

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

## **Materiali compositi da resine epossidiche derivate da biomasse e filler cellulosici**



### **Relatori**

prof.ssa Bongiovanni Roberta Maria

*firma del relatore*

dott.ssa Dalle Vacche Sara

*firma del relatore*

### **Candidato**

Gabriele Basso

*firma del candidato*

dicembre 2022

# INDICE

<b>INTRODUZIONE</b> .....	3
<b>1. STATO DELL'ARTE</b> .....	5
1.1 <i>Le resine epossidiche</i> .....	5
1.1.1 <i>Le resine epossidiche e la loro reticolazione con ammine</i> .....	5
1.1.2 <i>Proprietà delle resine epossidiche</i> .....	6
1.1.3 <i>Applicazioni di resine epossidiche</i> .....	8
1.1.4 <i>Resine epossidiche biobased</i> .....	9
1.2 <i>I rinforzi cellullosici</i> .....	11
1.2.1 <i>La cellulosa</i> .....	11
1.2.2 <i>La nanocellulosa</i> .....	13
1.2.3 <i>Compositi da resine epossidiche biobased e rinforzi cellullosici</i> .....	15
<b>2. MATERIALI E METODI</b> .....	19
2.1 <i>Materiali</i> .....	19
2.2 <i>Preparazione dei campioni di resina</i> .....	19
2.3 <i>Studio del processo di reticolazione</i> .....	20
2.4 <i>Studio delle proprietà meccaniche e termiche</i> .....	22
<b>3. RISULTATI</b> .....	25
3.1 <i>Reticolazione campioni</i> .....	25
3.2 <i>Reticolazione campioni contenenti cellulosa</i> .....	32
3.3 <i>Preparazione provini meccanici</i> .....	35
3.4 <i>Proprietà meccaniche</i> .....	36
3.5 <i>Analisi DSC e TGA</i> .....	40
<b>4. CONCLUSIONI</b> .....	45
<b>LISTA DEI SIMBOLI E DELLE SIGLE</b> .....	48
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b> .....	49
<b>RINGRAZIAMENTI</b> .....	51

## INTRODUZIONE

La presente tesi di laurea ha come obiettivo la messa a punto di materiale composito di tipo epossidico utilizzando una resina biobased, alternativa ai prodotti oil based tradizionali correntemente impiegati.

Si utilizza, in questo caso, una resina epossidica derivante dal cardanolo estratto dal guscio dell'anacardo. La resina è indurita per via termica utilizzando un reticolante amminico e rinforzata tramite aggiunta di cellulosa microcristallina in polvere oppure di microfibrille di cellulosa in sospensione acquosa. È stato studiato tramite analisi spettroscopica il processo di indurimento variando tempo e temperatura, e il rapporto molare tra epossido e ammina: è stato monitorata la conversione dei gruppi funzionali reattivi. Tramite analisi meccanica, termica e termogravimetrica sono state valutate le proprietà della matrice polimerica e dei compositi con le diverse forme di cellulosa.

Questo lavoro potrà fornire una base per la messa a punto di tali compositi come materiali innovativi per la stampa 3D. Questo porterebbe alla produzione di oggetti e strumenti in materiale biobased, con la sostituzione dei termoindurenti tradizionali, abbassando così il loro impatto ambientale.

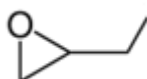


## 1. STATO DELL'ARTE

### 1.1 Le resine epossidiche

#### 1.1.1 Le resine epossidiche e la loro reticolazione con ammine

Le resine epossidiche sono una vasta gamma di prepolimeri e polimeri derivati da composti (monomeri o oligomeri) contenenti uno o più gruppi epossidici. Il gruppo epossidico ha una struttura ad anello formata da tre atomi, di cui due atomi di carbonio ed uno di ossigeno; spesso si presenta sotto forma di gruppo glicidilico, come mostrato nella figura 1.1.

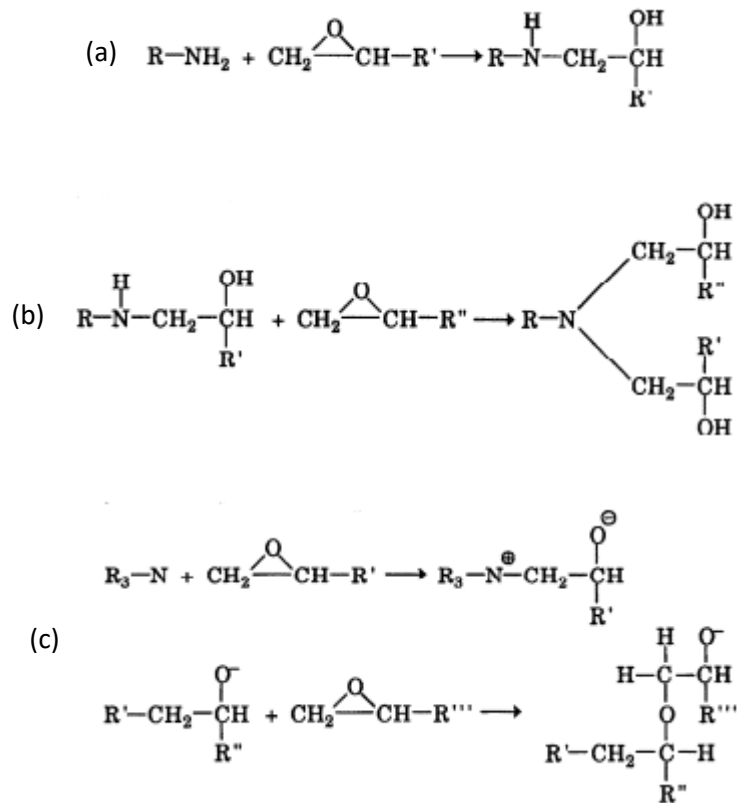


**Figura 1.1** Struttura chimica generale del gruppo glicidilico.

Le resine epossidiche furono sintetizzate per la prima volta negli anni '30, ed industrializzate solo dopo la Seconda Guerra Mondiale. Oggi, grazie alla buona adesione ad altri materiali, alla buona resistenza chimica e ambientale, alle buone proprietà meccaniche e di isolamento elettrico, vengono utilizzate soprattutto come rivestimenti protettivi per metalli o per incollare tra loro parti metalliche. La maggior parte di esse sono prodotti industriali derivanti dal petrolio, ma ad oggi si stanno studiando resine derivanti da fonti organiche per una diminuzione considerevole dell'impatto ambientale di questi prodotti.

Le resine epossidiche rappresentano una famiglia di materiali polimerici termoidurenti, che quando induriscono non danno luogo a prodotti secondari di reazione ed ottengono le loro caratteristiche prestazionali finali. Il processo di indurimento della resina avviene ad opera di agenti indurenti: i più usati sono le ammine, che reagiscono a temperatura ambiente o superiore. Sono disponibili quattro classi di indurenti amminici: ammine alifatiche, poliammidi e amidoammine, ammine cicloalifatiche e ammine aromatiche; quest'ultime, tuttavia, non vengono più utilizzate a causa degli effetti negativi sulla salute. Ciascuna classe di indurenti amminici presenta vantaggi e svantaggi in termini di velocità di indurimento, resistenza chimica, resistenza ai solventi, compatibilità termica, flessibilità, viscosità, resistenza meccanica, densità di reticolazione, colore e tossicità [1].

L'indurimento della resina epossidica tramite ammina avviene in due step: la formazione delle unità monomeriche tramite apertura dell'anello e poi la polimerizzazione per condensazione. Il procedimento avviene combinando la resina epossidica con l'indurente amminico scelto. I gruppi amminici primari (R-NH<sub>2</sub>) o secondari (R-NH-R') attaccano un atomo di carbonio dell'anello epossidico aprendolo e lasciando così un gruppo ossidrilico e uno amminico. Le ammine primarie formano ammine secondarie (figura 1.2(a)) che possono reagire nuovamente per formare quelle terziarie (figura 1.2(b)), anche se con velocità più basse. A questo punto le ammine terziarie possono continuare a reagire con un nuovo gruppo epossidico, formando una specie intermedia ionica che si legherà ad un altro gruppo formando così una rete tridimensionale, figura 1.2(c) [1]. Il processo di polimerizzazione, la temperatura e la quantità di ammina possono avere un enorme effetto sulla struttura della rete e quindi sulle prestazioni della resina indurita [2].



**Figura 1.2** Meccanismo di reazione di polimerizzazione tra un epossido e l'agente di indurimento, in questo caso amminico, diviso in tre diversi step: step 1 (a), step 2 (b), step 3 (c) [3].

La polimerizzazione effettuata ad alta temperatura porta a una rete tridimensionale dovuta alle reazioni riportate in figura 1.2(c), mentre la polimerizzazione a bassa temperatura promuove una struttura monodimensionale dovuta alla reazione riportata in figura 1.2(a). Inoltre, un aumento ulteriore della temperatura del processo di polimerizzazione aumenta la velocità di reazione con il rischio però di reazioni fortemente esotermiche, che possono risultare nella degradazione termica del materiale durante l'indurimento [2]. Per quanto riguarda invece le concentrazioni dei due reagenti, generalmente viene utilizzato un rapporto 1:1 (stechiometrico) fra gruppi epossidici nella resina ed idrogeni amminici nell'indurente, ma in alcuni casi un rapporto non stechiometrico fornisce proprietà migliori per particolari applicazioni [1].

Poiché le prestazioni del rivestimento sono direttamente correlate alla sua struttura, le condizioni di indurimento adottate e la quantità di agente indurente utilizzato sono fattori che vanno studiati approfonditamente per ottenere le proprietà desiderate [2].

### 1.1.2 Proprietà delle resine epossidiche

Le resine epossidiche, come detto in precedenza, sono una classe di materiali molto importanti e sfruttati grazie alle loro buone proprietà meccaniche, termiche e chimiche. Queste proprietà possono essere riassunte in:

- Elevata rigidità e resistenza
- Basso ritiro all'indurimento
- Eccellente resistenza chimica

- Eccezionale lavorabilità
- Buone proprietà di isolamento elettrico
- Forte adesione/affinità a materiali eterogenei
- Effetto barriera

Ci sono molti fattori che influiscono su queste proprietà. La maggior parte sono relativi direttamente al processo di preparazione del materiale come la corretta dispersione, la temperatura di indurimento, la quantità di solvente e l'inserimento all'interno della matrice di una seconda fase miscibile o di un antiplastificante. Ma ci sono anche fattori che influenzano il rivestimento dopo la deposizione, ad esempio le interazioni acqua/rivestimento [4]. Anche il livello di agente indurente utilizzato influisce sulle prestazioni del rivestimento e sul suo cedimento. I polimeri con un basso o alto livello di agente indurente sono più soggetti al deterioramento a causa della bassa resistenza elettrica mostrata da questi film. All'opposto, più il rivestimento è vicino alla composizione stechiometrica, migliori sono le sue prestazioni [4].

In particolare, il solvente all'interno della matrice viene usato per rendere la resina da applicare meno viscosa e migliorare quindi, ad esempio, la deposizione di rivestimenti in forma di film; questo però ha un effetto sul comportamento di polimerizzazione e sulle proprietà del rivestimento. Nonostante il vantaggio di una migliore applicabilità, le proprietà termiche e meccaniche potrebbero essere influenzate negativamente dalla presenza di solvente residuo nella resina indurita, come ad esempio la temperatura di transizione vetrosa e la velocità cinetica di polimerizzazione che vengono leggermente diminuite con l'aggiunta di solvente [5]. All'aumentare del contenuto di solvente la resistenza alla trazione e il modulo di elasticità subiscono un rapido calo, mentre l'allungamento a rottura aumenta notevolmente. Questo suggerisce che con l'aggiunta di solvente si ottenga un materiale più morbido e flessibile: questo effetto sembra essere attribuito all'interazione tra resina epossidica e solvente, creando vuoti nel rivestimento indurito. Anche l'evaporazione del solvente post polimerizzazione può produrre più vuoti sulla superficie e pori in tutta la matrice epossidica che migliorerebbero la mobilità delle catene molecolari più grandi [5]. La quantità crescente di solvente aggiunta nel sistema epossidico ha anche un effetto di diminuzione della  $T_g$  (temperatura di transizione vetrosa). Questa variazione suggerisce che la struttura del reticolo in termini di densità di reticolazione sia effettivamente alterata dalle interazioni tra epossido e solvente durante la polimerizzazione. Infine, la presenza di solvente nella resina epossidica influenza notevolmente le proprietà di adesione di rivestimenti epossidici riducendole notevolmente [5]. Questo effetto potrebbe essere causato dagli effetti combinati sia dei legami idrogeno che delle sollecitazioni interne causate dal ritiro del rivestimento per la creazione di più vuoti o pori nella matrice nel processo di evaporazione del solvente. In sintesi, l'aumento di solvente nella matrice epossidica influisce negativamente sul grado di indurimento, sulla resistenza a trazione, sulla  $T_g$  e sulla forza di adesione; influisce invece positivamente migliorando notevolmente la flessibilità del rivestimento.

