(5,6)	4,11(0,27)	90(4,2)	4,45(0,23)
PLA 5% canapa 10% HLB=8	99(4,7)	3,61(0,14)	70(31,2)	4,31(0,64)
PLA 5% canapa 10% additivo HLB=12	97(5,7)	3,66(0,13)	69(7,7)	4,01(0,16)

I provini con l'additivo Joncryn hanno la resistenza impercettibilmente migliorata mentre invece l'allungamento a rottura aumenta di una quantità apprezzabile.

I provini con l'additivo croda hanno gli stessi valori di quelli senza additivi per quanto riguarda l'apice della curva sforzo deformazione mentre decisamente minore il valore di resistenza a rottura guadagnando però in allungamento a rottura. I provini che sono stati stampati con il compound tenuto 10 minuti nel miniestrusore ha un allungamento sia in corrispondenza dell'apice della curva che a rottura decisamente maggiore rispetto ai provini prodotti con compound rimasti 5 minuti pur avendo però resistenza massima minore. Si è anche visto che i provini coi tensioattivi perdono poco in termini di resistenza ma guadagnano in termini di allungamento a rottura.

Nella figura 57 si vede un'immagine al SEM di una porzione di superficie piuttosto ampia della superficie di frattura e si vedono delle ombre nere perfettamente circolari attorno alle fibre spezzate.

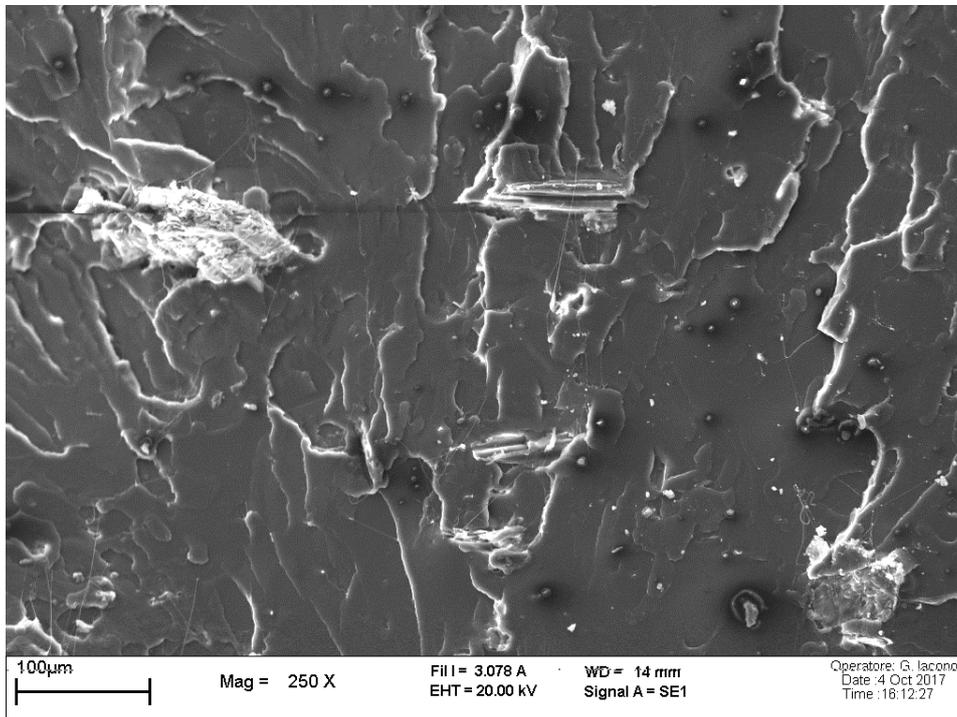


Figura 57: Immagine al SEM della superficie di frattura di un provino con il 5% di canapa

Nella figura 58 è raffigurato il dettaglio di una di queste fibre con un ingrandimento 1000 volte maggiore rispetto a quello della figura 57. È evidente l'ombra presente in maniera simmetrica tutta intorno.

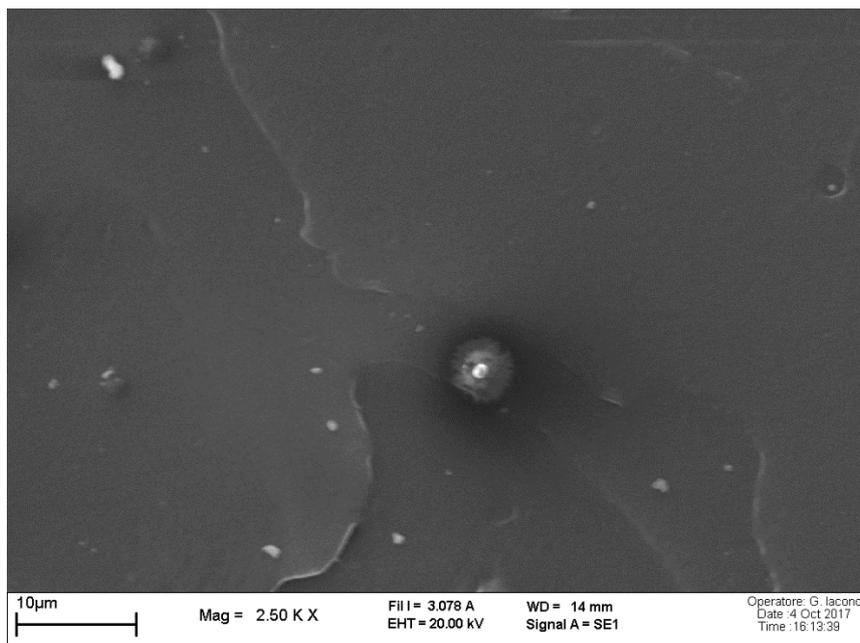


Figura 58: Particolare di una fibra della superficie di frattura del provino con il 5% di canapa

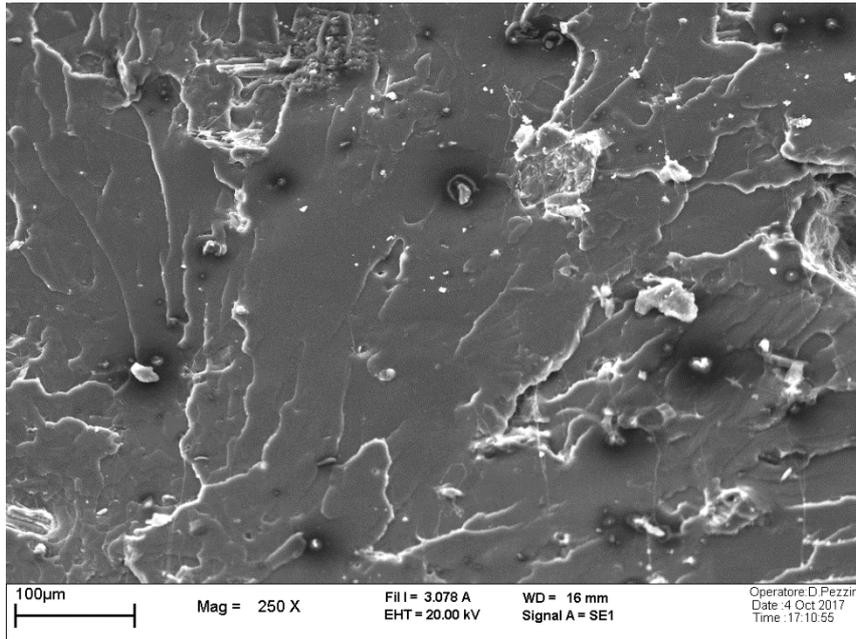


Figura 59: Visione tiltata della superficie di frattura di un provino con il 5% di canapa

Anche effettuando una visione tiltata, come si osserva nella figura 59, le ombre rimangono pertanto si può ritenere che vi sia una depressione attorno ad ogni fibra. Una visione tiltata ci permette di dire questo perché il portacampioni viene inclinato quindi se fossero state ombre dovute a zone poco irraggiate in questo modo si sarebbero notate. Questa depressione è presente su tutta la superficie del provino, non sono sulla zona in trazione o sulla zona in compressione nel momento della frattura a flessione.

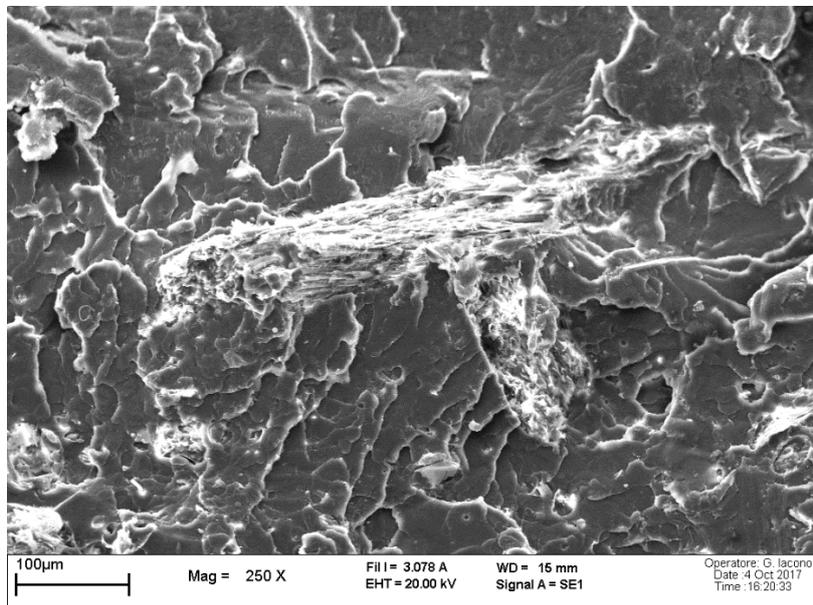


Figura 60: Immagine della superficie di frattura di un provino con il 5% di canapa, il 10% di chain-extender Croda mantenuto nel miniestrusore 5 minuti

Nella figura 60 vi è un'immagine della superficie del campione con il 5% di canapa e il 10% di chain-extender Croda. Si può notare una scarsa dispersione delle fibre ad esempio un accumulo al centro e zone quasi solo di polimero ai bordi.

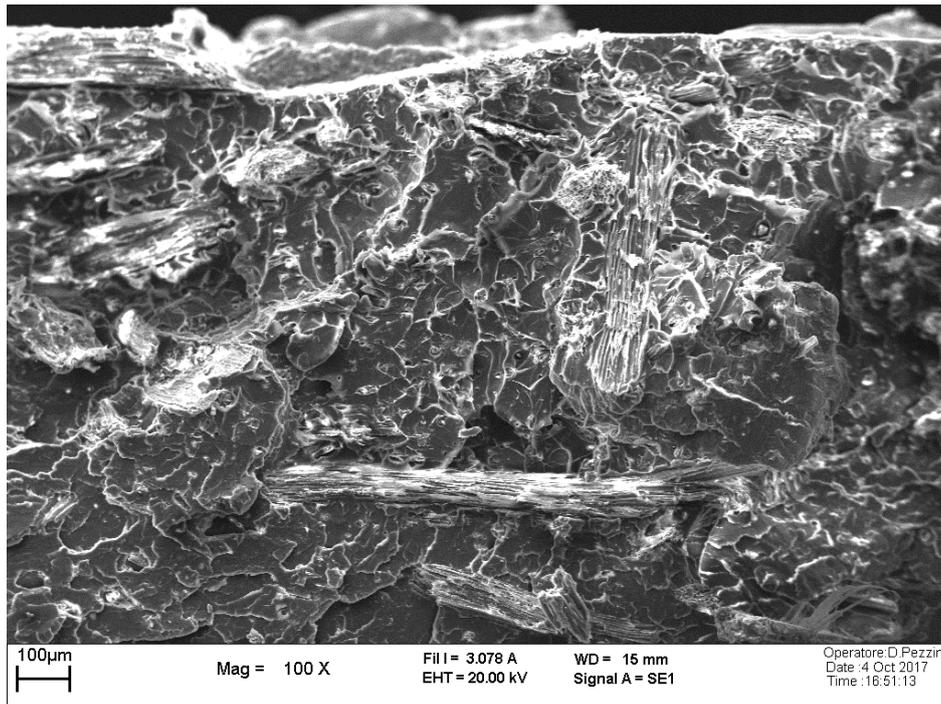


Figura 61: Immagine al SEM della superficie di frattura di un provino prodotto con un compound contenente il 5% di canapa e il 10% di chain-extender Croda mantenuto in miscelazione per 10 minuti

Nella figura 61, nonostante la composizione sia la medesima della figura 60, il maggior tempo di miscelazione ha provocato effetti diversi; infatti le fibre risultano distribuite molto più omogeneamente e senza troppi accumuli di carica.