Al contrario l'aggiunta di un riempitivo antiplastificante determina in genere un aumento nella rigidità e resistenza, aumentando contemporaneamente la resistenza alla lacerazione, l'energia di frattura e la resistenza all'urto. Oltre a miglioramenti in rigidità, resistenza e tenacità a frattura, l'antiplastificazione si traduce anche in una maggiore densità e riduzione della temperatura di transizione vetrosa, e dell'allungamento massimo [6]. Questo effetto avviene perché le molecole antiplastificanti riducono il volume non occupato della rete, e ciò

si traduce in una maggiore possibilità che si verifichino interazioni intermolecolari, aumentando anche la densità del reticolo. Il fenomeno dell'antiplasticizzazione può anche essere causato da cambiamenti interni al reticolo, definiti "antiplasticizzazione interna". Questi cambiamenti possono essere introdotti modificando il rapporto tra resina epossidica e indurente. L'antiplasticizzazione interna provoca una riduzione del volume libero e un aumento dell'energia coesiva che produce cambiamenti di proprietà simili a quelli osservati da filler antiplastificanti [6]. Una prima differenza notata tra l'antiplasticizzazione causata dall'aggiunta di filler e quella interna è nella deformazione al cedimento. Nel primo caso, gli agenti antiplastificanti occupano il volume libero ed aumentano la resistenza alla plasticità del reticolo. Al contrario, nel secondo caso, l'antiplasticizzazione interna porta a variazioni nette nel reticolo [6].

### *1.1.3 Applicazioni di resine epossidiche*

Per tutte queste proprietà le resine epossidiche vengono sfruttate in molti ambiti del settore industriale come polimeri termoindurenti. In particolare, queste resine vengono ampiamente utilizzate come base per rivestimenti, per la buona proprietà adesiva che offrono. Per l'utilizzo di questi materiali adesivi ci sono vari metodi di rivestimento:

- Spin coating
- Autolivellamento
- Spruzzatura
- Raschiamento
- Immersione

I diversi metodi di rivestimento vengono scelti in base alle diverse situazioni [7]. Nello spin-coating una quantità in eccesso del polimero viene depositata sul substrato, successivamente messo in rapida rotazione al fine di spargere il fluido per effetto della forza centrifuga. La rotazione viene fermata non appena si raggiunge lo spessore desiderato. Questa tecnica è ampiamente utilizzata per la fabbricazione altamente riproducibile di rivestimenti in film sottili su ampie aree con un'elevata uniformità strutturale [8]. Il metodo per immersione porta alla formazione di una struttura a sandwich più sottile ma più stabile. L'autolivellamento è un metodo di rivestimento più comune e semplice con alcuni vantaggi, tra cui il funzionamento flessibile e una vasta gamma di applicazioni, e può essere adattato ad un'ampia varietà di rivestimenti. Con lo sviluppo della scienza e della tecnologia, il metodo della spruzzatura elettrostatica per i coatings epossidici ha attirato grande attenzione in tutto il mondo a causa dei suoi vantaggi unici nel risparmio di risorse ed energia, basso inquinamento e alta efficienza di produzione [7]. La spruzzatura elettrostatica è una tecnologia di rivestimento molto ecologica in questo campo e può realizzare una produzione continua e un'alta efficienza di rivestimento. Il generatore elettrostatico ad alta tensione genera una forza, successivamente il rivestimento in polvere entra nella pistola a spruzzo elettrostatica sotto l'azione di aria compressa purificata, diventando polvere carica che aderisce alla superficie del substrato metallico mediante la forza elettrostatica. Rispetto al rivestimento in resina epossidica liquida, quello solido non ha bisogno dell'uso di solvente, riducendo così il costo del trasporto e dello stoccaggio del rivestimento, riduce il tempo di riscaldamento e di indurimento e ha una maggiore efficienza di produzione. Inoltre, il rivestimento applicato con questa tecnica presenta una resistenza alla corrosione migliore [7]. Lo spin coating e il metodo ad immersione sono ampiamente utilizzati nei laboratori, l'autolivellamento è adatto



per il rivestimento di piccole aree, mentre la spruzzatura e raschiatura sono più adatti per applicazioni ingegneristiche su grandi aree [7].

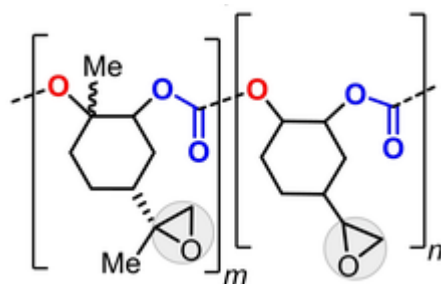
L'uso di resina epossidica non si limita però alle sole applicazioni di adesivi, malte e rivestimenti industriali, ma serve una gamma più ampia di settori: la resina epossidica può essere trovata negli utensili industriali, nei sistemi elettrici e nei settori marino e aerospaziale. Nelle applicazioni di utensili industriali, la resina epossidica viene utilizzata per produrre stampi, modelli, fusioni e dispositivi per sostituire le tradizionali versioni in metallo e legno degli stessi [9]. La resina può anche essere utilizzata per sostituire le resine poliestere e le resine viniliche nelle parti rinforzate con fibre, sebbene siano leggermente più costose. Poiché le resine epossidiche sono buoni isolanti, sono anche comunemente utilizzate in circuiti integrati, transistor e circuiti ibridi per proteggere i componenti elettrici da sporco esterno, polvere e umidità. Nelle grandi applicazioni di circuiti stampati, la resina epossidica viene utilizzata per legare insieme vari componenti e persino per comprendere parte della maschera di saldatura [9]. La resina epossidica può servire come un rivestimento estetico trasparente, ma grazie ad additivi può essere facilmente trasformata per assomigliare al granito trattato e assumere una varietà di altri aspetti: questo riduce il costo di materiali come la pietra, fornendo al contempo alla superficie trattata i vantaggi e la forza di un rivestimento epossidico tradizionale, soprattutto in campo edilizio [9].

#### *1.1.4 Resine epossidiche biobased*

Come visto, i polimeri termoindurenti epossidici derivati dal petrolio hanno innumerevoli applicazioni nei campi industriali; tuttavia, a causa della loro origine questi materiali pongono problemi relativi a scarsità di risorse, non biodegradabilità e tossicità, che possono essere parzialmente ridotti utilizzando risorse naturali. Le resine epossidiche commerciali sono principalmente a base di diglicidil etere di bisfenolo A (DGEBA) composto da bisfenolo A (BPA) ed epichelidrina. Il BPA è una sostanza petrolchimica che può causare inquinamento ambientale e gravi danni alla salute umana agendo come perturbatore endocrino. Queste complicazioni limitano l'uso di resine epossidiche a base di BPA e incoraggiano la ricerca a sviluppare alternative sostenibili. Molte aziende stanno cercando di sviluppare polimeri che siano più sostenibili di quelli attualmente utilizzati. La sostituzione delle materie prime a base di petrolio con materie prime di origine biologica è considerata cruciale in questo contesto, aprendo la strada a plastiche e materiali di consumo più ecologici. Diversi rapporti sostengono l'uso di polimeri a bassa impronta di carbonio per passare a una produzione e a un mercato della plastica più sostenibili. La maggior parte degli esempi si è concentrata sull'utilizzo di oli vegetali e di carboidrati [10]. In molti di questi casi, le resine epossidiche alternative offrono prestazioni termiche e meccaniche inferiori a causa della presenza di lunghe catene alchiliche nel polimero indurito. Inoltre, la bassa reattività dei gruppi epossidici che sono solitamente in catena può influenzare le proprietà finali della resina, a causa della presenza di gruppi funzionali non reagiti. Inoltre, un enorme svantaggio di queste resine è che tipicamente sono ottenute attraverso complessi processi di sintesi e purificazione che inevitabilmente influiscono sulla competitività finanziaria. Nonostante ciò, sono emersi alcuni risultati promettenti per applicazioni come adesivi e rivestimenti.

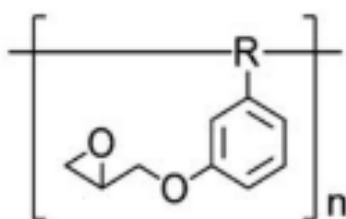
Un esempio è lo studio di materiali derivati dal limonene che potrebbero costituire un punto di partenza adeguato allo sviluppo di polimeri avanzati, essendo il limonene relativamente economico, accessibile e post-modificabile. In combinazione con la conversione catalitica

dell'ossido di limonene (LO) e della CO<sub>2</sub> è stata ad esempio studiata una nuova architettura polimerica di policarbonato (PC), combinando due monomeri epossidici funzionali (LO e ossido di vinilcicloesene, VCHO). L'ossidazione post-sintetica ha portato in modo diretto a un PC con due diversi gruppi epossidici (abbreviato in PCO), di cui la struttura è mostrata nella figura 1.3, che sono stati successivamente utilizzati nello sviluppo di termoindurenti [10]. Le buone proprietà filmogene del nuovo termoindurente biobased a temperatura ambiente, combinate con le eccellenti proprietà termiche, hanno permesso di esplorarlo in applicazioni adesive a base di solventi. La forza adesiva e un minor grado di fragilità si aggiungono alle relative proprietà meccaniche, rispetto alle classiche formulazioni a base di bis-fenolo A diglicidil etere (DGEBA). Inoltre, hanno dimostrato di aderire a una vasta gamma di substrati con architetture sia piatte e sia complesse [10]. La (parziale) sostituzione del DGEBA derivato dai combustibili fossili con il PCO di origine biologica è importante nel contesto dello sviluppo di applicazioni polimeriche per materiali adesivi e di rivestimento con una minore impronta di carbonio. Ovviamente un equilibrio tra le proprietà chimiche e la scalabilità per le resine epossidiche biobased rimangono aspetti chiave per lo sfruttamento commerciale [10].



**Figura 1.3** Struttura del policarbonato dopo l'ossidazione (PCO).

Un altro esempio per la preparazione di resine biobased è l'utilizzo del liquido del guscio dell'anacardo (CNSL), una risorsa rinnovabile. Tuttavia, la maggior parte delle resine commerciali a base di CNSL sono prodotte utilizzando formaldeide, pericolosa per la salute umana. In molti studi quindi si è cercato di sviluppare resine epossidiche biocompatibili a base di CNSL senza l'impiego di catalizzatori e formaldeide in alternativa ai rivestimenti commerciali generici [11]. Un rivestimento epossidico è stato ottenuto dalla reazione tra composti amminici e il prepolimero cardanolo epossidato (ECP), mostrato in figura 1.4, sintetizzato mediante polimerizzazione termica. Questi studi hanno mostrato che il rivestimento ECP è risultato gommoso a temperatura ambiente grazie alle catene laterali flessibili del cardanolo; inoltre, ha mostrato una buona stabilità chimica. Grazie alle sue proprietà, migliorate rispetto ai rivestimenti commerciali di anacardi, questo rivestimento biobased ha un grande potenziale per l'uso in applicazioni industriali [11].



**Figura 1.4** Struttura del prepolimero epossidico cardanolo (ECP).

Altri termoindurenti biobased sono ottenuti anche a partire dall'acido tannico (TA). Essendo estratto da tannini, che sono abbondanti in natura, il TA ha sollecitato un'ampia attenzione come materia prima rinnovabile. Inoltre, la presenza di alta funzionalità e di anelli aromatici conferisce al TA una struttura iper-ramificata con notevole rigidità. I legami esteri presenti nella struttura sono facilmente idrolizzabili e offrono flessibilità alla molecola [12]. Il TA e l'uso di un indurente biobased a base di acidi grassi hanno fornito sostenibilità al termoindurente epossidico prodotto con questi materiali, rendendolo biodegradabile. L'alta resistenza meccanica e il buon comportamento termico suggeriscono un grande potenziale per diverse applicazioni strutturali [12]. L'eccellente trasparenza e il buon carattere adesivo hanno ulteriormente ampliato la sua applicabilità ai dispositivi ottici ecologici e ai materiali di rivestimento. Così, l'epossidico preparato può essere impiegato come materiale ad alte prestazioni in vari campi dell'ingegneria [12].

La frazione biobased della resina, tuttavia, si limita spesso alla componente prepolimerica epossidica, mentre la sostenibilità dell'indurente è per lo più trascurata quando si cercano prestazioni elevate. In alcuni studi viene quindi affrontata la produzione di formulazioni di resina epossidica utilizzando l'adenina come cross-linker biobased per precursori epossidici parzialmente biobased. Questa molecola ha guadagnato molta attenzione grazie alla sua spiccata bioattività e all'esclusiva biocompatibilità. Diversi studi hanno anche dimostrato che l'adenina può essere facilmente ottenuta su scala industriale mediante processi di fermentazione. L'adenina mostra un potenziale in termini di progettazione di termoindurenti ad alte prestazioni, con un'alta Tg mirata da utilizzare in applicazioni ad alta temperatura (HT) [13]. I risultati attuali aprono quindi la strada all'applicazione dell'adenina come sistema indurente per la produzione di compositi.

Le alte prestazioni meccaniche, la buona termostabilità e la biodegradabilità così come l'eccellente natura adesiva di queste resine epossidiche biobased possono aumentarne la richiesta per la progettazione di rivestimenti, adesivi, vernici e altri materiali di ingegneria a base biologica.

## *1.2 I rinforzi cellulosici*

### *1.2.1 La cellulosa*

La cellulosa  $(C_6H_{10}O_5)_n$  è uno dei biomateriali più abbondanti sulla terra. È generalmente sintetizzata dalle piante, ma è prodotta anche da alcuni batteri. Come l'amido, la cellulosa è un omopolimero di glucosio, ma a differenza dell'amido, i monomeri di glucosio sono uniti da legami  $\beta$ -1,4 [14]. La cellulosa, un polisaccaride tenace, fibroso e insolubile in acqua, svolge un ruolo fondamentale nel mantenere stabile la struttura delle pareti cellulari delle piante. Le catene di cellulosa sono disposte in microfibrille o fasci di polisaccaridi disposti in fibrille (fasci di microfibrille), che a loro volta costituiscono la parete cellulare della pianta. Questa disposizione non solo favorisce la stabilità delle strutture vegetali, ma suggerisce anche che la cellulosa è un biomateriale con un'elevata resistenza e altre proprietà meccaniche superiori [14]. Esistono varie procedure di estrazione della cellulosa sviluppate utilizzando diversi processi come l'ossidazione, l'eterificazione e l'esterificazione che convertono le cellulose preparate in derivati della cellulosa [15].

Il fatto che la cellulosa sia abbondante, adattabile, sostenibile e poco costosa ha suscitato l'interesse dei ricercatori che hanno condotto numerosi studi su come i materiali cellulosici possano essere utilizzati per fabbricare elettrodi che offrano un'elevata densità di energia e potenza, collettori di corrente leggeri e separatori funzionali [16]. In particolare, gli studi si sono concentrati sulla cellulosa I e la cellulosa II, i polimorfi più comuni della cellulosa. L'elevata reattività superficiale della cellulosa I la rende una scelta adatta per la sintesi di elettrodi compositi a base di cellulosa. La cellulosa II, tuttavia, è più adatta a fungere da materiale separatore grazie alla sua struttura porosa interconnessa, alla superiore stabilità termica e all'eccezionale resistenza meccanica. I legami a idrogeno giocano un ruolo fondamentale nel determinare le proprietà della cellulosa attraverso i molteplici sistemi che questi legami creano. Infatti, a causa di questi forti legami, le strutture della cellulosa non sono facilmente solubili in molti solventi. Inoltre, questi legami sono responsabili della stabilità, della reattività e della cristallinità delle strutture [16]. La cellulosa ha quindi attirato una notevole attenzione grazie alle sue diverse caratteristiche e a lungo termine i separatori di cellulosa potrebbero contribuire a ridurre il rapido esaurimento delle risorse fossili e l'inquinamento ambientale causato dalle plastiche derivate dal petrolio [16].

Essendo poi un polimero non tossico, biodegradabile e con un'elevata resistenza alla trazione e alla compressione, la cellulosa trova largo impiego anche in altri campi come le nanotecnologie, i cosmetici, l'industria tessile e della carta. La cellulosa microcristallina, in particolare, è un importante eccipiente grazie alle sue proprietà leganti e di compattazione, caratterizzate dalla plasticità e dalla coesione quando è bagnata. Infine, l'elevata disponibilità della cellulosa batterica, la sua natura insapore e inodore le consentono di trovare numerose applicazioni industriali. Tuttavia, alcuni degli usi più importanti della cellulosa sono la produzione di biocarburanti, l'industria alimentare e l'industria farmaceutica [15].

Il drastico aumento della popolazione mondiale, unito all'incremento esponenziale dei progressi tecnologici e delle esigenze delle persone, sta portando a un rapido esaurimento dei combustibili fossili. Una di queste alternative è il biocarburante derivato dalla cellulosa. I vantaggi dell'uso dei biocarburanti sono numerosi, primo fra tutti l'economicità. Inoltre, si registra una significativa riduzione delle emissioni di carbonio [15]. La materia prima utilizzata per i biocarburanti è semplicemente un substrato contenente cellulosa. Poiché la cellulosa è ampiamente disponibile, il costo è notevolmente inferiore. L'etanolo ottenuto dalla cellulosa viene utilizzato come substrato alternativo nella produzione di biocarburante. È considerato una fonte superiore grazie alla sua elevata efficienza energetica e al suo basso costo rispetto ad altre fonti [15].

La cellulosa ha numerose applicazioni nel campo della farmaceutica, della biomedicina e della tecnologia alimentare. Modificando la struttura della cellulosa con altri gruppi chimici si ottengono strutture che hanno una migliore biocompatibilità, flessibilità, stabilità ed effetti emulsionanti. Inoltre, essendo indigeribile per l'uomo, la cellulosa tende ad avere un valore calorico nullo e può quindi essere aggiunta agli alimenti per diversi scopi [15].

Diversi prodotti farmaceutici presentano alcune problematiche come il costo elevato, la difficoltà di approvvigionamento del materiale, le complicate fasi di lavorazione. Questi problemi possono essere risolti con l'uso della cellulosa. Le applicazioni evidenziate di seguito potrebbero avere un utilizzo commerciale, con le opportune tecniche di ottimizzazione e le nuove modifiche alle varie fasi di produzione e lavorazione del materiale cellulosico [15].

- Cellulosa nel rivestimento di forme di dosaggio solide e miglioratori di comprimibilità
- La cellulosa nella somministrazione di farmaci
- Cellulosa nello scaffolding (uso di materiali ingegnerizzati per provocare interazioni cellulari desiderabili e contribuire alla formazione di nuovi tessuti funzionali per scopi medici, fornendo il microambiente necessario alle cellule per proliferare, migrare e differenziarsi)
- Cellulosa negli impianti biomedici

Una migliore informazione sui numerosi livelli strutturali a cui partecipa la cellulosa ci permetterà di comprendere meglio la pratica di questo eccezionale e metastabile assemblaggio molecolare prodotto dalle vie metaboliche delle piante [15].

### *1.2.2 La nanocellulosa*

I materiali cellulosici con una dimensione di circa 100 nm sono indicati in generale come nanocellulosa. Le nanocellulose combinano importanti proprietà della cellulosa con caratteristiche specifiche dei materiali su scala nanometrica [17]. Negli ultimi due decenni la nanocellulosa è emersa come un materiale di spicco. Questo nanomateriale presenta caratteristiche utili come l'elevato rapporto superficie/volume, l'alto modulo di Young e l'elevata resistenza alla trazione, il basso coefficiente di espansione termica, la capacità di formare legami idrogeno, la biocompatibilità, l'ecocompatibilità, la rinnovabilità e la mancanza di tossicità [18].

In generale, la nanocellulosa può essere classificata in materiali nanostrutturati e nanofibre. La prima categoria comprende la cellulosa microcristallina e le microfibrille di cellulosa, mentre la seconda comprende i nanocristalli di cellulosa (CNC), le nanofibrille di cellulosa (CNF) e la cellulosa batterica (BNC). La produzione di cellulosa nanofibrillata da biomassa lignocellulosica avviene più comunemente attraverso una serie di trattamenti chimici, meccanici ed enzimatici, o una loro combinazione. D'altra parte, la nanocellulosa batterica, nota anche come nanocellulosa microbica, è considerata un nanomateriale naturale promettente ed economico per usi biomedici. Questo tipo di nanocellulosa è tipicamente prodotto da batteri, ma la sua sintesi è estremamente costosa a causa degli elevati costi dei mezzi di sintesi [18]. La nanocellulosa amorfa (ANC) è un'altra classe di nanocellulosa con proprietà migliorate come l'elevata accessibilità, il miglior assorbimento e la quantità di gruppi funzionali più elevata; può essere utilizzata principalmente come agente addensante in sistemi acquosi e come vettore di sostanze bioattive. I nanofilati di cellulosa (CNY), una delle nanocellulose meno studiate trova applicazione come medicazione di ferite. Più recentemente, sono stati preparati nanoplatelets di cellulosa (CNP) mediante ossidazione in condizioni blande [18]. Le eccezionali proprietà delle nanofibre di cellulosa, come la scala nanometrica, la non tossicità, l'elevata area superficiale specifica, la facilità di lavorazione, l'elevato rapporto d'aspetto e la rigidità, le interessanti caratteristiche meccaniche e la buona stabilità termica, hanno creato nuove opportunità per lo sviluppo di nuovi tipi di sistemi a base di nanocellulosa. Inoltre, molte strutture di nanocellulosa, che possono essere preparate da varie fonti cellulosiche sulla base di diverse metodologie di produzione, hanno permesso lo sviluppo di diversi tipi di applicazioni [18].

Infatti, la produzione industriale di nanomateriali di cellulosa sta aumentando rapidamente, con diverse aziende che già ne producono diverse tonnellate al giorno, intensificando la ricerca di prodotti validi in molti settori [19].

- Compositi: probabilmente l'applicazione principale. Le forti interazioni tra le nanoparticelle di cellulosa attraverso il legame a idrogeno sono utili per raggiungere il massimo effetto di rinforzo meccanico. Inoltre, è possibile ottenere film polimerici molto sottili con buone proprietà meccaniche e funzionalità. Il problema principale delle nanoparticelle è la loro dispersione omogenea in un mezzo continuo associata alla natura polare della cellulosa che tende a portare all'aggregazione, soprattutto se si considera un mezzo disperdente apolare [19].
- Carta e cartone: dovrebbero migliorare la forza di legame tra le fibre e quindi indurre un forte effetto di rinforzo meccanico su questi materiali. Oltre a migliorare la resistenza alla trazione, la resistenza allo scoppio, la densità, la scorrevolezza e a limitare la permeabilità all'aria dei prodotti di carta e cartone, le nanoparticelle migliorano anche la capacità di trattenere le cariche e di adsorbire i coloranti. Tuttavia, uno degli svantaggi di tutte le nanocarte di CNF è la loro relativa fragilità e la bassa resistenza allo strappo. Un altro problema importante è la viscosità che ne limita l'uso nei processi di rivestimento ad alta velocità [19].
- Rivestimenti: la durata delle pitture e delle vernici a base d'acqua può essere migliorata con l'aggiunta di nanomateriali di cellulosa. Le proprietà stabilizzanti, addensanti e iridescenti dei nanomateriali di cellulosa possono anche promuovere applicazioni in questo campo [19].
- Imballaggio: i nanomateriali di cellulosa possono essere utilizzati negli imballaggi in fibra, plastica, materiali complessi o schiuma per migliorare le proprietà meccaniche, le proprietà di barriera e la capacità di agire come legante. Tuttavia, i film idrofili sono una scarsa barriera in condizioni di umidità. Un settore in crescita è quello degli imballaggi per alimenti e bevande, dove i nanomateriali di cellulosa possono essere utilizzati per prevenire il deterioramento dei contenuti alimentari, bloccare l'ingresso dell'ossigeno nei contenuti alimentari, sostituire l'uso di schiume a base di polistirene, prolungare la durata di conservazione degli alimenti e migliorarne la qualità, in quanto possono fungere da vettori di alcune sostanze attive, come antiossidanti e antimicrobici [19].
- Industria alimentare: l'elevata viscosità a basse concentrazioni di nanoparticelle rende i nanomateriali di cellulosa molto interessanti come sostituto dei grassi a basso contenuto calorico per gli additivi a base di carboidrati, utilizzati come gelificanti, aromatizzanti o stabilizzatori di sospensioni in un'ampia varietà di prodotti alimentari [19].
- Adesivi: l'uso di nanomateriali di cellulosa migliora significativamente le prestazioni di adesione e la stabilità in condizioni di bagnato e asciutto. Si prevede che migliori la durezza e il modulo dell'adesivo, ma anche il suo comportamento a scorrimento [19].
- Inchiostri e stampa: l'applicazione di un rivestimento in CNF plastificato su tessuti di cotone riduce la penetrazione del pigmento nella massa del tessuto e aumenta la densità del pigmento sulla superficie del tessuto, migliorando la qualità di stampa o riducendo la quantità di inchiostro necessaria [19].
- Costruzione: i film di nanomateriali di cellulosa possono sostituire il vetro o la plastica per schermi e finestre, oppure possono essere utilizzati come strato aggiuntivo per promuovere le proprietà di barriera ai raggi UV o IR. Le proprietà meccaniche e le caratteristiche di frattura del calcestruzzo possono essere migliorate con i nanomateriali di cellulosa, arrestando le microfessure formatesi durante l'idratazione e impedendone l'ulteriore crescita [19].
- Elettronica: le pellicole di nanomateriali di cellulosa possono essere utilizzate al posto della plastica o del vetro per pannelli di visualizzazione flessibili e dispositivi elettronici [19].