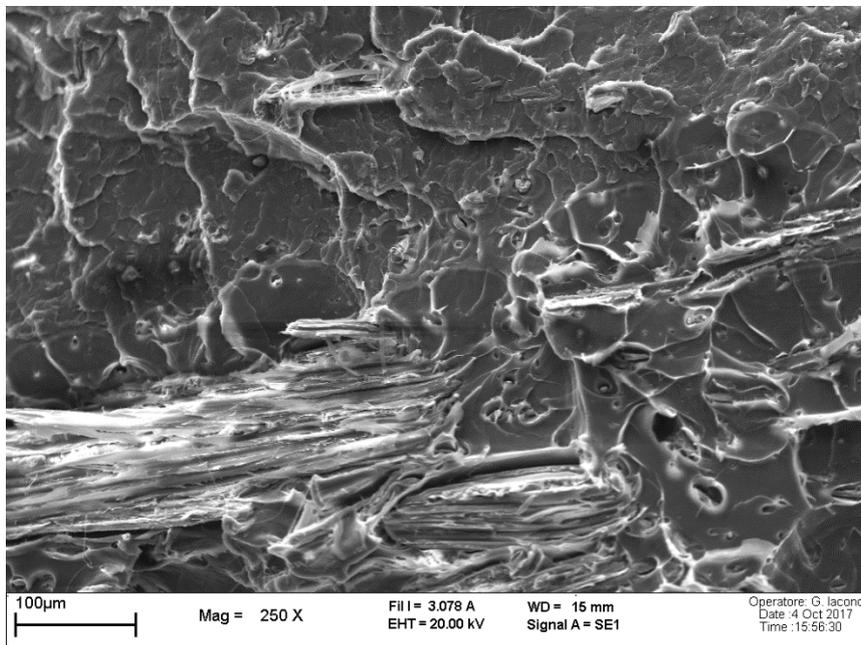


Figura 62: immagine SEM della superficie di frattura di un provino con il 5% di canapa e il 5% di chain-extender Joncryl

Nelle immagini rappresentate in figura 62 e 63 è cambiato l'additivo, infatti è stato usato il chain-extender Joncryl in quantità pari rispettivamente al 5% e al 10% in peso della carica. Anche in questo caso si può notare una scarsa distribuzione della carica sulla superficie del polimero.

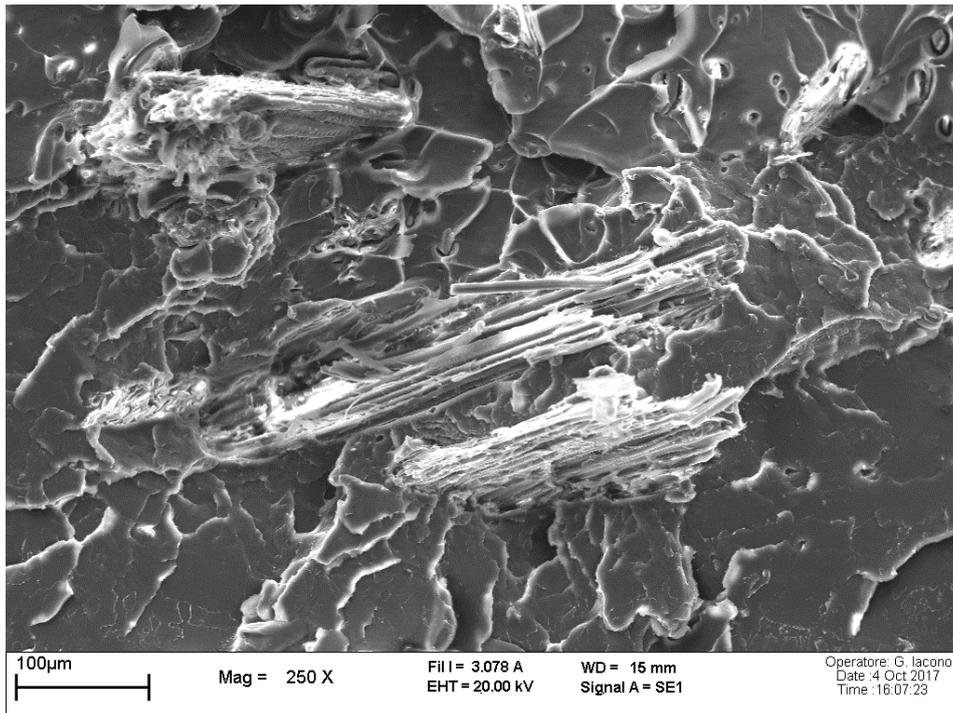


Figura 63: immagine SEM della superficie di frattura di un provino con il 5% di canapa e il 10% di chain-extender Joncryl

Nel caso della superficie di frattura dei provini con l'additivo HLB=8 della Croda si può notare come 5 minuti di miscelazione siano sufficienti per avere una buona dispersione delle fibre.

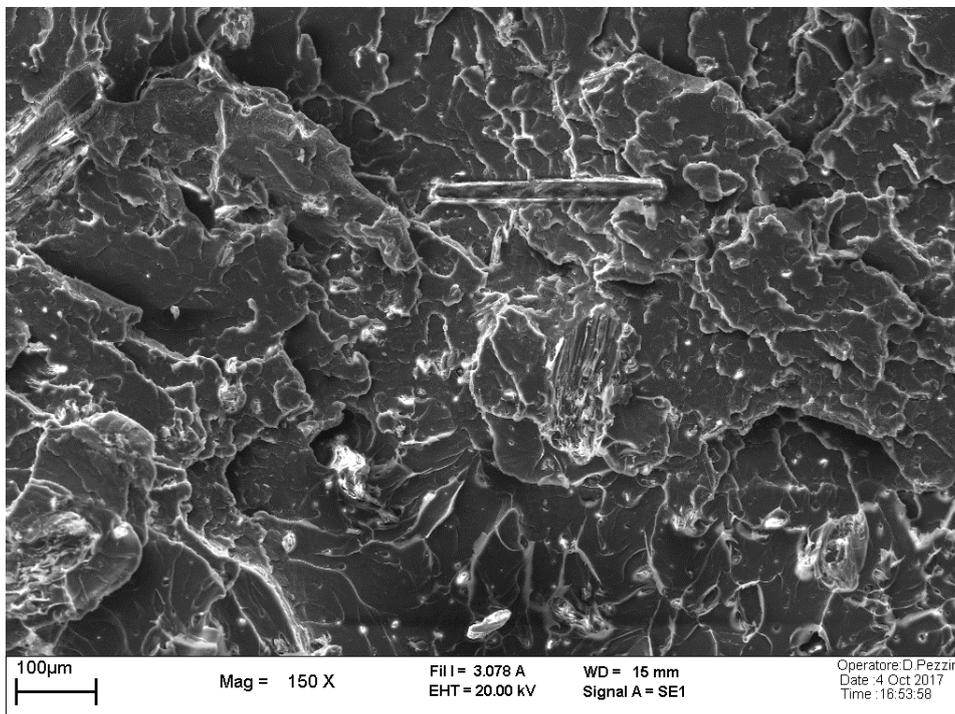
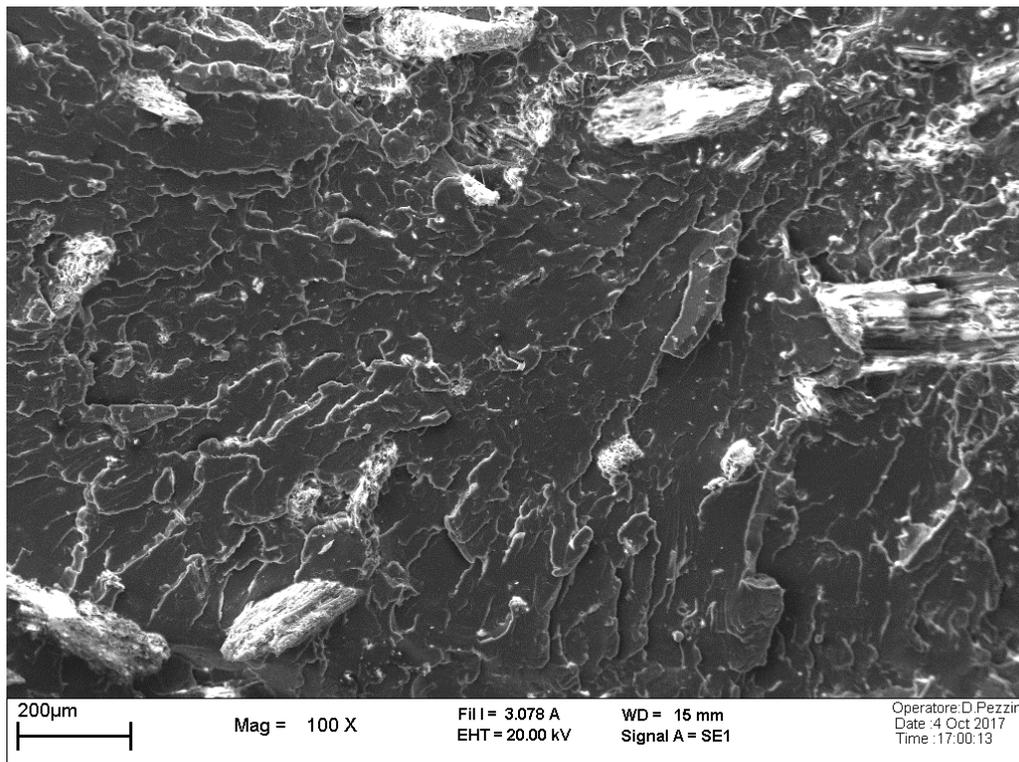


Figura 64: Immagine SEM della superficie di frattura di un provino con 5% di canapa e additivo con HLB=8

Anche nel caso in cui si utilizzi l'additivo con HLB=12 sono sufficienti 5 minuti di miscelazione per avere una buona dispersione delle fibre.



*Figura 65: immagine SEM della superficie di frattura di un provino con il 5% di canapa e l'additivo con HLB=12*

### 3.3 10%CANAPA

Per capire la tendenza con cui variano le proprietà meccaniche sono stati eseguiti anche alcuni provini con il 10% di canapa, in particolare alcuni provini solo con la carica e altri con il chain-extender croda.

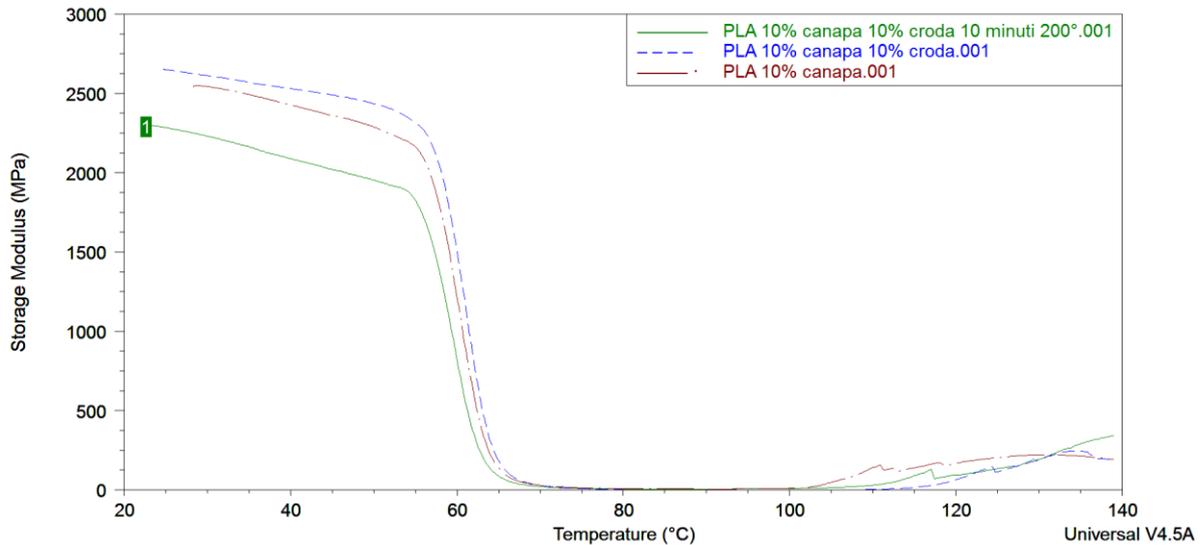


Figura 66: Confronto tra compound con sola carica e con chain-extender Croda

Dalla figura 66 si può notare che i provini con additivo Croda hanno modulo elastico maggiore del polimero con sola canapa e che mantengono questa caratteristica fino alla temperatura di transizione vetrosa. Se viene mantenuto il polimero nel miniestrusore per 10 minuti però la perdita di prestazioni dovuta alla degradazione del PLA è maggiore rispetto a un possibile vantaggio grazie a una migliore dispersione delle fibre.

Nella tabella 12 le proprietà meccaniche dei vari provini. Tra parentesi lo scarto tipo.

*Tabella 12: proprietà meccaniche dei provini con il 10% di canapa*

	$\sigma_{fM}$ (Mpa)	$\varepsilon_{fM}$ (%)	$\sigma_{fB}$ (MPa)	$\varepsilon_{fB}$ (%)
PLA 10% canapa	92,16(2,77)	2,77 (0,1)	71,3(14,9)	3,02(0,06)
PLA 10% canapa 10% croda	98,75(2,98)	3,12(0,32)	90,3(5,1)	3,33(0,4)
PLA 10% canapa 10% croda 10 minuti 200°	80,9(3,68)	3,18(0,18)	60,81(10,8)	3,56(0,29)

Come si può notare sia dai grafici della DMA in figura 66 che dalla tabella 12 nel caso del 10% di canapa il chain-extender aumenta effettivamente sia la resistenza a flessione del 5% che il modulo elastico da 3816(513) a 4191(197) MPa, quindi del 10%.