- Energia: film flessibili a base di nanomateriali di cellulosa sono stati testati per applicazioni di accumulo di energia in sostituzione dei separatori solitamente rigidi e spessi [19].
- Sensori: le piattaforme basate sui nanomateriali di cellulosa potrebbero essere considerate una tecnologia emergente per fabbricare dispositivi analitici ottici/elettrici efficienti, semplici, economici e monouso per diverse applicazioni di (bio)rilevamento [19].
- Detergenti/Emulsioni: i processi di preparazione sono semplici e facili da gestire perché sono condotti in soluzioni acquose, dove i nanomateriali di cellulosa sono ben dispersi e non richiedono un processo di scambio di solventi che richiede molto tempo. Pertanto, la fabbricazione di materiali basati su emulsioni Pickering (emulsione stabilizzata da particelle solide che si adsorbono all'interfaccia tra la fase acquosa e quella oleosa), stabilizzate con nanomateriali di cellulosa, apre la strada a nuovi materiali biobased con un processo facile e scalabile [19].
- Filtrazione: i nanomateriali di cellulosa possono essere utilizzati come adsorbente e come membrana per la rimozione di contaminanti. La loro nanostruttura potrebbe essere utilizzata per produrre filtri in grado di purificare tutti i tipi di liquidi [19].
- Biomedico: la creazione di proprietà controllate e di tecniche di produzione affidabili e riproducibili per i nanomateriali di cellulosa biocompatibili (non solo per la BC), sarà essenziale e vantaggiosa per aprire la strada a una maggiore accettazione dei nanomateriali di cellulosa come materiale disponibile in commercio nelle applicazioni biomediche [19].
- Cosmetici: in quanto materiale organico e sostenibile, il nanomateriale di cellulosa è un prezioso ingrediente cosmetico che fornisce una texture che migliora la sensazione del prodotto nelle applicazioni per il viso e per il corpo. Inoltre, disperdono altri ingredienti efficaci dei cosmetici perché hanno un'elevata stabilità di dispersione in acqua e trattengono più a lungo i contenuti efficaci grazie al loro potere di ritenzione idrica [19].
- Igiene: i nanomateriali di cellulosa possono essere trasformati in schiume e aerogel estremamente porosi e in grado di immagazzinare grandi quantità di acqua. Possono essere utilizzati da soli o in combinazione con polimeri superassorbenti per medicazioni, pannolini e assorbenti igienici [19].
- Recupero del petrolio: l'estrazione di idrocarburi da formazioni rocciose porose o fratturate è un'applicazione potenzialmente interessante su larga scala dei nanomateriali di cellulosa. Sono stati proposti per l'uso in applicazioni di recupero del petrolio come fluido di perforazione e agente di allagamento [19].
- Difesa: i nanomateriali di cellulosa possono formare tappeti molto densi e resistenti. Il suo rapporto forza-peso, otto volte superiore a quello dell'acciaio inossidabile, lo rende perfetto per la produzione di armature e giubbotti antiproiettile solidi e leggeri [19].

Tuttavia, l'isolamento dei nanomateriali di cellulosa rimane costoso e comporta processi che consumano energia. Le sfide sono principalmente legate alla produzione su scala più ampia a prezzi accessibili e a percorsi di modifica della superficie efficaci dal punto di vista dei costi.

### *1.2.3 Compositi da resine epossidiche biobased e rinforzi cellulosici*

I compositi polimerici fibrorinforzati, ottenuti dalla combinazione di materie plastiche con fibre di vetro o di carbonio di rinforzo, sono leggeri, forti, rigidi e resistenti alla corrosione. Di conseguenza, i compositi polimerici (PC) sono sempre più utilizzati in diversi settori dell'ingegneria, come quello automobilistico, aerospaziale, edile e della produzione di

attrezzature sportive [20]. Però, oltre al loro costo significativo, sono materiali completamente basati su fonti fossili e, in particolare, quando le fibre di carbonio (CF) sono utilizzate come rinforzo, la lavorazione è estremamente dispendiosa dal punto di vista energetico. Inoltre, il loro smaltimento a fine vita pone un problema serio, poiché la struttura del composito, che si basa su un contatto intimo di fasi diverse, è praticamente impossibile da invertire facilmente. Di conseguenza, negli ultimi anni si è assistito a un interesse sempre più rinnovato per i materiali compositi sostenibili, sicuri per l'ambiente e con prestazioni elevate [13].

In questo contesto, le resine biobased sono oggi un prodotto sviluppato e in espansione a livello commerciale. L'approccio però più semplice alla sostenibilità nei compositi fibrorinforzati è il passaggio alle fibre naturali. I vantaggi dei PC in fibra naturale rispetto ai PC tradizionali sono la convenienza economica, la riduzione dell'usura degli utensili durante le operazioni di lavorazione, il maggiore recupero di energia, la riduzione dell'irritazione cutanea e respiratoria e la biodegradabilità [20]. In particolare, le nanofibre di cellulosa (CNF) sono una classe di fibre naturali che hanno mostrato notevoli proprietà meccaniche. I recenti progressi nelle tecnologie chimiche e meccaniche hanno poi anche ridotto drasticamente i requisiti energetici per la produzione di nanofibre di cellulosa [20]. Tuttavia, l'attuale gamma di compositi polimerici a base di fibre naturali presenta l'inconveniente di proprietà di resistenza e fatica inferiori rispetto ai compositi polimerici a base di fibre di carbonio o di vetro. Alcuni studi hanno quindi valutato l'uso delle nanofibre di cellulosa (CNF) scalandole come rinforzi in compositi polimerici di origine biologica. L'indagine condotta rivela la necessità di migliorare il comportamento alla frattura introducendo meccanismi di resistenza alle cricche. I test di rigonfiamento hanno poi rivelato un significativo rigonfiamento dei film di CNF in acqua e resine epossidiche. Il controllo del volume e della porosità delle fibre può portare a grandi miglioramenti nella resistenza, nella rigidità e nel comportamento alla frattura. Ciò richiederà cambiamenti nel processo di lavorazione per aumentare la pressione di consolidamento e la diffusione dei volatili durante il processo di indurimento [20].

Per quanto riguarda invece l'aggiunta di CNF per migliorare le proprietà meccaniche delle resine epossidiche biobased, essa è stata molto limitata. L'obiettivo è quindi quello di incorporare CNF in una resina epossidica biobased commerciale, per studiare la morfologia e le proprietà fisiche del materiale composito finale in termini di proprietà meccaniche, termiche e di barriera [21]. Il modulo medio di trazione è aumentato, la resistenza alla trazione è aumentata e la deformazione è aumentata, con un aumento complessivo del modulo di tenacità di 184 volte per i compositi rispetto all'eossidico puro. L'aggiunta di fibrille ha anche diminuito la permeabilità al vapore acqueo dell'eossidico puro, aumentando l'efficienza della barriera al vapore acqueo dei compositi risultanti di oltre il cinquanta per cento. Tutti questi risultati indicano un'efficace interazione tra le CNF e l'eossidico. Inoltre, l'aggiunta di una quantità sostanziale di fibrille di cellulosa (23% in peso) nei compositi ottenuti non ha influito sull'elevata stabilità termica della matrice epossidica. L'uso di eossidici biobased e l'aggiunta di CNF ne evidenziano anche l'idoneità ambientale [21].

I materiali sostenibili a base di polimeri possono essere convenientemente preparati attraverso la polimerizzazione fotoindotta di monomeri biobased. La polimerizzazione fotoindotta è ampiamente riconosciuta come una tecnologia verde, grazie ai suoi bassi requisiti energetici, agli alti tassi di reazione a temperatura ambiente, all'assenza di solventi e alle basse emissioni di COV [22]. Tuttavia, i polimeri biobased fotopolimerizzati hanno spesso basse proprietà



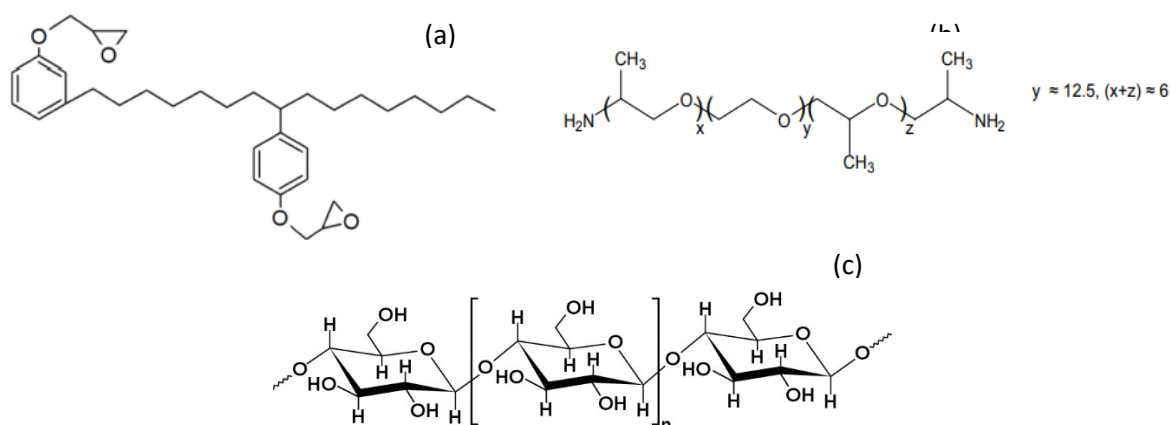
termomeccaniche, adatte solo ad applicazioni non strutturali come rivestimenti o adesivi, e sono per lo più utilizzati in combinazione con co-monomeri o rinforzi a base fossile. L'aggiunta di cariche naturali, come la cellulosa microfibrillata, ai monomeri fotoreticolabili biobased è quindi particolarmente interessante per preparare compositi completamente biobased [22]. I derivati epossidati del cardanolo, come ad esempio l'acrilato di cardanile, sono stati polimerizzati attraverso reazioni di polimerizzazione cationica fotoindotta per la produzione di materiali reticolati. In particolare, sono stati studiati film compositi reticolati mediante fotopolimerizzazione di metacrilato di cardanolo rinforzato con cellulosa microfibrillata. I film ottenuti erano trasparenti, gommosi, flessibili e idrorepellenti; caratterizzati da buone proprietà termiche e meccaniche [22].



## 2. MATERIALI E METODI

### 2.1 Materiali

Si è utilizzata una resina epossidica derivata dal cardanolo (NC-514S) con un peso equivalente di gruppo epossidico (EEW), riportato dal certificato di analisi, di 444 g/mol, prodotta da Cardolite Corp. (US); la sua struttura viene raffigurata nella figura 2.1(a). L'agente indurente utilizzato è Jeffamine ED 900, una polietereodiammina alifatica derivata da un polietilenglicole con terminazioni propilene ossido con un peso equivalente degli idrogeni amminici (AHEW) pari a 250 g/mol; viene fornita dalla Merck Life Science S.r.l (Milano) e la sua struttura è raffigurata nella figura 2.1(b). La cellulosa, utilizzata come filler all'interno della matrice di resina, viene utilizzata sotto forma di cellulosa microcristallina in polvere (CM) oppure di microfibrille di cellulosa al 12% in sospensione acquosa (MFC). Le due tipologie di filler celluloso sono fornite dalla Weidmann Fiber Technology (Svizzera). La struttura chimica della cellulosa è raffigurata nella figura 2.1(c).