### 3.4 30% CANAPA

Si è scelto di stampare dei provini anche con il 30% di canapa poiché le differenze di proprietà meccaniche sono più evidenti. Infatti secondo la teoria dei materiali compositi la resistenza del nuovo materiale è media pesata sulla percentuale di rinforzante della resistenza delle singole componenti ovvero  $\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f)$  dove  $\sigma_c$  è la resistenza del materiale composito,  $\sigma_f$  è la resistenza delle fibre,  $\sigma_m$  è la resistenza della matrice e  $V_f$  è la percentuale in volume di fibre. È intuitivo quindi che se aumenta la percentuale di fibre contenute nel compound la variazione di proprietà meccaniche e quindi l'influenza della variazione di adesione tra carica e matrice sarà più pronunciata.

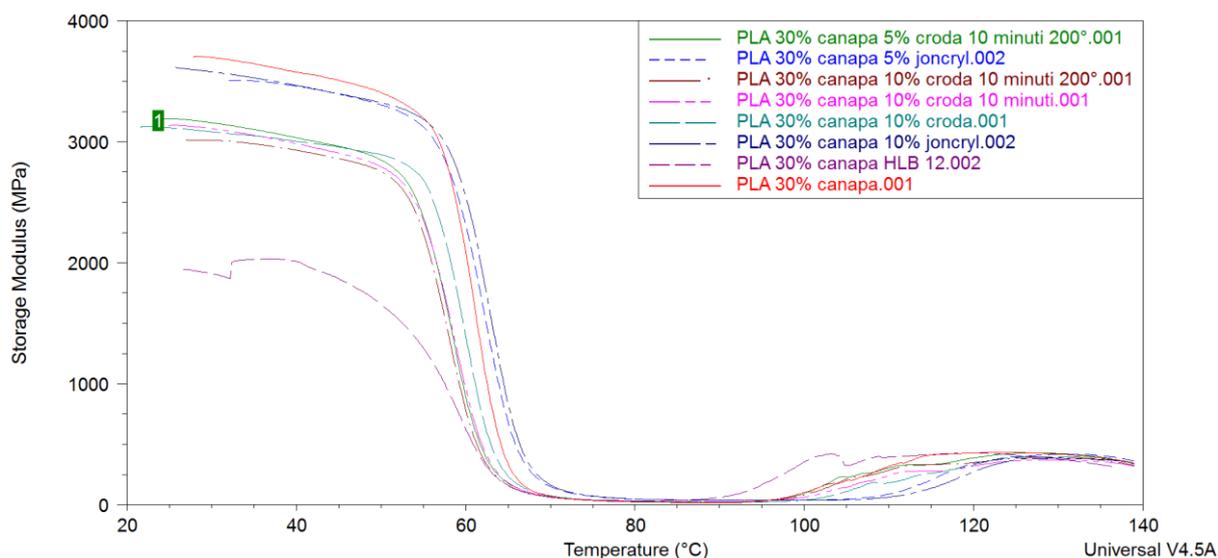


Figura 67: Sovrapposizione dei grafici della DMA di tutte le composizioni con il 30% di canapa

Nella figura 67 sono riportate tutte le curve DMA riguardanti i compound con il 30% di canapa. Le migliori prestazioni per quanto riguarda l'irrigidimento del materiale rimangono quelle del compound senza nessun additivo, rappresentata con una linea rossa.

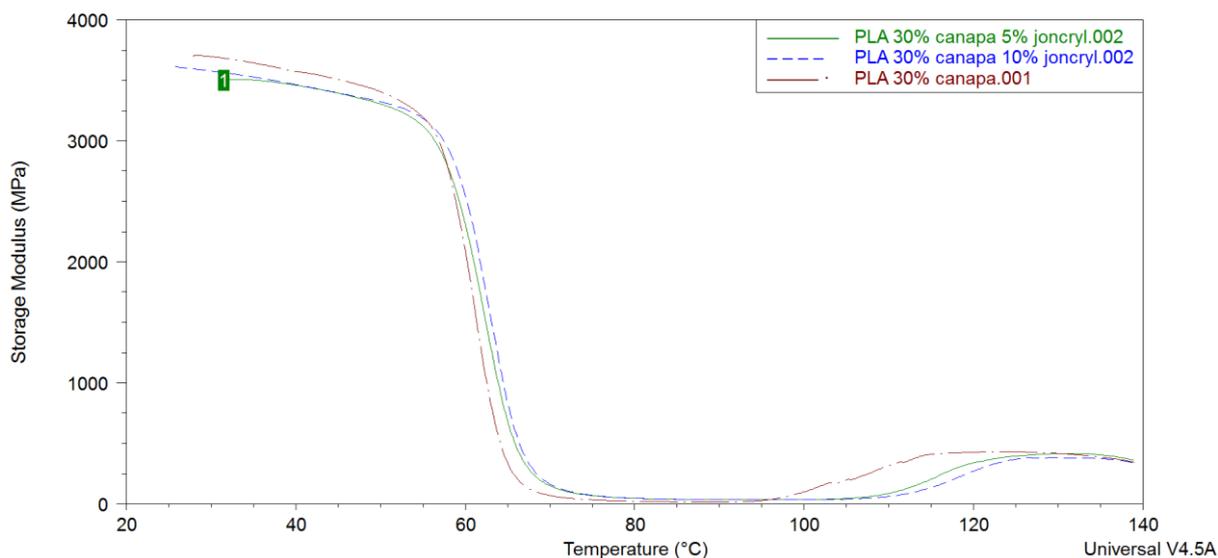


Figura 68: Confronto tra compound con sola canapa e con additivo Joncryl

Nella figura 68 è presente un confronto tra i compound con l'additivo Joncryl e quello con la sola canapa. Si può notare come la presenza di additivi non alzi il modulo elastico ma invece lo abbassi leggermente, tuttavia a temperature superiori alla temperatura di transizione vetrosa i compound con il chain-extender mantengono la loro rigidità fino a temperature leggermente maggiori (la differenza di temperatura è di 5-10°). Si può anche rilevare che è ininfluenza la quantità di additivo inserita ai fini dell'irrigidimento, infatti le curve sono quasi sovrapposte.

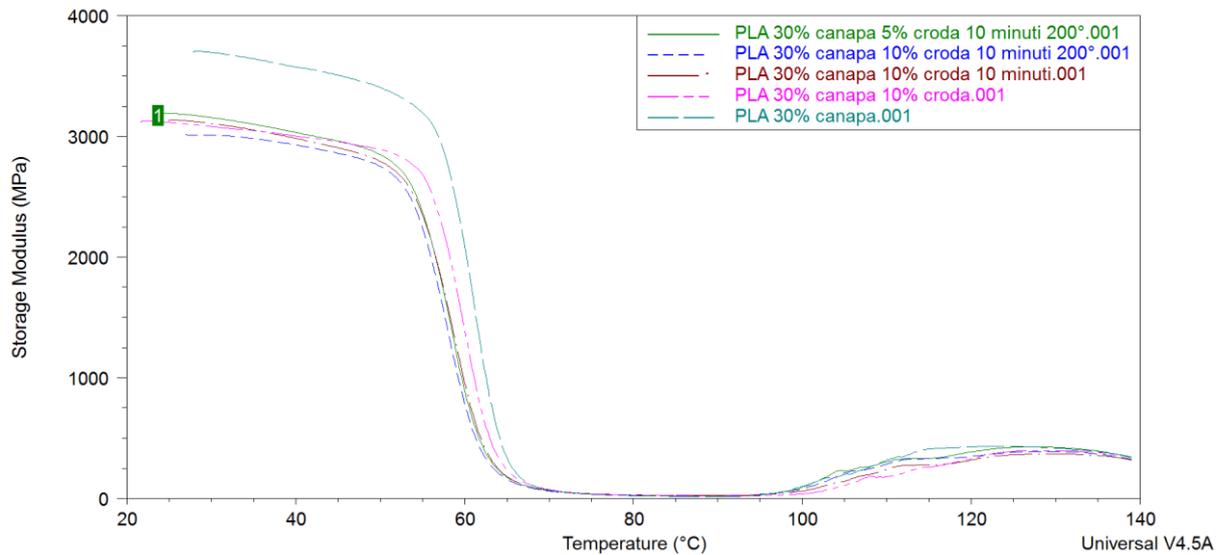


Figura 69: Confronto tra compound con sola canapa e compound con chain-extender Croda

Nella figura 69 sono presenti tutte le combinazioni di compound con il chain-extender croda e il compound con la sola carica. Si può dedurre che per quanto riguarda l'aumento del modulo elastico questo additivo non è molto efficace, infatti in tutti i casi si ha un modulo elastico iniziale più basso di circa 500 MPa rispetto al valore del compound con sola canapa.

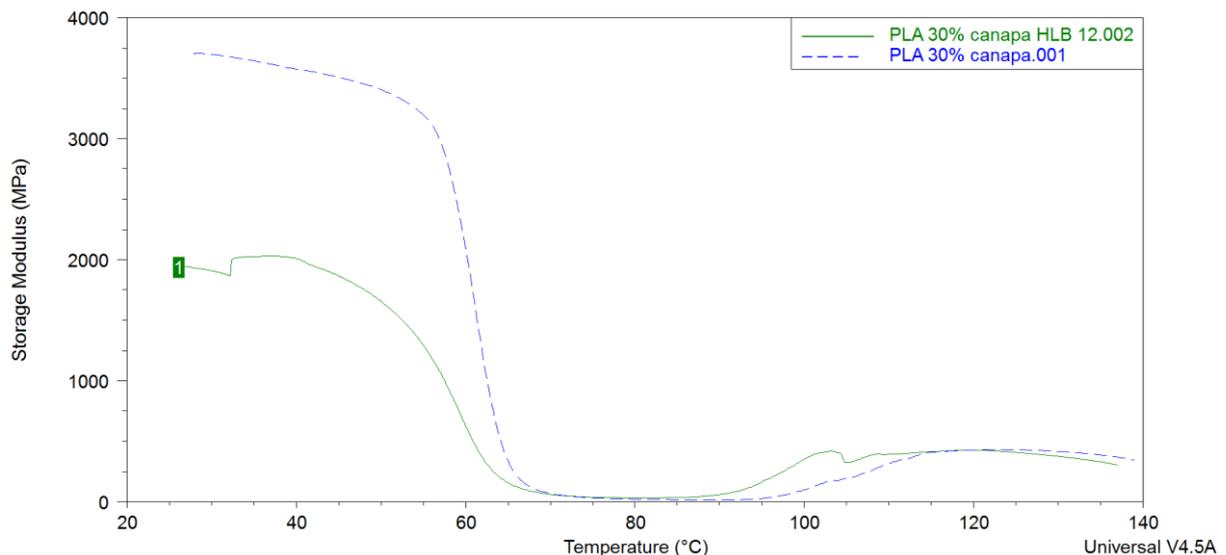


Figura 70: Confronto tra compound con sola canapa e compound con tensioattivo

Per quanto riguarda l'irrigidimento l'aggiunta di tensioattivi è la scelta che fa ottenere i risultati peggiori, infatti il valore di modulo elastico iniziale è minore di oltre 1500 MPa rispetto al compound con solo la canapa. Questo però non stupisce in quanto la funzione di questo additivo non è quella di reticolare ma quella di creare dei legami interfacciali tra polimero e rinforzante. Si vede che la decrescita del modulo elastico inizia prima della temperatura di transizione vetrosa con un "ginocchio" della curva meno netto rispetto alla curva del polimero senza additivi.

Per quanto riguarda la resistenza e l'allungamento a rottura invece con il dinamometro si sono ottenuti i risultati proposti in tabella 13. Tra parentesi lo scarto tipo.

Tabella 13: Proprietà meccaniche dei compound con il 30% di fibre di canapa

	$\sigma_{fM}$ (Mpa)	$\epsilon_{fM}$ (%)	$\sigma_{fB}$ (MPa)	$\epsilon_{fB}$ (%)
PLA 30% canapa	84(4,8)	1,87(0,14)	83(4,5)	1,9(0,16)
PLA 30% canapa 10% croda	78(3,2)	1,77(0,02)	55(23,7)	1,98(0,2)
PLA 30% canapa 10% croda 10 minuti	72(5)	1,73(0,05)	65(5,72)	1,83(0,1)
PLA 30% canapa 5% Joncryl	105(2,5)	2,34(0,14)	98(1,4)	2,44(0,12)
PLA 30% canapa 10% Joncryl	103(2,9)	2,42(0,17)	99(2,8)	2,49(0,19)
PLA 30% canapa 10% HLB=8	60(4,1)	2,23(0,16)	32(13,5)	2,63(0,19)
PLA 30% canapa 10% HLB=12	60(5)	1,96(0,32)	36(14)	2,38(0,51)

Dai valori presenti in tabella 13 si può notare come l'unico additivo utile per il miglioramento delle proprietà meccaniche (sia la resistenza che l'allungamento) sia il Joncryl. Sia il chain-extender Croda sia le due composizioni dei tensioattivi abbassano uno meno, le altre di più le proprietà meccaniche.

È altresì vero che i compound con il Joncryl sono stati miscelati meno perché reticolando la viscosità del fuso è aumentata e le viti non sono riuscite a mantenere la velocità di 100 rpm per tutta la durata del tempo all'interno del miniestrusore per cui si potrebbe ritenere che le maggiori proprietà meccaniche siano date da un diverso fattore di forma delle fibre in quanto sono state macinate meno.