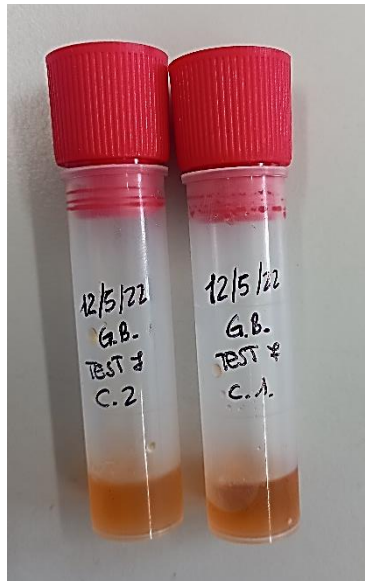
**Figura 2.1** Strutture chimiche dei composti utilizzati: resina epossidica al cardanolo NC-514S (a), Jeffamine ED 900 (b), cellulosa (c).

Infine, per la produzione degli stampi utilizzati per la preparazione dei provini per le analisi meccaniche si è utilizzato della gomma siliconica liquida bicomponente per addizione nota come R Pro 30, prodotta da Reschimica S.R.L. (Italia).

### 2.2 Preparazione dei campioni di resina

Vengono preparate due resine con due diversi rapporti epossido : ammina. Le quantità necessarie di resina e ammina vengono trasferite in un contenitore e mescolate manualmente con una spatola fino al raggiungimento della completa omogeneità. Per le due resine sono stati usati i rapporti molari 1:0,9 e 1:1,3 tra gruppi epossidi e idrogeni amminici (in breve epossido : ammina). Saranno quindi indicate nei grafici con i codici 1:0,9 e 1:1,3. Le miscele vengono conservate nel congelatore a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  per inibire la reazione di indurimento. Per la preparazione dei compositi alle miscele viene aggiunto il 10% in peso di CM oppure il 10% in peso di MFC. In entrambi i casi viene prima pesata la cellulosa che viene posta all'interno di un mortaio sotto cappa e pestata per ridurre gli aggregati. Viene poi introdotta nel mortaio la quantità desiderata di ammina e i due composti vengono miscelati sempre tramite il pestello. Alla fine, il composto ottenuto viene aggiunto alla resina e il tutto viene miscelato

manualmente utilizzando una spatola fino al raggiungimento dell'omogeneità. Le miscele sono poi conservate nel congelatore. Per ogni test di indurimento viene utilizzato un campione di circa 1 g e con spessore di circa 1 cm, contenuto in una provetta cilindrica di plastica chiusa, come in figura 2.2. Questo tipo di campioni verranno indicati successivamente con la lettera S (spessi).



**Figura 2.2** Campioni spessi (S) utilizzati per i test di indurimento.

I provini per le prove meccaniche sono stati preparati in stampi di silicone, a forma di osso di cane oppure a forma di parallelepipedo utilizzando i cicli di indurimento selezionati. Durante l'indurimento si è notata la formazione di bolle di aria. Per rimuovere l'aria intrappolata nelle miscele ed evitare la formazione di bolle queste prima degasate in un dessicatore collegato ad una pompa a vuoto per circa 30 min. Le miscele vengono poi versate nello stampo e ancora degasate per circa 15 min nello stesso modo. A questo punto i provini vengono fatti indurire e poi utilizzati.

Infine, per le analisi termogravimetriche e le analisi di calorimetria differenziale a scansione da ogni tipo di provino meccanico indurito viene ricavato un campione di circa 7 mg per la DSC e 14 mg per la TGA.

### *2.3 Studio del processo di reticolazione*

Per lo studio del processo di indurimento i campioni vengono posti all'interno di un forno a muffola, mostrato in figura 2.3. Vengono inizialmente scelti cicli isotermi a tre diverse temperature: 40 °C, 60 °C e 80 °C, per diversi tempi (da 2 h fino a massimo 7 h). L'avanzamento della reazione viene studiato tramite un monitoraggio preliminare attraverso controllo visivo: il campione viene osservato inclinando la provetta per vedere come cambia la viscosità ad ogni controllo, inoltre, viene saggiata la consistenza del composto con una spatola.



**Figura 2.3** Forno a muffola utilizzato per l'indurimento dei campioni.

Una volta identificate le condizioni di tempo e temperatura che permettono l'indurimento del composto vengono studiati i seguenti cicli di temperatura e tempo:

- Ciclo 1: 4 h a 40 °C e 4 h a 80 °C
- Ciclo 2: 15 h a 40 °C e 4 h a 80 °C
- Ciclo 3: 15 h a 40 °C, 4 h a 80 °C e 2 h a 120 °C
- Ciclo 4: 15 h a 40 °C, 2 h a 80 °C, 2 h a 120 °C e 2 h a 130 °C
- Ciclo 5: 15 h a 40 °C, 2 h a 80 °C, 2 h a 120 °C e 2 h a 140 °C
- Ciclo 6: 15 h a 40 °C, 2 h a 80 °C e 2 h a 130 °C
- Ciclo 7: 15 h a 40 °C, 2 h a 120 °C e 2 h a 130 °C
- Ciclo 8: 2 h a 80 °C, 2 h a 120 °C e 2 h a 130 °C

Ogni 2h da ogni campione viene prelevato una quantità minima di composto che viene posizionato sotto forma di film di circa 10  $\mu\text{m}$  di spessore, manualmente tramite una lama di rasoio, su un wafer di silicio. Viene effettuata un'analisi di spettroscopia a infrarosso in trasformata di Fourier (FT-IR) tramite uno spettrometro Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA), in figura 2.4, in modalità trasmissione, nell'intervallo  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , con 32 scansioni e una risoluzione di  $4\text{ cm}^{-1}$ . Questo permette di seguire la variazione di intensità del picco relativo al gruppo epossidico, individuato a circa  $920\text{ cm}^{-1}$ , durante il ciclo di indurimento. Oltre ai campioni spessi sono analizzati campioni sotto forma di film, stesi su un wafer di silicio, che saranno indicati con la lettera F (film). Questo per mantenere costanti le condizioni di spessore del film e verificare la riproducibilità dell'analisi allo spettrometro. Lo stesso procedimento viene effettuato con le miscele contenenti il 10% in peso di cellulosa, omettendo in questo caso il controllo visivo.



**Figura 2.4** Nicolet iS50, spettrometro utilizzato per l'analisi FT-IR.

L'avanzamento della reazione durante i cicli di indurimento è monitorato seguendo la

diminuzione nel tempo dell'assorbanza a  $920\text{ cm}^{-1}$  caratteristica del gruppo epossidico. Tramite la formula 2.1 viene calcolata la conversione  $\alpha$ .

$$\alpha(t) = 1 - \frac{\frac{A_t^{eposs}}{A_t^{rif}}}{\frac{A_0^{eposs}}{A_0^{rif}}} \quad (2.1)$$

Il rapporto ha come numeratore il valore dell'area del picco del gruppo epossidico al tempo  $t$   $A_t^{eposs}$  normalizzato in base all'area, ugualmente misurata al tempo  $t$ , di un picco di riferimento  $A_t^{rif}$  caratteristica di un gruppo funzionale che durante il processo di indurimento non varia, ad esempio il picco degli aromatici o dei gruppi C-H. Invece come denominatore ha il valore dell'area del picco degli epossidi al tempo  $t = 0$  sempre normalizzato rispetto al picco di riferimento al tempo  $t = 0$  ( $A_0^{eposs}/A_0^{rif}$ ).

#### 2.4 Studio delle proprietà meccaniche e termiche

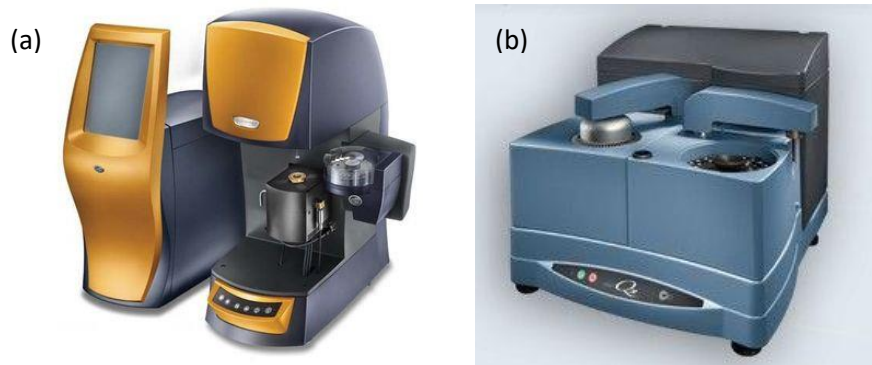
Le prove meccaniche vengono effettuate con uno strumento Instron Series 2710-11x Screw Action Grips (Illinois Tool Work Inc., USA), in figura 2.5, in modalità trazione, utilizzando una cella con carico massimo applicabile 500 N ed una velocità di deformazione di 5 mm/min. Sono state effettuate 5 misure per ciascun tipo di materiale, utilizzando i provini di forma rettangolare, risultati più facilmente estraibili dagli stampi senza essere rovinati rispetto a quelli ad osso di cane. Le dimensioni di ciascun provino (larghezza e spessore) sono state misurate tramite un calibro digitale. Dopo aver messo in posizione il provino nelle morse dello strumento allineandolo verticalmente, si è misurata la sua lunghezza, rappresentata dalla distanza tra le morse. La dimensione media misurata per i provini era di circa 10x40x3 mm. Le prove sono state condotte fino alla rottura dei provini.



**Figura 2.5** Instron, strumento utilizzato per le analisi meccaniche.

Infine, le prove termogravimetriche (TGA) sono state effettuate tramite lo strumento TGA Discovery (TA Instruments, USA), mostrato nella figura 2.6(a). Le prove sono state condotte in atmosfera di azoto da  $50^{\circ}\text{C}$  a  $800^{\circ}\text{C}$  a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . L'analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC), invece, è stata effettuata tramite lo strumento DSC Q20 (TA Instruments, USA), mostrato nella figura 2.6(b). Vengono effettuati tre cicli: un riscaldamento da  $-80.00^{\circ}\text{C}$

a 100.00°C, un raffreddamento da 100.00°C a -80.00°C e un riscaldamento da -80.00 °C a 100.00 °C, con una velocità di riscaldamento/raffreddamento di 10.00 °C/min . La Tg è stata valutata dal primo ciclo di riscaldamento, nel punto di flesso.



**Figura 2.6** TGA Discovery (a) e DSC Q20 (b).





### 3. RISULTATI

In questo capitolo vengono descritti i risultati ottenuti. Lo scopo principale del lavoro sperimentale è di comprendere come le modifiche nella composizione della resina (aumento della quantità di ammina o aggiunta della cellulosa) oppure nel ciclo di indurimento portino a caratteristiche e proprietà nel composto finale anche molto diverse tra loro.