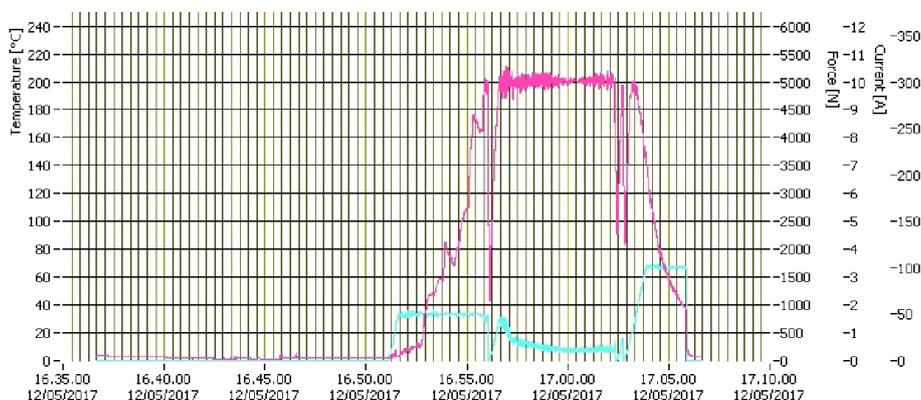


Figura 71: Andamento della velocità di rotazione e della forza esercitata dalle viti durante la miscelazione del compound con il 30% di canapa e il 10% di Joncryl

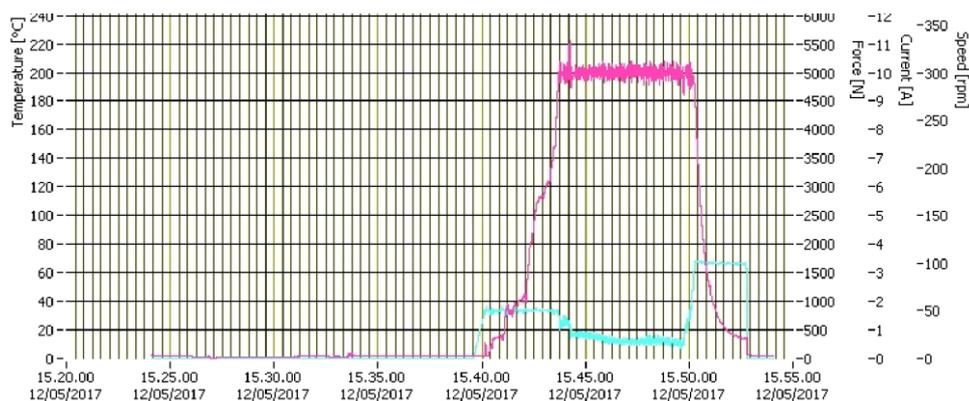


Figura 72: Andamento della velocità di rotazione e della forza esercitata dalle viti durante la miscelazione del compound con il 30% di canapa e il 5% di Joncryl

Nelle figure 71 e 72 infatti si vedono le curve sforzo-tempo della forza esercitata sulle viti del miniestrusore. In entrambi i casi la velocità è diminuita fino ad arrivare a 10rpm.

È noto che la forma del rinforzante influisce sulla resistenza delle particelle in quanto maggiore è il rapporto tra le due dimensioni maggiore è l'effetto di rinforzo (arrivando al caso limite le fibre lunghe hanno proprietà molto maggiori di particelle sferiche. Questa variazione della dimensione media delle particelle verrà analizzata nel capitolo successivo.

### 3.5 VALUTAZIONE DEL FATTORE DI FORMA DELLE FIBRE

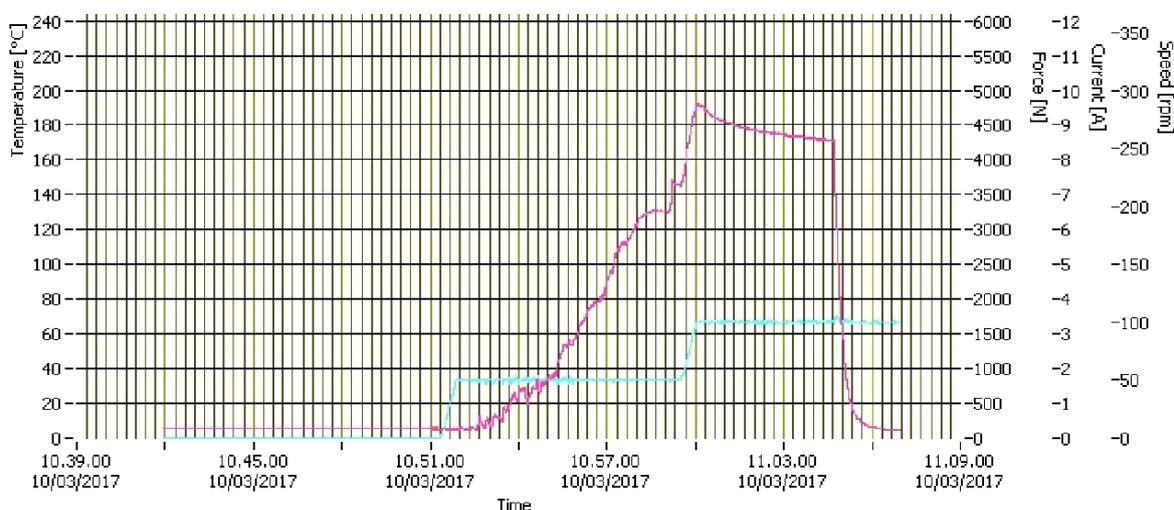


Figura 73: Andamento degli sforzi nel tempo di un polimero inserito in un compounder

Durante la miscelazione lo sforzo esercitato sulle viti aumenta durante il caricamento fino a diventare costante, poi aumenta quando si porta la velocità da 50rpm a 100 rpm, poi cala durante la fase in cui si ha rammollimento e fusione del polimero poiché la viscosità di qualsiasi polimero diminuisce con l'aumentare della temperatura fino a raggiungere un plateau quando il polimero è completamente fuso.

Quando si inserisce un chain-extender all'interno di un compound polimerico la viscosità aumenta facendo aumentare così la forza che si deve applicare sulle viti per mantenere la stessa velocità.

Quindi si ha un primo calo di sforzo quando il polimero fonde seguito da un aumento di sforzi in quanto la viscosità aumenta.

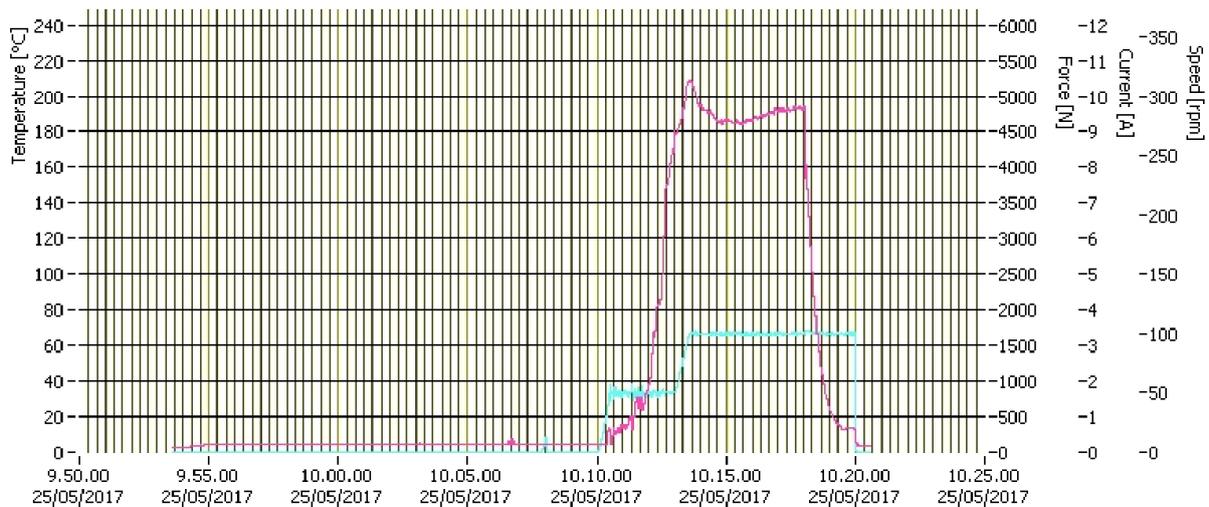


Figura 74: Andamento degli sforzi nel tempo di un polimero inserito in un compounder con un chain-extender

In figura 74 si può vedere una curva classica sforzo-tempo di un polimero in cui si è inserito il chain-extender. Vi è una prima parte in cui il polimero fonde e si arriva a una massa viscosa e lo sforzo diminuisce e poi, invece di continuare a diminuire come nelle curve di un polimero senza additivi comincia a crescere.

Il miniestrusore può fornire una forza massima di 5300N. Se fosse necessaria una forza maggiore la velocità diminuisce con l'aumentare della reticolazione

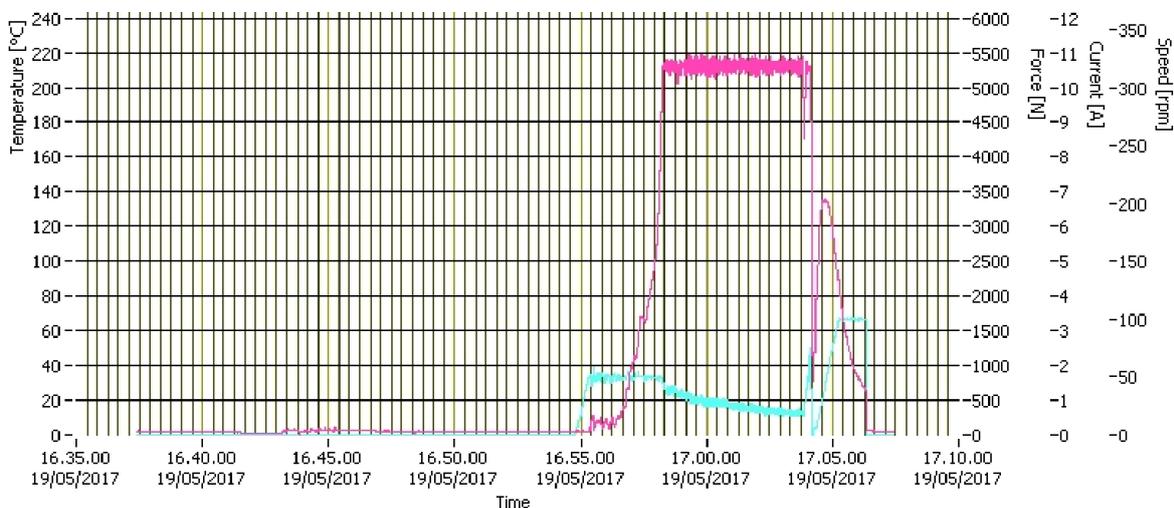


Figura 75: Andamento della velocità nel tempo di un polimero inserito in un compounder con un agente reticolante una volta raggiunto lo sforzo massimo del compounder

La variazione della velocità di rotazione delle viti influisce sulla macinazione delle fibre e quindi sulla loro dimensione.

Per esempio il compound con cui è stato stampato il provino con il 30% di canapa e il 5% di chain-extender Joncryl non ha mai raggiunto i 100rpm, quindi le fibre saranno sicuramente macinate meno di quelle del compound con cui è stato stampato il provino con il 30% di canapa senza additivi.