#### 3.1 Reticolazione campioni

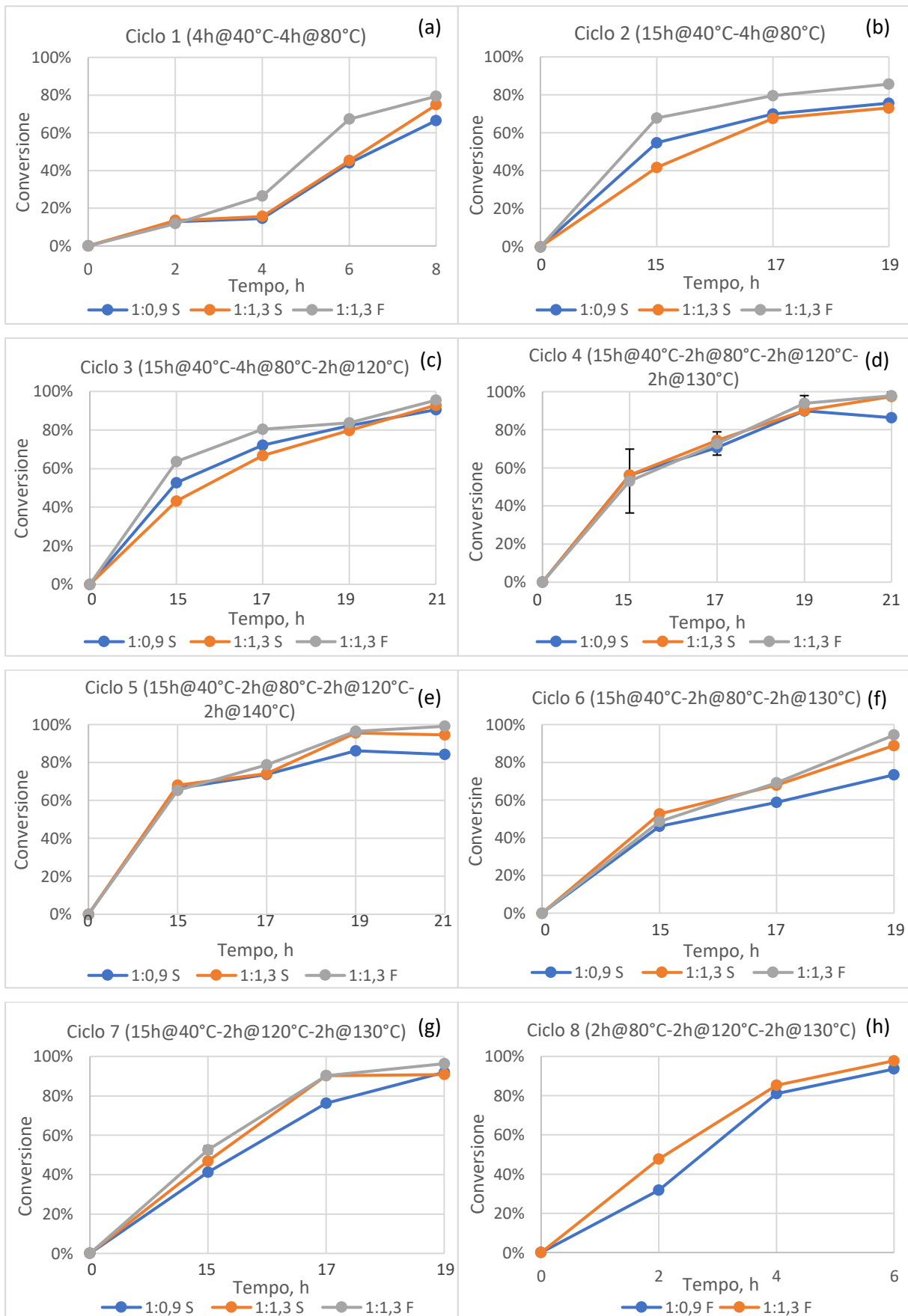
I primi test di indurimento sono stati effettuati a temperatura costante. Ad ogni tempo scelto la quantità di matrice veniva estratta ed analizzata per controllare il grado di indurimento. Per i primi test è stata effettuata una semplice analisi visiva. I risultati possono essere riassunti nella tabella 3.1. La tabella contiene le considerazioni per entrambi i rapporti della miscela: 1:0,9 e 1:1,3.

**Tabella 3.1** Risultati dell'analisi visiva dei campioni 1:0,9 e 1:1,3 spessi durante i cicli di indurimento isotermi.

Ciclo	Tempo di analisi					
	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h
40 °C	Non indurito	Non indurito, leggermente più viscoso	Non indurito, leggermente più viscoso	Non indurito, leggermente più viscoso	Non indurito, leggermente più viscoso	
60 °C			Non indurito	Non indurito, leggermente più viscoso	Non indurito, leggermente più viscoso	Non indurito, leggermente più viscoso
80 °C	Non indurito		Non indurito, leggermente più viscoso	Non indurito, leggermente più viscoso	Non indurito, molto più viscoso	

Nel ciclo isoterma a 40 °C si è notato un leggero aumento di viscosità dopo 3 h, ma comunque il materiale anche dopo 7 h risultava non indurito. Si è notato però che tra le due diverse resine a diversa concentrazione di ammina, la viscosità sembrava maggiore nel caso della quantità minore di indurente. Anche nel caso del ciclo isoterma a 60 °C i campioni dopo 7 h non risultano ancora induriti, però si è notato un aumento di viscosità con l'avanzare delle ore e come nel caso precedente, una differenza di viscosità tra le resine con diversi rapporti epossido : ammina. Nell'ultimo ciclo a 80 °C i campioni non risultavano induriti anche dopo 6 h, ma in questo caso i composti risultavano molto più viscosi rispetto ai casi precedenti. Anche in questo caso la resina con rapporto epossido : ammina pari a 1:0,9 ha raggiunto una viscosità più elevata.

I successivi cicli di indurimento sono stati impostati con un aumento graduale della temperatura e con tempi più lunghi. I dati di conversione in funzione del tempo, ricavati dall'analisi FT-IR, ottenuti per i diversi cicli di indurimento sono mostrati in figura 3.1.



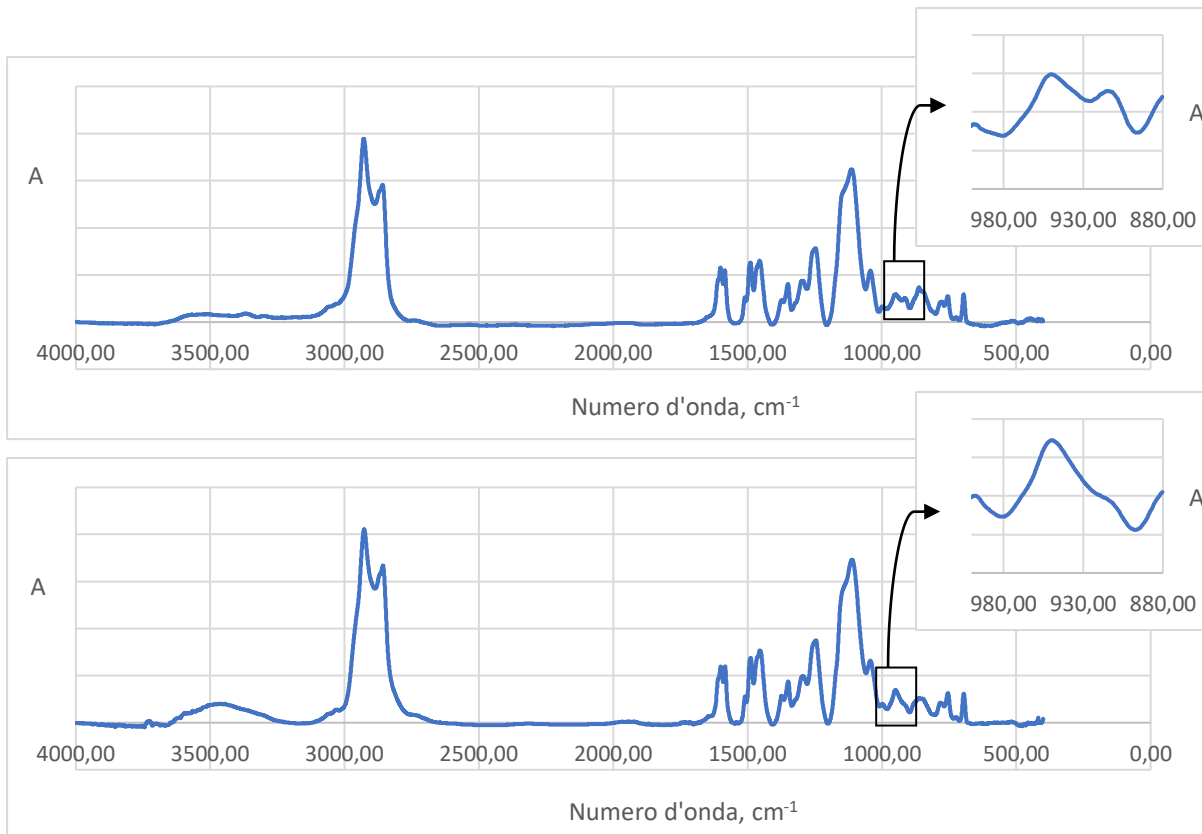
**Figura 3.1** Andamento della conversione del gruppo epossidico in funzione del tempo per ogni ciclo di indurimento: ciclo 1 (a), ciclo 2 (b), ciclo 3 (c), ciclo 4 (d), ciclo 5 (e), ciclo 6 (f), ciclo 7 (g) e ciclo 8 (h).

Al termine del ciclo 1 i campioni non erano ancora induriti completamente. Questo viene confermato osservando i valori ottenuti di conversione massima che non raggiungono l'80%. Dallo spettro FT-IR, mostrato nella figura 3.2, si nota che il picco caratteristico del gruppo epossidico è diminuito ma non scomparso, segno quindi che la reazione di indurimento non è effettivamente conclusa.

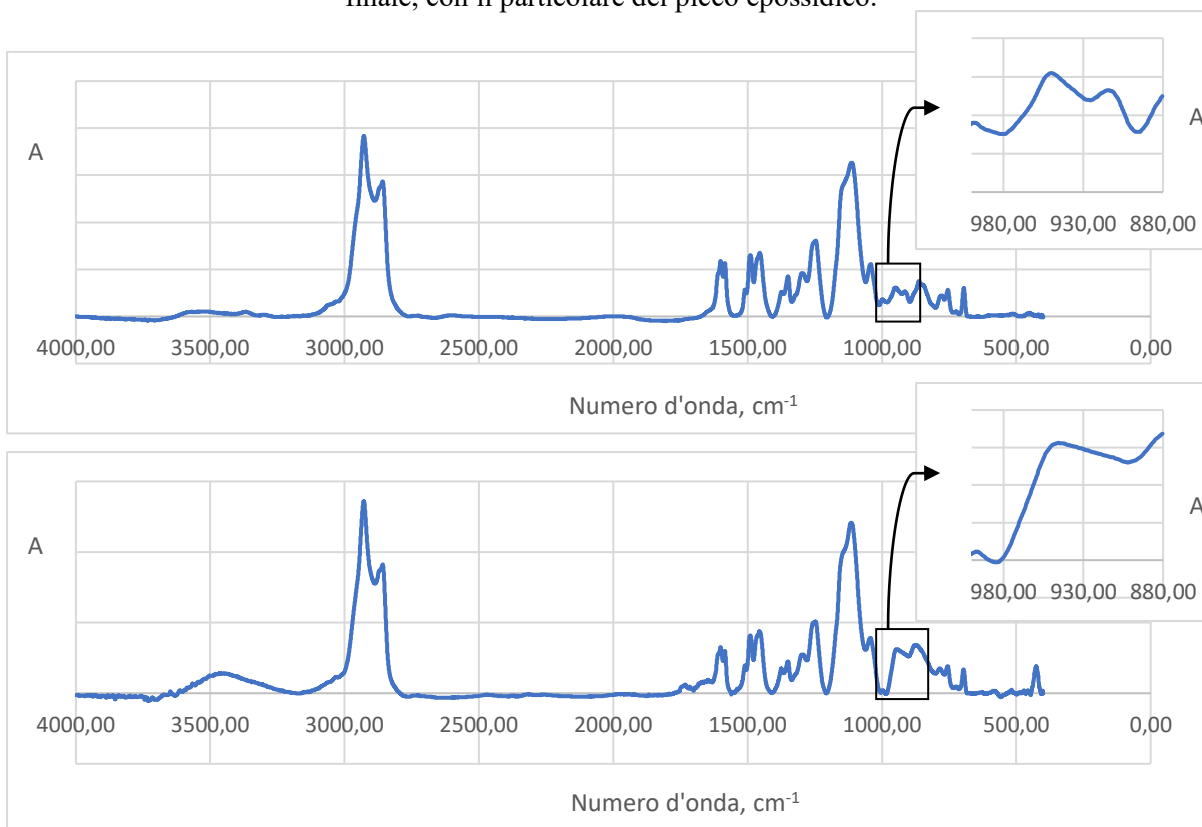
Nei successivi cicli si è allungato il periodo a bassa temperatura (40 °C). In questo modo la reazione avanza lentamente e si ha meno esotermicità al momento in cui si aumenta la temperatura, diminuendo il rischio che la resina si degradi termicamente. Con il ciclo 2 si è rilevato visivamente un aumento considerevole di viscosità del composto, per entrambe le concentrazioni di indurente, senza però raggiungere l'effettivo indurimento. Il valore di conversione è leggermente aumentato rispetto al ciclo 1, rimanendo tuttavia inferiore al 90%; la conversione è risultata pari a 85% per il campione film (F), mentre per i campioni spessi (S) è risultata inferiore all'80%.

Con il ciclo 3 si è ottenuta una resina più solida rispetto ai casi precedenti, pur rimanendo ancora molto elastica e appiccicosa. I valori di conversione sono risultati leggermente superiori, in tutti i casi superando il 90%.

Con il ciclo 4 e il ciclo 5 si sono raggiunti i risultati di indurimento migliori. L'aumento del grado di indurimento rispetto ai primi cicli viene confermato dai dati ottenuti di conversione che per questi cicli superano addirittura il 95% per la resina con rapporto epossido : ammina pari a 1:1,3. Confrontando i risultati ottenuti con i due cicli si nota che sono molto simili, nonostante il ciclo 5 arrivi ad una temperatura più elevata. Si decide quindi di tenere come temperatura massima quella del ciclo 4 (130 °C). Confrontando poi gli spettri del materiale indurito con questi cicli si è notato una grande diminuzione del picco caratteristico del gruppo epossidico, addirittura risulta scomparso. Nella figura 3.3 in particolare viene mostrato lo spettro del campione indurito con il ciclo 4.