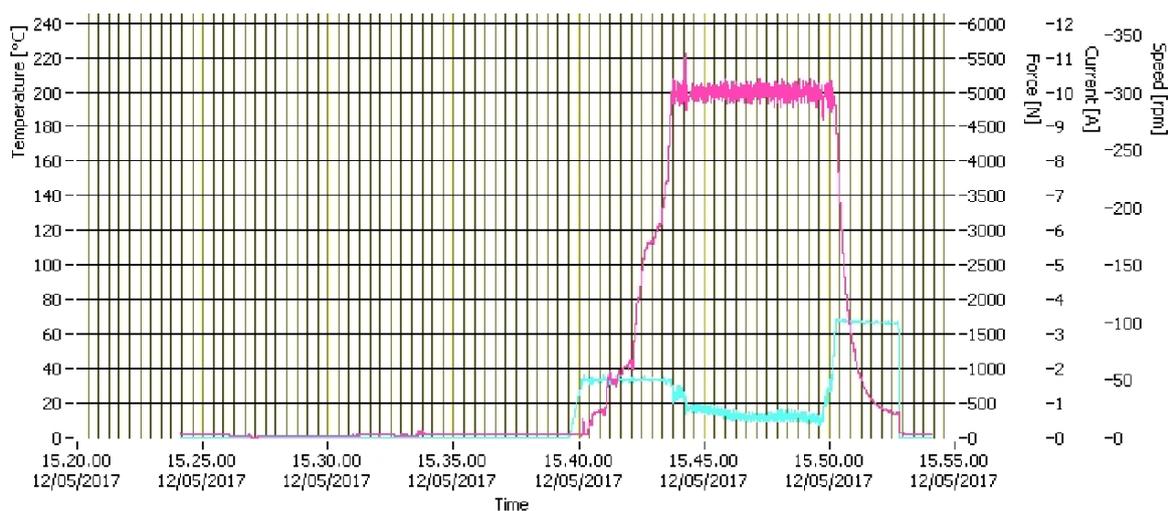


Figura 76: curva forza-velocità rispetto al tempo del compound con 30% di canapa e 5% di Joncryl

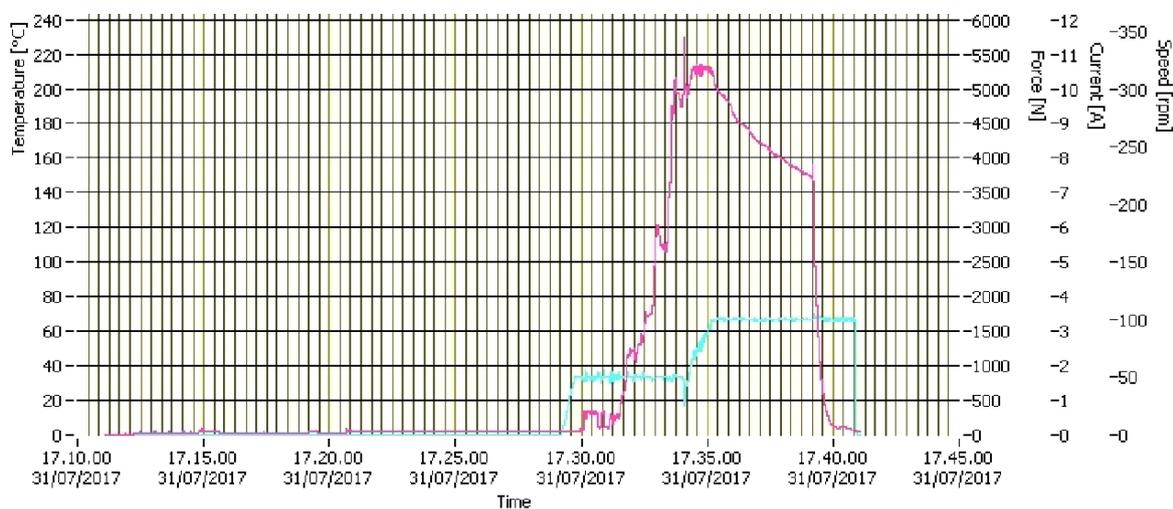


Figura 77: curva forza-velocità rispetto al tempo del compound con il 30% di canapa e additivo HLB=8

Nelle figure 76 e 77 sono rappresentate le curve sforzo-velocità-tempo nel caso di un compound con un chain-extender e nel caso di un compound con la miscela di tensioattivi. È evidente la differenza di andamento anche rispetto alla figura 74.

Si può notare questa differenza anche dall'aspetto dei provini.



Figura 78: provino con 30% di canapa e c-e Joncryl

Figura 79: provino con 30% di canapa

I provini con il chain-extendor Joncryl hanno le fibre macinate in maniera più grossolana e hanno un colore più chiaro.

Per valutare la dimensione delle particelle sono state effettuate tre estrusioni con velocità di rotazione differenti: 15, 100 e 250 rpm. L'ultima velocità è stata raggiunta solo verso la fine dei 5 minuti di mantenimento in quanto è il limite massimo del miniestrusore e quindi con la camera piena è difficilmente raggiungibile.

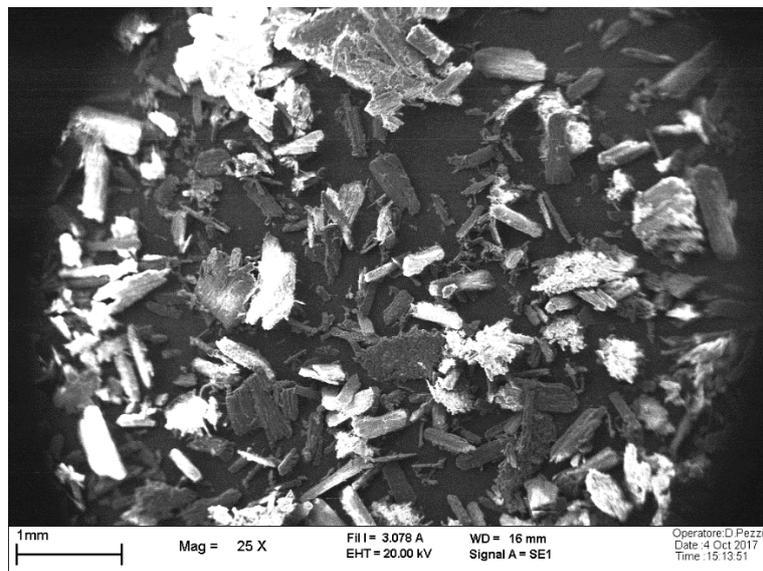
Dopodichè sono stati tagliati e pesati tre pezzi con massa uguale e presi dallo stesso punto dell'estruso e sciolti nel cloroformio sotto cappa.

La carica è stata separata dalla soluzione tramite dei filtri di teflon, lasciati essiccare e recuperate le polveri.

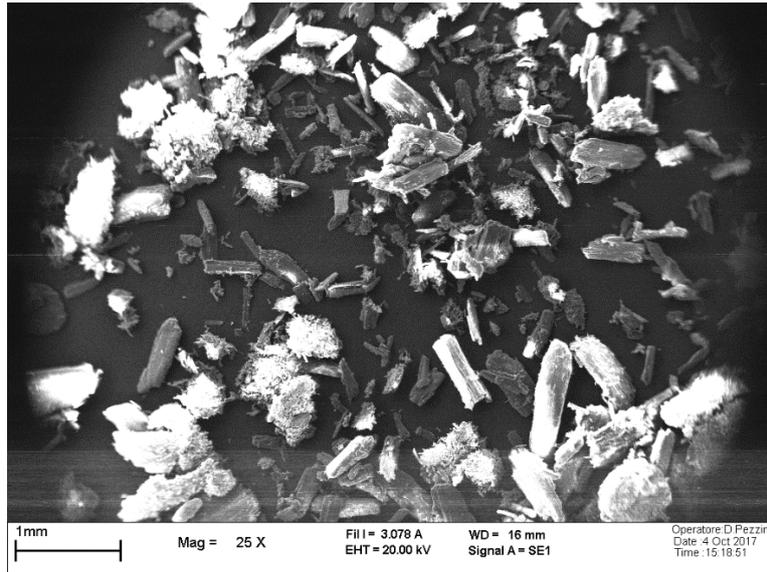


*Figura 80: Polvere di canapa separata da un compound miscelato con una velocità di 15, 100 e 250 rpm*

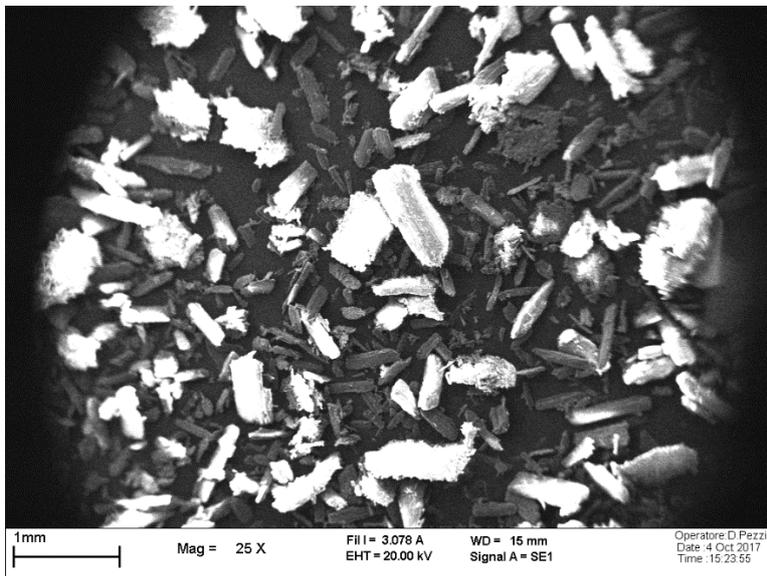
Dopodichè le polveri son state posizionate sui portacampioni per visualizzarle al SEM insieme alla canapa vergine



*Figura 81: Visione al SEM delle polveri macinate a 15 rpm*



*Figura 82: Visione al SEM delle polveri macinate a 100 rpm*



*Figura 83: Visione al SEM delle polveri macinate a 250 rpm*

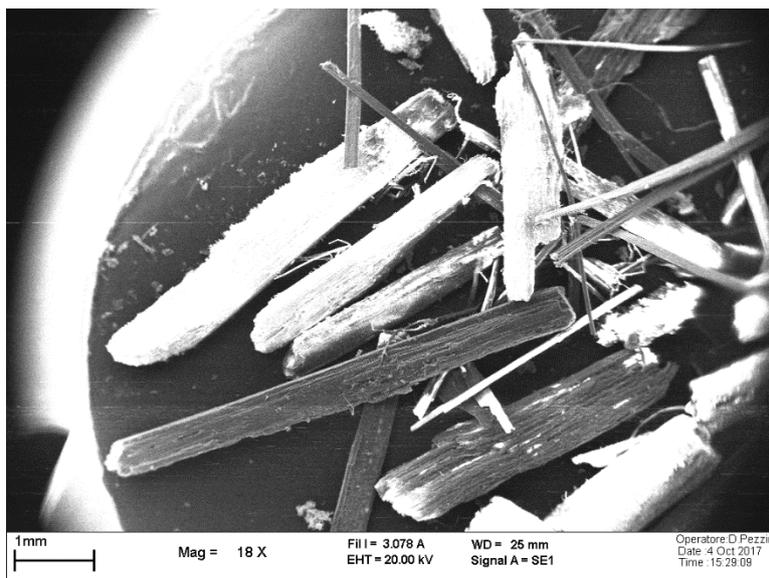


Figura 84: Visione al SEM delle fibre di canapa non macinate

Nelle figure 81-82-83 si nota che le particelle sono macinate in maniera diversa, tuttavia non è la dimensione massima a variare ma è la quantità di particelle più piccole che aumenta sempre più con l'aumentare della velocità di rotazione. Per valutare la dimensione media delle particelle e la loro distribuzione è stato utilizzato il software ImageJ.

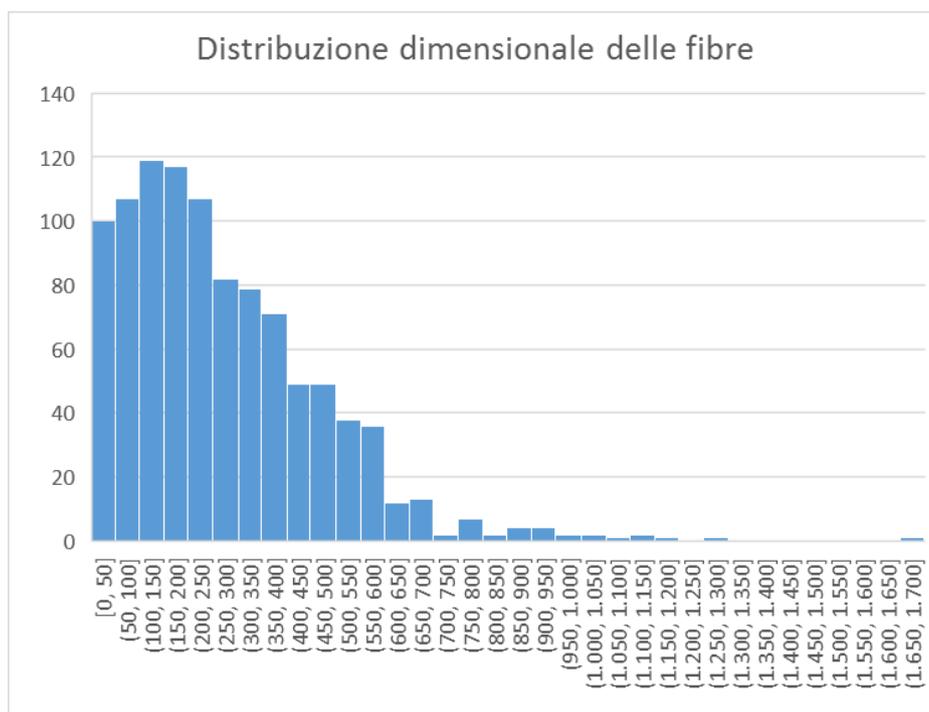


Figura 85: Distribuzione dimensionale in µm delle fibre macinate a 15 rpm

Nel caso delle fibre macinate a 15 rpm la lunghezza media è 271,7  $\mu\text{m}$  con una deviazione standard di 202,4; il valore minimo corrisponde a 6,66  $\mu\text{m}$  mentre il massimo a 1677  $\mu\text{m}$ .  
L'ampiezza di ogni bin è di 50  $\mu\text{m}$ .

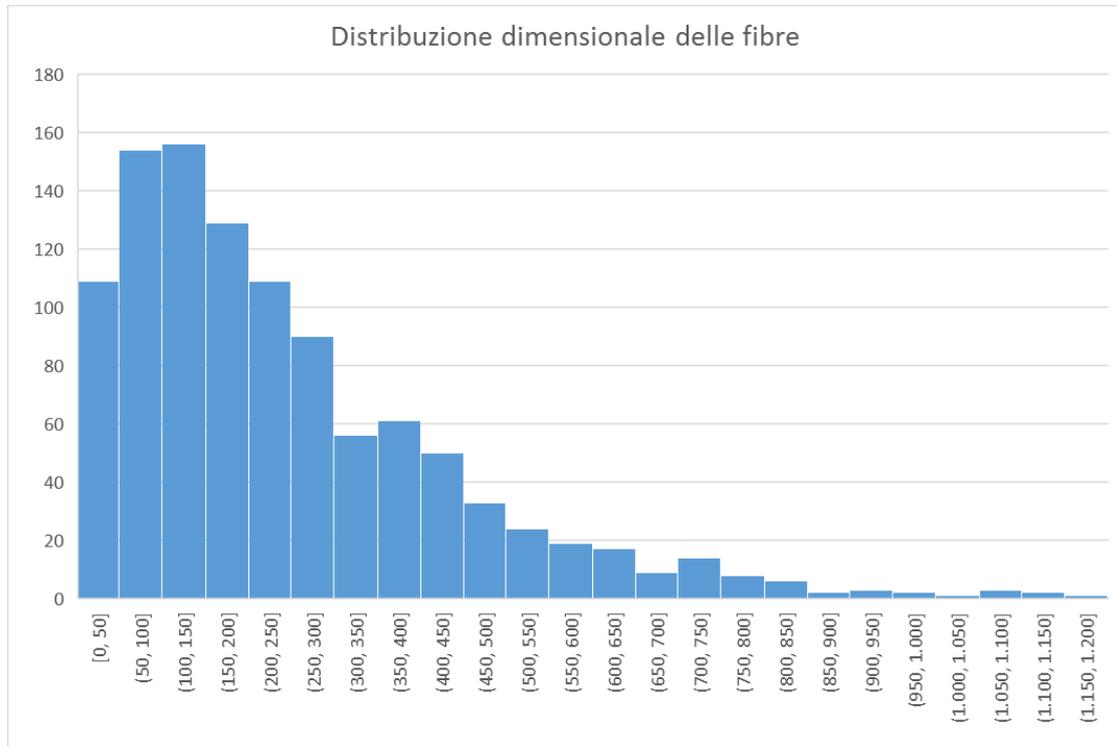


Figura 86: Distribuzione dimensionale in  $\mu\text{m}$  delle fibre macinate a 100 rpm

Nel caso delle fibre macinate a 100 rpm la lunghezza media è 245  $\mu\text{m}$  con una deviazione standard di 197,1; il valore minimo è di 3,63  $\mu\text{m}$  mentre il massimo di 1173  $\mu\text{m}$ .  
L'ampiezza di ogni bin è di 50  $\mu\text{m}$ .

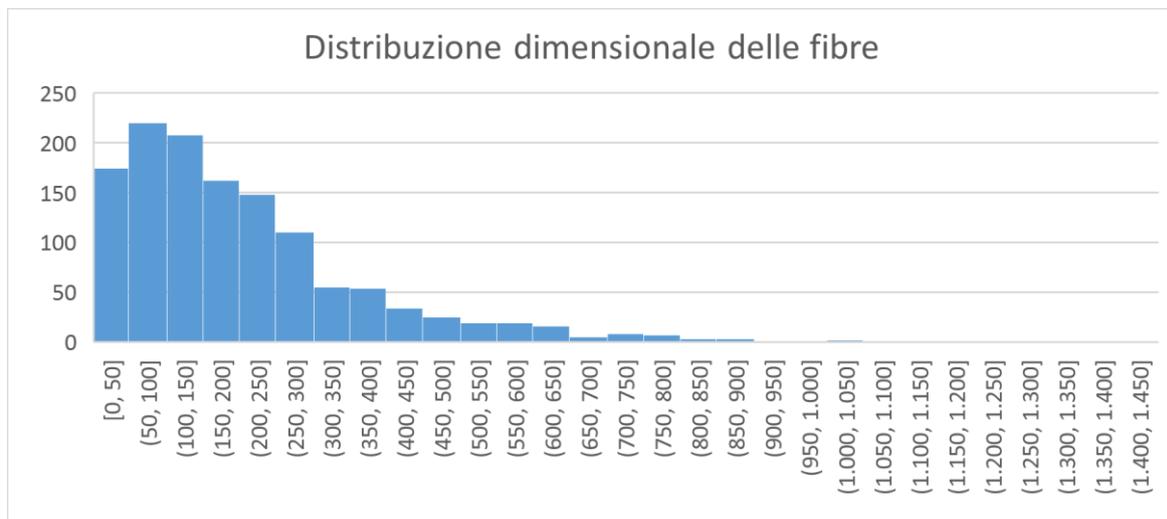


Figura 87: Distribuzione dimensionale in  $\mu\text{m}$  delle fibre macinate a 250 rpm

Nel caso delle fibre macinate a 250 rpm la lunghezza media è 202,36  $\mu\text{m}$  con deviazione standard di 168,25; il valore minimo è di 3,51  $\mu\text{m}$  mentre il valore massimo di 1400  $\mu\text{m}$ .

L'ampiezza di ogni bin è 50  $\mu\text{m}$ .

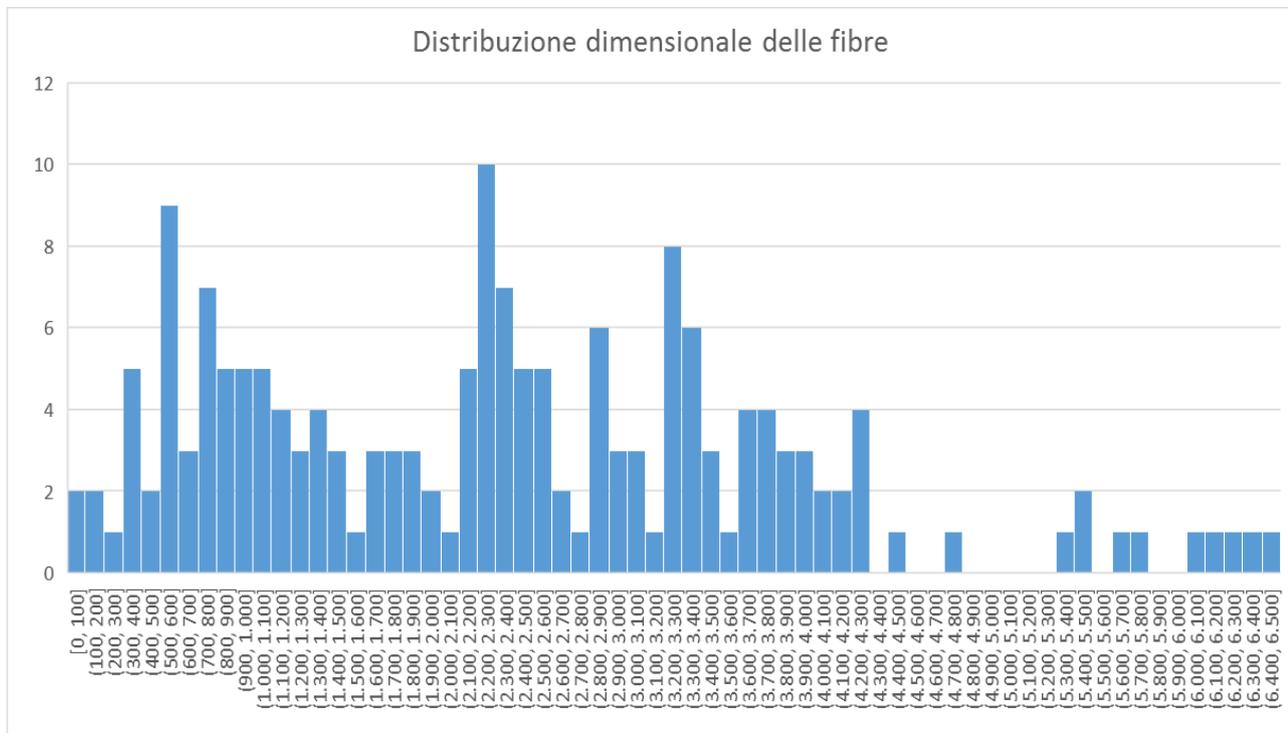


Figura 88: Distribuzione dimensionale in  $\mu\text{m}$  delle fibre non macinate

La lunghezza media delle fibre vergini è di 2362  $\mu\text{m}$  con una deviazione standard di 1467; il valore minimo è di 89,6  $\mu\text{m}$  mentre il massimo di 6422  $\mu\text{m}$ .

L'ampiezza di ogni bin è di 100  $\mu\text{m}$ .

Tabella 14: Tabella riassuntiva delle dimensioni delle fibre

Velocità di rotazione (rpm)	Valore medio ( $\mu\text{m}$ )	Deviazione standard	Valore minimo ( $\mu\text{m}$ )	Valore massimo ( $\mu\text{m}$ )
0 (vergini)	2362	1467	89,6	6422
15	271,7	202,4	6,66	1667
100	245	197,1	3,63	1173
250	202,36	168,25	3,51	1400

Nella tabella 14 sono riportate le dimensioni medie e i dati statistici relativi alle dimensioni e alla distribuzione delle particelle. come si può vedere la dimensione media varia da 272  $\mu\text{m}$

nel caso in cui la velocità di rotazione della vite sia 15 rpm a 245 nel caso in cui la velocità sia 100 rpm a 202 nel caso in cui la velocità sia 250 rpm, quindi la differenza di particelle macinate con una velocità di 15 rpm o di 100 rpm per 5 minuti è pari a 27  $\mu\text{m}$ , pari al 10%.

Tale differenza di dimensione media fa variare il fattore di forma delle fibre di un valore sufficientemente piccolo perché non sia ipotizzabile che varino le proprietà meccaniche in misura così grande come si legge nei dati sperimentali.

## 4. CONCLUSIONI

Il lavoro condotto ha fatto emergere alcuni importanti risultati. In primo luogo, ha evidenziato che dalle analisi DMA la temperatura di transizione vetrosa del polimero non è cambiata aggiungendo cariche e additivi. In secondo luogo, si nota che l'additivo compatibilizzante che aumenta di più le proprietà meccaniche dei compositi contenenti la canapa è il Joncryl, in quanto funziona con tutte e tre le percentuali di canapa aggiunte al polimero, infatti si è sempre riscontrato un aumento di resistenza e di modulo elastico in seguito all'aggiunta di questo additivo, tanto maggiore quanto maggiore è la percentuale di carica. Per quanto riguarda la percentuale ideale di additivo rispetto ai risultati ottenuti, si può affermare che nel caso del Joncryl questo valore sia più vicino al 5% in peso della carica rispetto che al 10%.

Il chain-extender Croda, invece, non ha variato le proprietà meccaniche nel caso in cui sia stato immesso il 5% in peso di carica, le ha migliorate solo nel caso in cui sia stato miscelato al 10% in peso di fibre mentre nel caso in cui è stato miscelato al 30% di canapa non ha ottenuto risultati apprezzabili, anzi le proprietà meccaniche sono calate. L'unico additivo che ha migliorato le proprietà meccaniche rispetto al polimero puro è proprio il chain-extender Croda.

I tentativi di compatibilizzare con dei tensioattivi una carica idrofila e il polimero idrofobo hanno portato il risultato di aumentare notevolmente l'allungamento a rottura a scapito però delle altre proprietà meccaniche; tali materiali presentano i valori più alti di allungamento e questa caratteristica era già evidente durante la lavorazione dato l'effetto plasticizzante che ha portato ad una relativa facilità di distacco dei provini dagli stampi.

Di fronte a questi risultati si può quindi affermare che in funzione della percentuale di canapa che viene inserita nel polimero si potranno usare additivi differenti. Nel caso in cui sia utilizzato il 5% di canapa non è necessario l'uso di additivi in quanto le proprietà non variano in maniera significativa, mentre nel caso in cui si usi il 10% di canapa è assolutamente consigliato utilizzare l'additivo Croda perché si hanno delle proprietà migliori. Se si aggiunge il 30% di canapa è consigliabile usare il Joncryl perché si ottiene una resistenza simile a quella del polimero puro con un notevole risparmio economico e di materia prima.

Per quanto riguarda il tempo di miscelazione nel miniestrusore si può sicuramente affermare che con 5 minuti si ottengono risultati migliori che con 10. Infatti, guardando le foto al SEM si può notare che mantenendo il compound più tempo nella camera di miscelazione le fibre sono disperse molto più uniformemente ma, purtroppo, è un tempo abbastanza lungo perché la degradazione termomeccanica abbia effetto con una sensibile riduzione della dimensione delle fibre che si rispecchiano in un calo delle proprietà meccaniche.

Inoltre, si può anche affermare che i risultati migliori ottenuti dai provini miscelati con il Joncryl non sono imputabili alla maggiore dimensione delle fibre derivante da una minore velocità di miscelazione. Infatti la dimensione media delle fibre lavorate a 100 rpm è inferiore solo del 10% rispetto a quelle miscelate a 15 rpm, in particolare cala di 27  $\mu\text{m}$ .