**Figura 3.2** Spettri del campione film 1:0,9 durante il ciclo di indurimento 1 al tempo 0 e al tempo finale, con il particolare del picco epossidico.

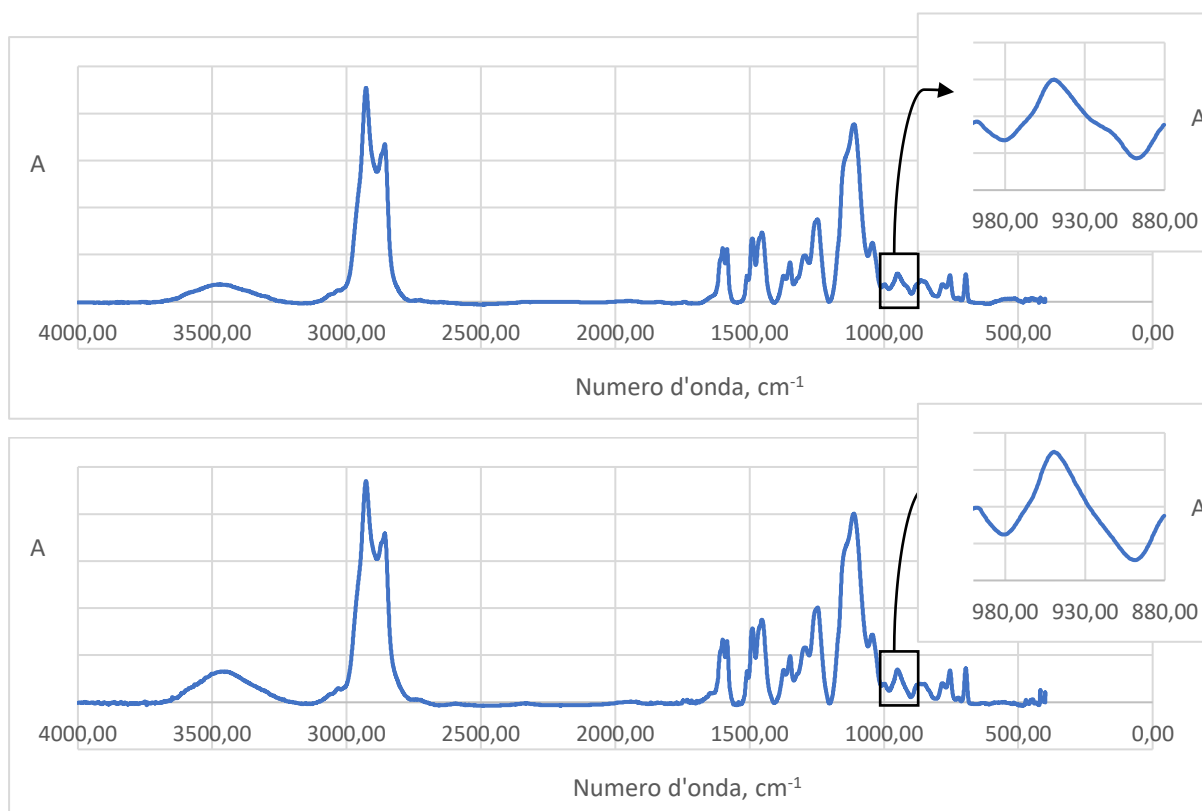


**Figura 3.3** Spettri del campione film 1:0,9 durante il ciclo di indurimento 4 al tempo 0 e al tempo finale, con il particolare del picco epossidico.

Per diminuire la durata totale del ciclo che ha mostrato la conversione massima (ciclo 4) si è provato ad eliminare alcuni step. Sono stati quindi studiati il ciclo 6 e il ciclo 7. Nella figura 3.1(f) sono riportati i risultati di conversione in funzione del tempo per le resine indurite con il ciclo 6. Confrontando i risultati con quelli ottenuti per il ciclo 4 si può notare che i risultati di conversione finale sono inferiori. Infatti, i valori diminuiscono di circa il 10% per i campioni spessi e di circa il 5% per il campione film. Questo effetto era attendibile poiché riducendo il tempo totale ad alta temperatura la resina ha meno tempo per reagire. Si è notato comunque che anche con un aumento meno graduale della temperatura non si sono avuti fenomeni di elevata esotermicità tali da causare degradazione del campione.

I risultati ottenuti con il ciclo 7 invece sono presentati nella figura 3.1(g). Questo ciclo di indurimento ha presentato dei risultati migliori rispetto al ciclo 6, confermando quindi la necessità di step ad alta temperatura. In particolare, i risultati sono per i campioni spessi di poco superiori al 90% e per il campione film di circa il 96%, di appena il 3% minore rispetto al valore del ciclo 4. I cicli di indurimento migliori per questi campioni sono dunque risultati essere il ciclo 4, per il risultato migliore di conversione massima raggiunta, ed il ciclo 6, per il valore comunque alto di conversione massima con una minor durata del ciclo. Questi cicli verranno poi ripetuti per confermare i dati ottenuti.

È stato poi studiato un ulteriore ciclo di indurimento che non prevede lo step di 15 h a 40 °C, introdotto perché utile a far evaporare l'acqua nel caso dell'uso di microfibrille di cellulosa in sospensione acquosa e per ridurre la formazione di bolle. Utilizzando la cellulosa in forma di polvere secca non è presente acqua, per cui il tempo di evaporazione risulterebbe inutile. Il ciclo 8 è caratterizzato da 2 h a 80 °C, 2 h a 120 °C e 2 h a 130 °C. Eliminando le prime 15 h a 40 °C si riduce notevolmente il tempo totale del ciclo di indurimento passando da 21 h a solo 6 h. I risultati ottenuti tramite analisi spettroscopica sono rappresentati nel grafico, in figura 3.1(h), di conversione vs. tempo. Osservando i risultati si può dire che si raggiungono valori molto alti di conversione massima molto simili ai cicli precedenti. La conversione massima per il campione film 1:0,9 risulta del 94%. Il valore di conversione per il campione film 1:1,3 invece risulta del 98%, di poco più dell'1% rispetto al ciclo 4. Inoltre, anche in questo caso, come si può vedere dallo spettro in figura 3.4, il picco caratteristico degli epossidi scompare totalmente.



**Figura 3.4** Spettri del campione film 1:1,3 durante il ciclo di indurimento 8 al tempo 0 e al tempo finale, con il particolare del picco epossidico.

Come detto in precedenza alcuni cicli, in particolare il ciclo 4 e il ciclo 7, sono stati ripetuti per confermare i dati ottenuti. I risultati vengono raggruppati nella tabella 3.2 che mostra i valori della conversione nel tempo per le due analisi per ogni ciclo e il valore medio della conversione massima con il relativo errore. Questi dati vengono inseriti nei grafici relativi, figura 3.1(d) per il ciclo 4 e figura 3.1(g) per il ciclo 7.

**Tabella 3.2** Valori della conversione del gruppo epossidico per i cicli di indurimento ripetuti: ciclo 4 (a) e ciclo 7 (b); con il valore medio della conversione massima e la relativa deviazione standard.

<b>1:1,3 F</b>			
	<b>Ciclo 4</b>		<b>Media (Dev. Standard)</b>
	<i>Analisi 1</i>	<i>Analisi 2</i>	
15 h	64,95%	41,25%	
17 h	77,12%	68,49%	
19 h	96,78%	91,04%	
21 h	99,25%	96,47%	97,86% (1,97%)

<b>1:1,3 F</b>			
	<b>Ciclo 7</b>		<b>Media (Dev. Standard)</b>
	<i>Analisi 1</i>	<i>Analisi 2</i>	
15 h	53,95%	51,27%	
17 h	91,01%	89,62%	
19 h	96,59%	96,13%	96,36% (0,33%)

Osservando i valori di conversione massima raggiunta si nota che per il ciclo 7 essi rimangono molto simili. Questo significa che la ripetibilità è confermata. Invece per il ciclo 4 la conversione è leggermente diminuita, discostandosi precisamente di circa il 2%, comunque un valore basso. Possiamo quindi anche in questo caso confermare la ripetibilità dei risultati.

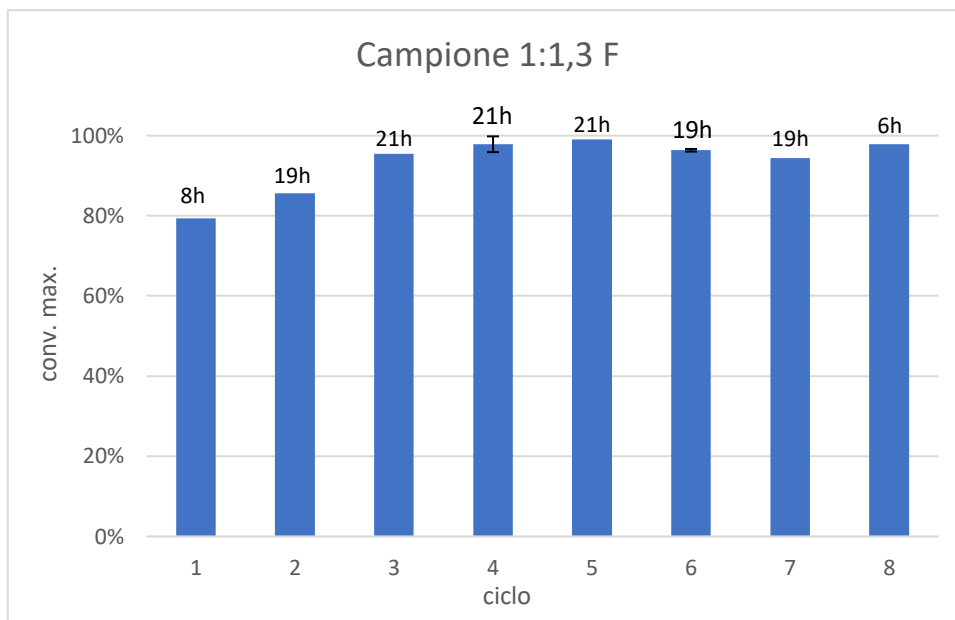
Come ulteriore studio della ripetibilità dei dati vengono riassunti i valori della conversione ottenuta dopo le prime 15 h a 40 °C per i cicli che comprendono questo step nella tabella 3.3, viene calcolato il valore medio della conversione e il relativo errore, come deviazione standard, per ogni campione.

**Tabella 3.3** Valori della conversione ottenuta dopo le prime 15h a 40°C di indurimento per ogni ciclo, che presenta questo step, e per ogni campione, con il valore medio e il relativo errore.

Ciclo	Conversione dopo 15h		
	1:0,9 S	1:1,3 S	1:1,3 F
2	54,85%	41,71%	67,74%
3	52,75%	43,13%	63,56%
4	56,22%	56,12%	64,95%
5	66,31%	68,15%	65,28%
6	41,16%	46,80%	53,95%
7	46,01%	52,58%	48,61%
	<b>Media</b>		
	52,88%	51,41%	60,68%
	<b>Dev. standard</b>		
	8,72%	9,88%	7,60%

Osservando i dati mostrati nella tabella si può notare che, anche in questo caso, come per i valori delle conversioni massime per ogni ciclo il dato del campione film è il maggiore dei tre, mentre per i campioni spessi il valore è simile. Osservando invece la deviazione standard si può dire che in generale per tutti e tre i campioni l'errore presenta un valore di circa il 10% o meno. Si può quindi affermare che i dati ottenuti per la conversione dopo le prime 15 h a 40 °C sono abbastanza ripetibili.

Infine, in figura: 3.5 e nella tabella 3.3 vengono riassunti i valori di conversione massima del gruppo epossidico per ogni singolo ciclo effettuato e per ogni tipo di campione analizzato. Inoltre, nel grafico ad istogramma per il campione 1:1,3 è indicato anche il numero totale di ore di ogni ciclo.



**Figura 3.5** Conversione massima ottenuta con ciascun ciclo per il campione 1:1,3 F; è indicata la durata totale di ogni ciclo.