In conclusione, questo studio ha quindi continuato la ricerca per un uso più responsabile delle risorse del pianeta. Infatti nel caso in cui si utilizzi il 10% di canapa come carica si riesce ad avere un materiale più performante e biodegradabile al 100%; nel caso in cui

invece si utilizzi il 30% di canapa si deve usare il chain-extender Joncryl e si ottiene un materiale performante come il polimero puro, biodegradabile è ottenuto con un notevole risparmio in termini di costi, di energia necessaria e di materie prime utilizzate inserendo così alte percentuali di scarti di produzione invece del polimero.

È un primo passo verso un mondo più sostenibile, che tutta l'umanità è chiamata a realizzare. Un proverbio Navajo recita: <<non ereditiamo il mondo dai nostri padri, ma lo prendiamo in prestito dai nostri figli>>ed è con lo stesso affetto con cui ci prendiamo cura dei figli e dei loro beni che dovremmo prenderci cura del nostro pianeta anche nei piccoli gesti e nelle scelte quotidiane.

## 5. LISTA DEI SIMBOLI

$E$ = modulo elastico

$\tan\delta$ = rapporto tra storage modulus e loss modulus

$\sigma_{fM}$ = resistenza massima

$\varepsilon_{fM}$ = allungamento nel punto di resistenza massima

$\sigma_{fB}$ = resistenza nel punto di rottura

$\varepsilon_{fB}$ = allungamento a rottura

c-e= chain-extender

LDPE= polietilene a bassa densità

HDPE= polietilene ad alta densità

PP= polipropilene

PVC= polivinilcloruro

PAN= poliacrilonitrile

PMMA= polimetilmetacrilato

MMA= metilmetacrilato

PMPPIC= polimetilenepolifenilisocianato

CTDIC= uretani derivati dal cardanolo

EBS= etilene-2-stereammide

TGA= analisi termogravimetrica

DTG= analisi termogravimetrica differenziale

NFR= natural fiber reinforced

GFR= glass fiber reinforced

Nfpc= natural fiber polymer composites

PALF= fibre di palma



## 6. APPENDICI

### 6.1 DISCORSO DI CAPO SEATTLE

*Questo discorso fu fatto da capo Seattle all'Assemblea Tribale del 1854, in risposta ad una offerta di acquisto che il "Grande Capo" di Washington (Douglas) fece per una vasta area di territorio indiano in cambio di una riserva per il popolo indiano.*

“Il Grande Capo a Washington ci manda a dire che desidera comprare la nostra terra. Il Grande Capo ci manda anche parole di amicizia e di buona volontà. Questo è gentile da parte sua perché noi sappiamo che egli ha poco bisogno della nostra amicizia in cambio. Ma noi prenderemo in considerazione la sua offerta. Perché sappiamo che se noi non vendiamo la nostra terra l'uomo bianco può venire con i fucili e prendersela.

Come è possibile comprare o vendere il cielo, il tepore della terra? L'idea è estranea a noi. Se noi non possediamo la freschezza dell'aria e lo scintillio dell'acqua sotto il sole, come potete voi comprarli?

Ogni zolla di questa terra è sacra al il mio popolo. Ogni lucente ago di pino, ogni riva sabbiosa, ogni lembo di bruma dei boschi ombrosi, ogni radura ed ogni ronzio di insetti è sacro nella memoria e nell'esperienza del mio popolo. La linfa che scorre nel cavo degli alberi reca con sé la memoria dell'uomo rosso.

I morti dell'uomo bianco dimenticano la loro terra natale quando vanno a passeggiare tra le stelle. I nostri morti non dimenticano mai questa terra meravigliosa, perché essa è la madre dell'uomo rosso. Noi siamo parte della terra e la terra è parte di noi. I fiori profumati sono nostre sorelle; il cervo, il cavallo, la grande aquila sono nostri fratelli; le creste rocciose, il profumo delle praterie, il calore dei pony e l'uomo, tutti appartengono alla stessa famiglia.

Per questo, quando il Grande Capo di Washington ci manda a dire che vuole comprare la nostra terra, ci chiede molto. Il Grande Capo ci manda a dire che ci riserverà uno spazio ove muoverci affinché possiamo vivere confortevolmente fra di noi. Egli sarà nostro padre e noi saremo i suoi figli.

Prenderemo, dunque, in considerazione la sua offerta. Ma non sarà facile. Questa terra è sacra per noi. Quest'acqua scintillante che scorre nei torrenti e nei fiumi non è solo acqua, è il sangue dei nostri padri. Se vi venderemo la nostra terra, dovete ricordarvi che essa è sacra e dovete insegnare ai vostri figli che essa è sacra e che ogni riflesso spirituale nell'acqua chiara dei laghi parla di avvenimenti e di ricordi nella vita del mio popolo. Il mormorio dell'acqua è la voce del padre di mio padre. I fiumi sono nostri fratelli, essi ci dissetano quando abbiamo sete. I fiumi trasportano le nostre canoe e nutrono i nostri figli. Se vi venderemo le nostre terre, dovete ricordarvi ed insegnarlo ai vostri figli, che i fiumi

sono i nostri e i vostri fratelli e dovete usare per essi le stesse gentilezze che usereste per un fratello.

L'uomo rosso si è sempre ritirato di fronte all'uomo bianco che avanzava, come la foschia delle montagne corre prima del sole del mattino. Ma le ceneri dei nostri padri sono sacre. Le loro tombe sono suolo sacro, e così queste colline, questi alberi, questa parte di terra è per noi consacrata. Sappiamo che l'uomo bianco non comprende i nostri costumi. Per lui una parte di terra è uguale ad un'altra, perché è come uno straniero che irrompe furtivo nel cuore della notte e carpisce alla terra tutto quello che gli serve. La terra non è suo fratello ma suo nemico e quando l'ha conquistata passa oltre. Egli abbandona la tomba di suo padre dietro di sé e ciò non lo turba. Rapina la terra ai suoi figli, e non si preoccupa. La tomba di suo padre, il patrimonio dei suoi figli cadono nell'oblio. Egli tratta sua madre, la terra, e suo fratello, il cielo, come cose da comprare, sfruttare, vendere come si fa con le pecore o con le perline luccicanti. La sua ingordigia divorerà la terra e lascerà dietro di sé solo deserto.

Io non so. I nostri modi sono diversi dai vostri. La vista delle vostre città provoca dolore agli occhi dell'uomo rosso. Ma forse ciò è perché l'uomo rosso è selvaggio e non capisce. Non c'è nessun posto silenzioso nelle città dell'uomo bianco. Nessun luogo ove percepire lo schiudersi delle gemme a primavera, o ascoltare il fruscio delle ali di un insetto. Ma forse è perché io sono un selvaggio e non comprendo. Un assordante frastuono sembra insultare le orecchie. E quale significato ha vivere in quei posti se l'uomo non può ascoltare il grido solitario del caprimulgo o il chiacchierio delle rane attorno ad uno stagno? Io sono un uomo rosso e non capisco. L'indiano preferisce il suono dolce del vento che si slancia come una freccia sulla superficie di uno stagno, e l'odore del vento reso terso dalla pioggia meridiana o profumato dal pino pignone.

L'aria è preziosa per l'uomo rosso, giacché tutte le cose condividono lo stesso respiro: gli animali, gli alberi, gli uomini tutti condividono lo stesso respiro. L'uomo bianco non sembra dare importanza all'aria che respira; come un uomo in agonia da molti giorni egli è intorpidito dal puzzo. Ma se noi vi venderemo la nostra terra dovrete ricordarvi che l'aria per noi è preziosa, che l'aria condivide il suo spirito con tutto ciò che essa fa vivere. Il vento che diede il primo alito ai nostri nonni è lo stesso che raccolse il loro ultimo sospiro. E il vento deve dare anche ai nostri figli lo spirito della vita. E se noi vi venderemo la nostra terra voi la dovrete custodire divisa come sacra, come un luogo dove anche l'uomo bianco può andare ad assaggiare il dolce vento che reca le fragranze della prateria.

Così prenderemo in esame la tua offerta di comprare la nostra terra. Se decideremo di accettare io porrò una condizione: l'uomo bianco dovrà trattare gli animali di questa terra come suoi fratelli.

Io sono un selvaggio e non conosco altro modo. Ho visto migliaia di carcasse di bisonti imputridire sulla prateria abbandonati dall'uomo bianco che gli ha sparato da un treno in corsa. Io sono un selvaggio e non comprendo come il "cavallo di ferro" fumante possa essere più importante del bisonte, che noi uccidiamo solo per vivere.

Che cos'è l'uomo senza gli animali? Se tutti gli animali scomparissero, l'uomo morirebbe per la grande solitudine del suo spirito. Perché quello che accade agli animali, presto accadrà all'uomo. Tutte le cose sono collegate tra loro.

Dovrete insegnare ai vostri figli che il suolo che calpestano è la cenere dei nostri nonni. Affinché i vostri figli rispettino la terra, dite loro che essa si arricchisce con la dipartita dei nostri congiunti. Insegnate ai vostri figli quello che noi abbiamo insegnato ai nostri figli: che la terra è la madre di tutti noi. Tutto ciò che accade alla terra, accade ai figli della terra. Se gli uomini sputano sulla terra essi sputano sé stessi. Così noi sappiamo. La terra non

appartiene all'uomo; l'uomo appartiene alla terra. Così noi sappiamo. Tutte le cose sono collegate come i membri di una famiglia sono legati dallo stesso sangue. Tutte le cose sono collegate. Tutto ciò che accade alla terra accade ai figli della terra. Non è l'uomo che tesse la trama della vita: egli ne è soltanto un filo. Tutto ciò che egli fa alla trama lo fa a sé stesso.

Persino l'uomo bianco, il cui Dio cammina e dialoga con lui come amico con amico, non può sottrarsi al destino comune. Dopo tutto, possiamo essere fratelli. Vedremo. Una cosa noi sappiamo che forse l'uomo bianco scoprirà un giorno: il nostro Dio è lo stesso Dio. Voi forse pensate che lo possedete come volete possedere la nostra terra; ma non lo potete. Egli è il Dio dell'uomo, e la Sua misericordia è uguale per l'uomo rosso e per l'uomo bianco. La terra è a Lui preziosa e nuocere alla terra è accumulare disprezzo sul suo Creatore.

Anche i bianchi passeranno, forse prima di tutte le altre tribù. Continuate a contaminare i giacigli dei vostri focolari e una notte soffocherete nei vostri stessi rifiuti.

Ma nel morire risplenderete luminosamente, infiammati dalla forza del Dio che vi ha portato in questa terra e per qualche motivo speciale vi ha dato il dominio su questa terra e sull'uomo rosso. Questo destino è per noi un mistero, perché non capiamo quando tutti i bisonti vengono massacrati, i cavalli selvaggi domati, i luoghi più segreti delle foreste violati da molti uomini e la vista delle colline fiorite rovinata dai fili che parlano. Dov'è il bosco? Andato. Dov'è l'aquila? Andata.

Come dire addio all'agile pony e alla caccia? È la fine della vita e l'inizio della sopravvivenza.

Così prenderemo in considerazione la tua offerta di comprare la nostra terra. Se saremo d'accordo dovrai assicurarci la riserva che ci hai promesso. Là, forse, potremo finire i nostri brevi giorni come desideriamo. Quando l'ultimo uomo rosso sarà scomparso dalla terra e la sua memoria sarà solo l'ombra di una nube attraverso la prateria, queste spiagge e queste foreste conterranno ancora gli spiriti del mio popolo. Perché essi amano questa terra, come il neonato ama il battito del cuore di sua madre. Quindi se noi vi venderemo la nostra terra amatela come noi l'abbiamo amata. Abbiatene cura come noi ne abbiamo avuta. Conservate nella vostra mente la memoria della terra come è quando la prendete. E con tutta la vostra forza, con tutta la vostra mente, con tutto il vostro cuore, preservatela per i vostri figli e amatela ... come Dio ama tutti noi.

Una cosa noi sappiamo. Il nostro Dio è lo stesso Dio. Questa terra è preziosa per Lui. Nemmeno l'uomo bianco può essere esonerato dal comune destino.

Possiamo essere fratelli, dopo tutto. Vedremo.

(<https://pietreterra.blogspot.it/2014/02/discorso-di-capo-seattle.html>, 2014)''



## 7. BIBLIOGRAFIA

- A Kluppel, C. M. (2012). Effect of lignin and hemicelluloses on the tensile strength of micro-veneers determined at finite span and zero span. *Holzforschung*, 493-496.
- A. K. Mohanty, S. P. (1989:37). *J. Appl Polym Sci*, 1171.
- Alèn, R. (2000). Structure and chemical composition of wood. *Gullichsen J et al (eds) Forest products*, 11-57.
- AN Shebani, A. v. (2008). The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. *Thermochim Acta*, 43-50.
- Aurthier, J. C. (1976:410). *J. Macromol Sci. Chem*, 653.
- Badini, C. (2013). *Materiali compositi per l'ingegneria*. Celid.
- Behera AK, A. S. (2012:88). Fabrication and characterizations of biodegradable jute reinforced soy based green composites. *Carbohydr polym*, 329-35.
- Bledzki AK, J. A. (2009:40). Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres. *compos part A: Appl SCI MANuf*, 404-12.
- Bledzki AK, J. A. (2010:70). Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres: a comparative study to PP. *compos sci technol*, 1687-96.
- Bodros E, P. I. (2007:67). Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications? *compos sci technol*, 462-70.
- Boustead, I. (2002). *Ecoprofiles of plastics and related intermediates*. Brussels, Belgium: Association of Plastic manufacturers of Europe (APME).
- BV Kokta, D. M. (1990). *vinil tecnol*, 146.
- C. Joly, R. G. (1996:61). *J. Appl Polym Sci*, 57.
- Choong, E. (1969). Effect of extractives on shrinkage and other hygroscopic properties of ten Southern pine woods. *wood fiber sci*, 124-133.
- Composites Evolution*. (2015, Settembre 1). Tratto da [www.compositesevolution.com](http://www.compositesevolution.com): <https://compositesevolution.com/case-studies/lightweight-stiff-door-module/>
- Cunningham. (2013). They may be sustainable, but how good are flax and jute for the engineer? *composites UK*.
- Densanlis, N. (2006).
- Dicker M P M, D. P. (2014:56). Green composites: a review of material attributes and complementary applications. *composites: part A*, 280-289.
- Dittenber DB, G. H. (2012:43). critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *compos part A: Appl Sci Manuf*, 1419-29.
- DY Kim, Y. N. (2000:55). Thermal decomposition of cellulose crystallites in wood. *Holzforschung*, 521-524.
- Elanchezhian C, V. R. (2014). Mechanical behaviour of glass and carbon fibre reinforced composites at varying strain rates and temperatures. *3° international conference on materials processing & characterization*. Procedia materials science 6.
- Frazier, J. N. (1998:66). *J. Adhesion*, 89.

- Ganghly, P. G. (1994:52). *J. Appl Polym Sci*, 77.
- Gatenholm, J. M. (1991:42). *J. Appl Polym. Sci*, 609.
- Gunti R, A. V. (2013). Effect of fibre loading and successive alkali treatment on tensile properties of short jute fibre reinforced polypropylene composites. *Advanced Materials Manufacturing & Characterization, Vol 3*.
- Han SO, K. M. (2012:2012). Understanding the reinforcing mechanism in kenaf fiber/PLA and kenaf fiber/PP composites: a comparative study. *Int j polym Sci*, 1-8.
- Herrera-Franco, P. (2005). A study of the mechanical properties of short natural-fibre reinforced composites. *composites part B: engineering*, 597-608.
- Hillis, W. (1972). Review article formation and properties of some wood extractives. . *Phytochemistry*, 1207-1218.
- <http://www.usidellacanapa.it/canapa/risorsa.html>. (s.d.).
- <https://pietreterra.blogspot.it/2014/02/discorso-di-capo-seattle.html>. (2014, 02 16).
- <https://pietreterra.blogspot.it/2014/02/discorso-di-capo-seattle.html>. (2014, febbraio 16).
- Hu R, L. J.-K. (2007:41). Fabrication and mechanical properties of completely biodegradable hemp fiber reinforced polylactic acid composites. *J compos mater*, 1655-69.
- Huber T, M. J. (2008:15(2-3)). Fibre matrix adhesion of natural fibres cotton, flax and hemp in polymeric matrices analyzed with the single fibre fragmentation. *compos interfaces*, 335-49.
- I. K. Varma, S. R. (1988:59). *Text. Res. J*, 537.
- Idler C, P. R.-J. (s.d.). Wet processing of Hemp: An overview .
- J Diener, U. S. (1999). Okologischer vergleich von NMT-und GMT-Bauteilen. *Angew Makromol Chem*, 1-4.
- J George, M. S. (2001). A Review on Interface Modification and Characterization. *polymer engineering and science*, 1471-1485.
- J. E. Puig, G. C. (1997:66). *J. Polym. Sci*, 339.
- J. George, S. S. (1998). *Comp. Interfaces*, 201.
- JD Foulk, D. A. (2000). New low cost flax fibers for composites. *SAE Technical paper number 2000-01-1133*, . Detroit: SAE 2000 World Congress.
- Jecomposites*. (2013, Dicembre 12). Tratto da <http://www.jecomposites.com/knowledge/international-composites-news/flax-composite-paddle-ve-paddles-using-bcomps-flax-composite>
- JJM Orfao, F. A. (1999:78). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three. *fuel*, 349-358.
- Joshi S.V. Drzal L T, M. A. (2004:35). Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *composites part A*, 371-376.
- Kishor Kumar K, N. R. (2013). Evaluation of flexural and water absorption properties of short kenaf fibre reinforced green composites. *Advanced materials manufacturing & characterization vol 3*.
- Korjenic A, Z. J. (2016:116). The use of insulating materials based on natural fibres in combination with plant facades in building constructions. *Energy build*, 45-58.

- L.Y. Mwaikambo, M. A. (2003:63). Hemp fibre reinforced cashew nut shell liquid composites. *Composites Science and Tecnology*, 1297-1305.
- Legault. (2013). Bio-composites update: Beyond eco-branding. *composites world*.
- M Brebu, C. V. (2010). Thermal degradation of lignin. A review. *Cellulose Chem Technol*, 353-363.
- M Patel, C. B. (2002). Environmental assessment of bio-based polymers and natural fibers. *Netherlands:Utrecht University*.
- M. Ramesha, K. P. (s.d.). Plant fibre based bio-composites: sustainable and renewable green materials.
- M. S. Sreekala, M. G. (1997:66). *J.AppL Polyrn Sci*, 821.
- Marcondes, S. M. (1989:37). *J. AppL Polym Sci*, 1777.
- Martin P, R. N. (2005). how sustainable are biopolymers and biobased products? The hope, the doubts and the reality. Natural fiber s, biopolymers and biocomposites. *CRC Press*.
- MF, A. (2012). *Materials and the environment: eco-informed material choice*. Butterworth-Heinemann.
- Misra, A. K. (1995:34). *Polyyym Plast. Technol Eng.*, 729.
- Moccia, E. (2016, settembre 8). *Corriere della sera*. Tratto da sociale.corriere.it: <http://sociale.corriere.it/pesci-cozze-e-gamberi-la-plastica-e-nel-cibo-di-mare-che-mangiamo/>
- Mohanty AK, M. M. (2001:8). Surface modifications of natural fibres and performance of the resulting biocomposites: an overview. *Compos Interfaces*, 313-43.
- Mohanty, P. G. (1993:20). *Plast. Rubber COT. Proc. Appl.*, 171.
- MS White, G. I. (1974). The role of extractives in the hydrophobic behavior of loblolly pine rhytidome. *Wood Fiber Sci*, 353-363.
- Mueller DH, K. A. (2003:33). New discovery in the properties of composites reinforced with natural fibers. *J Ind Text*, 111-30.
- Nitin Jauharia, R. M. (s.d.). Natural fibre reinforced composite laminates- A review. *Ocean Conservancy*. (s.d.). Tratto da marinedebris.noaa.gov: <https://marinedebris.noaa.gov/sites/default/files/publications-files/talking-trash-educational.pdf>
- Oksman K, S. M.-F. (2003:63). Natural fibres as reinforcement in polylactic acid composites. *compos sci technol*, 1317-24.
- Owolabi, T. O. (1985:30). *J. Appl. Polyrn Sci*, 1827.
- P Nzokou, D. K. (2004:36). Influence of wood extractives on moisture sorption and wettability of red oak (*Quercus rubra*), black cherry (*Prunus serotina*), and red pine (*Pinus resinosa*). *Wood Fiber Sci*, 483-492.
- P. H. Franco, A. V. (1997:28). *composites part B*, 331.
- Pelaez-Samaniego M R, Y. V.-H. (2013:47). A review of wood thermal pretreatments to improve. *Wood Sci Technol*, 1285-1319.
- Pervaiz M, S. M. (2003:39). Carbon storage potential in natural fiber composites . *Resour Conserv Recycl*, 325-40.

- Pettersen, R. (1984). The chemical composition of wood. In R. R., *The chemistry of solid wood, The chemistry of solid wood* (p. 57-126). Washington, DC: American Chemical Society.
- Pickering K.L, A. E. (s.d.). A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance.
- Play naturally smart.* (2012, Agosto 30). Tratto da <http://www.playnaturallysmart.org/2012/08/30/ergon-bike-ergonomics-flax-saddle-is-acclaimed-by-the-whole-bike-industry/>
- Qi Zhang, L. S. (s.d.). Study on polylactic acid/Natural Fiber composites.
- Quiang T, Y. D. (2014-66). Life cycle assessment on polylactide-based wood plastic composites. *Journal of cleaner production*, 139-145.
- R Eberle, H. F. (1998). *Modeling the use phase of passenger cars in LCI*. Graz, Austria: SAE Technical Paper 982179.
- Ren B, M. T. (2012:94). Effect of fluctuation of fibre orientation on tensile properties of flax silver-reinforced green composites. *Compos Struct*, 3457-64.
- Ren B, M. T. (2012:94). Effects of fluctuation of fibre orientation on tensile properties of flax silver-reinforced green composites. *compos struct*, 3457-64.
- Ronchetti, P. (s.d.). il cemento di canapa e calce: un promettente materiale e metodo di costruzione per l'edilizia sostenibile.
- Rowell, R. (1991). High performance composites made from chemically modified wood and other lignocellulosic fibers. *Sixth international symposium on wood and pulping chemistry proceedings, vol 1*, (p. 341-344). Melbourne, Australia.
- S. Thomas S. U. Devi, S. S. (1997). *J. Appl polym sci*, 1739.
- Seewinter.* (2017, maggio 9). Tratto da [www.seewinter.com:https://www.seewinter.com/plastic-problem-inside-sea-turtles/](http://www.seewinter.com:https://www.seewinter.com/plastic-problem-inside-sea-turtles/)
- Sjostrom, E. (1981). Wood chemistry. Fundamentals and applications. *Academic Press*.
- Sukhdeep S, D. D. (2014). Tensile and flexural behaviour of hemp fibre reinforced virgin recycled HDPE matrix composites. *3° international conference on material processing & characterization*. procedia materials science.
- T Corbiere-Nicollier, B. L. (2001:33). Lifecycle assessment of biofibers replacing glass fibers as reinforcement in plastics. *Resour Conservation Recycling*, 267-287.
- T. Gurunathan, S. M. (s.d.). A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives.
- Talignani, G. (2017, luglio 26). *repubblica.it*. Tratto da [http://www.repubblica.it/ambiente/2017/07/26/news/c\\_e\\_un\\_altra\\_isola\\_di\\_plastica\\_n\\_el\\_sud\\_pacifico\\_e\\_grande\\_otto\\_volte\\_1\\_italia-171701305/](http://www.repubblica.it/ambiente/2017/07/26/news/c_e_un_altra_isola_di_plastica_n_el_sud_pacifico_e_grande_otto_volte_1_italia-171701305/)
- Thomas, R. (1977). Wood: structure and chemical composition. *Goldstein I (ed) Wood technology*;, 1-23.
- Tsuji, T. N. (1986:32). *J. Appl. Polym. Sci*, 5175.
- Vaisanen E, D. O. (2017:149). A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites. *Journal of Cleaner Production*, 582-596.
- Vilaseca F, M. J. (2007:42). Composite materials derived from biodegradable starch polymer and jute strands. *process biochem*, 329-34.

- Walha F, L. K. (s.d.). Rheological, morphological and mechanical studies of sustainably sourced polymer blends based on Polylactic acid and polyamide 11.
- WE Morton, J. H. (1975). *Physical properties of textile fibres*. London: The Textile Institute, Heinemann.
- Wibowo A C, M. A. (2004). Chopped industrial hemp fiber reinforced cellulosic plastic biocomposites: thermomechanical and morphological properties. *Ind Eng Chem Res*, 4883-4888.
- [www.assocanapa.it](http://www.assocanapa.it). (s.d.).
- [www.canabruzzo.it](http://www.canabruzzo.it). (s.d.).
- [www.wikipedia.it](http://www.wikipedia.it). (s.d.).
- Zavagno, M. L. (s.d.).
- Zeronian, S. (1986). *Cellulose chemistry and its applications*. Chichester: Ellis Horwood Limited.



## 8. RINGRAZIAMENTI

È stata dura, ma nonostante tutte le difficoltà, le delusioni, gli insuccessi e le arrabbiate ce l'ho fatta. Ovviamente da solo sarebbe stata ancora più dura quindi è assolutamente doveroso ringraziare alcune persone che mi hanno aiutato. Innanzitutto volevo ringraziare il prof. Frache e Daniele che mi hanno aiutato pazientemente in questo lavoro di tesi.

Al di fuori del mondo accademico il primo grazie va alla mia famiglia, che mi ha sempre incoraggiato ad andare avanti e a migliorarmi. Insieme a questi volevo anche ringraziare Serena, che mi è stata accanto per tutto il percorso e più che mai negli ultimi mesi e Cinzia, Enzo e Veronica.

Un grazie va anche ai compagni di corso che, contribuendo a un clima amichevole in aula e fuori, hanno reso questi due anni piacevoli.

Oltre ai compagni di corso sono assolutamente da ringraziare anche gli amici “del sabato sera”, in particolare Luca, Martina, Federico, Emanuela, Martina, Andrea, Giorgia, Caterina, Giulia, Alex e Lucia, anche se è stata per gran parte del tempo dall'altra parte del mondo.

È stata dura ma, tutti insieme, ce l'abbiamo fatta!