**Tabella 3.4** Valori della conversione massima per ogni tipo di campione e per ogni ciclo di indurimento.

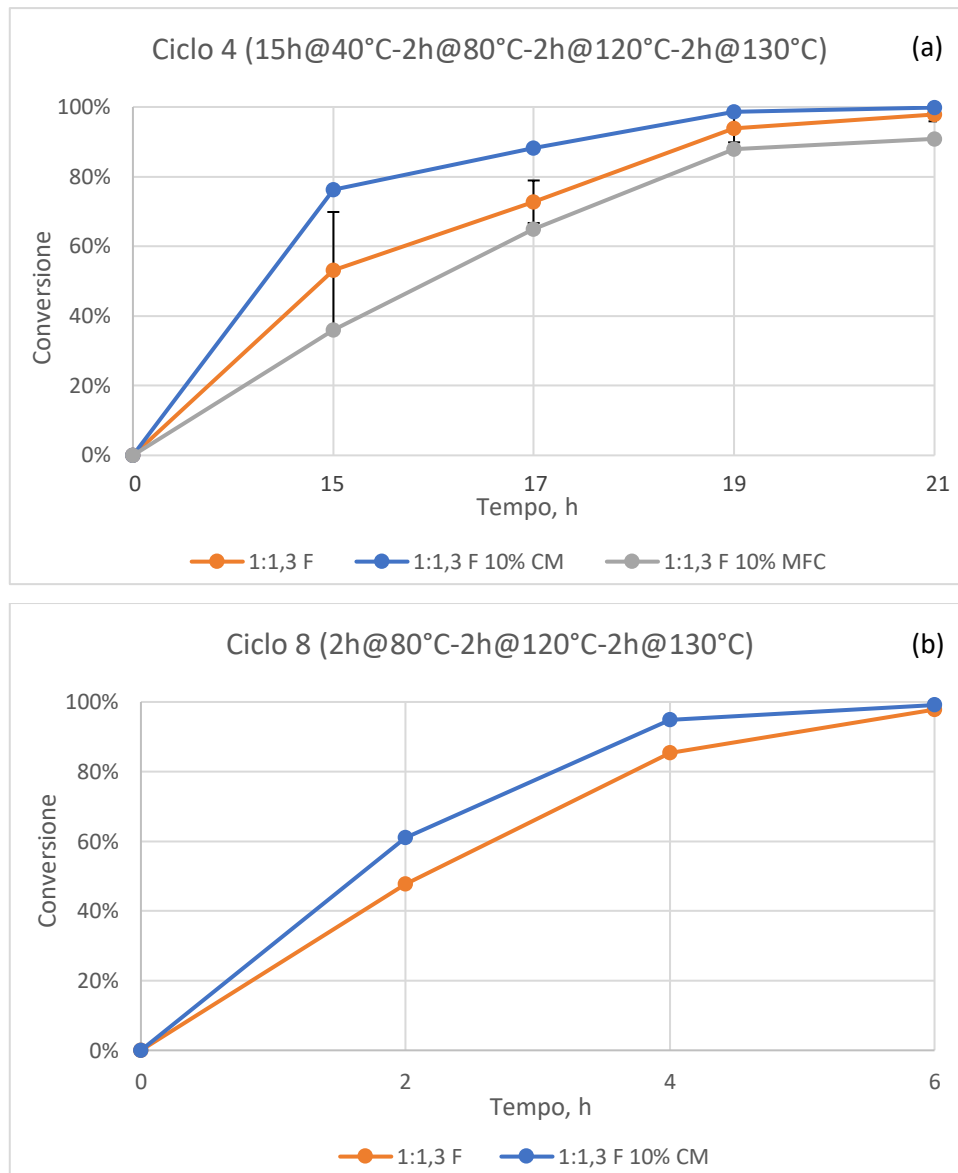
Ciclo	Campione			
	1:0,9 S	1:1,3 S	1:0,9 F	1:1,3 F
1	66,48%	74,79%	-	79,37%
2	75,62%	73,12%	-	85,66%
3	90,51%	92,85%	-	95,44%
4	86,31%	97,45%	-	97,86%
5	84,34%	94,64%	-	99,07%
6	73,35%	88,89%	-	94,41%
7	91,94%	90,80%	-	96,36%
8	86,87%	94,24%	93,59%	97,81%

Si può notare che il ciclo che presenta il miglior rapporto fra conversione massima e ore totali è il ciclo 8. Questo ciclo verrà quindi utilizzato per l'indurimento dei provini usati per valutare le proprietà meccaniche del materiale.

### 3.2 Reticolazione campioni contenenti cellulosa

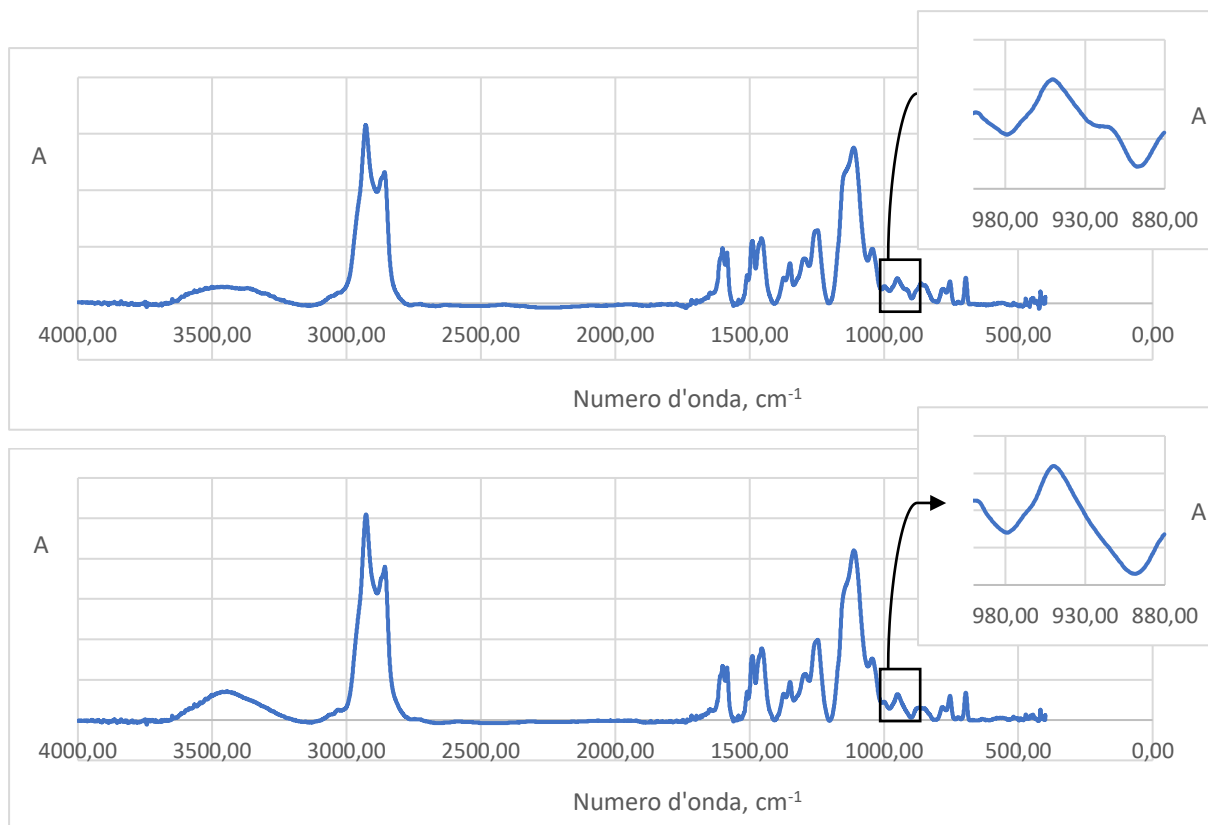
Al fine di verificare se l'introduzione della cellulosa influisce sull'indurimento della resina si sono effettuate alcune prove di indurimento con analisi spettroscopica anche per le resine contenenti cellulosa. In particolare, è stata studiata una resina con rapporto epossido : ammina 1:1,3 contenente il 10% in peso di cellulosa utilizzando i due cicli identificati come i migliori, ciclo 4 e 8. I campioni vengono analizzati tramite analisi FT-IR e i dati di conversione in funzione del tempo sono riportati in figura 3.6.





**Figura 3.6** Andamento della conversione di epossido in funzione del tempo per la resina e i compositi: ciclo 4 (a) e ciclo 8 (b).

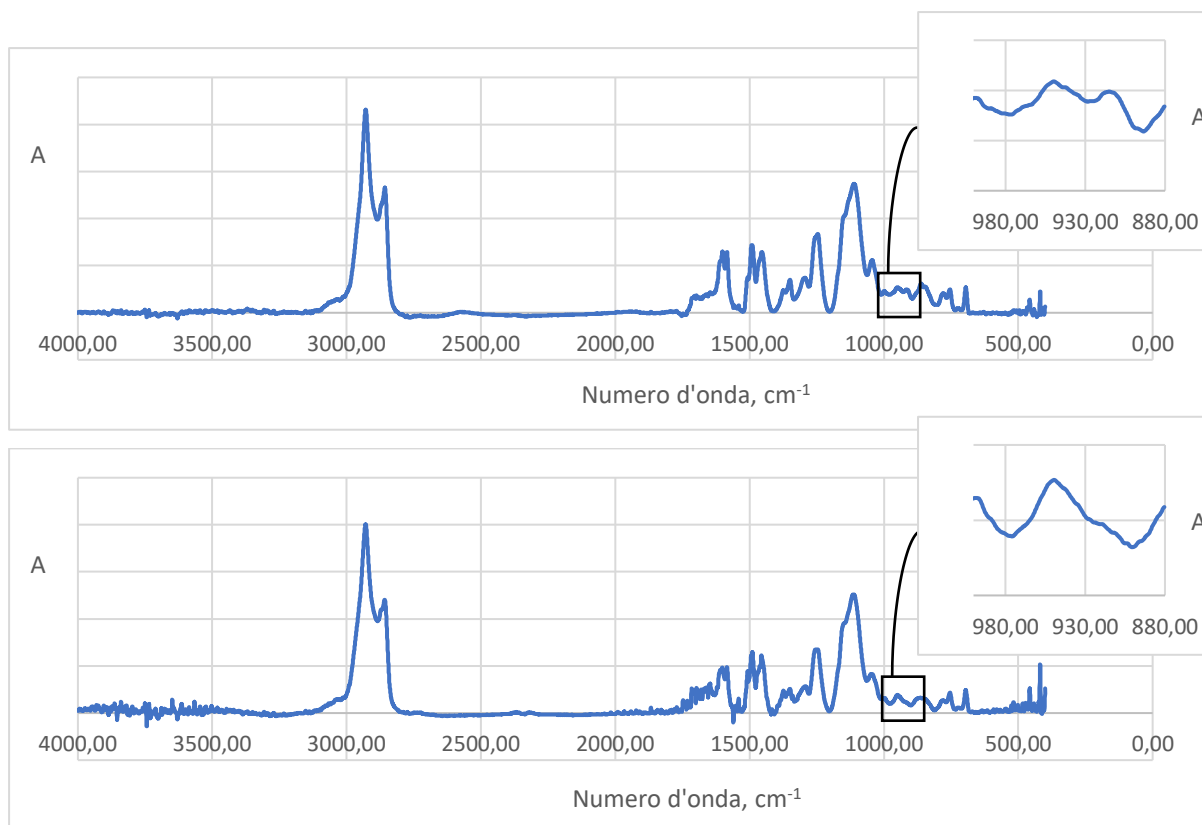
Osservando i grafici riportati in figura 3.6 e i dati nella tabella 3.4 si può notare che il ciclo 4 e il ciclo 8, utilizzati per l'indurimento dei compositi, sono ottimali per l'indurimento del composito CM. I valori di conversione massima ottenuti con i due cicli sono risultati molto simili per il campione in forma di film: 99,84% per il ciclo 4 e 99,81% per il ciclo 8. In particolare, i valori di conversione ottenuti sono maggiori rispetto a quelli ottenuti per il campione senza cellulosa. Per cui come conferma di quanto detto in precedenza, si sceglie di utilizzare come ciclo finale di indurimento il ciclo 8. Nella figura 3.7 viene mostrato anche il confronto tra inizio e fine, per il ciclo 8 di indurimento, del picco epossidico per il composto contenente cellulosa CM.



**Figura 3.7** Spettri del campione film 1:1,3 10% CM durante il ciclo di indurimento 8 al tempo 0 e al tempo finale, con il particolare del picco epossidico.

Anche per le resine contenenti la cellulosa sotto forma di microfibrille in soluzione acquosa l'analisi della reticolazione è stata effettuata solo sulla resina 1:1,3. In questo caso si utilizza solamente il ciclo 4 perché grazie alla presenza del primo step di 15 h a 40 °C si può ottenere l'evaporazione e quindi l'allontanamento dell'acqua presente inizialmente. In figura 3.8 si presenta lo spettro del composito.

Osservando invece il grafico della conversione in figura 3.6a, i dati nella tabella 3.4 e il picco del gruppo epossidico tra inizio e fine del ciclo di indurimento si può dire che anche il composto contenente cellulosa MFC raggiunge un indurimento accettabile, all'incirca del 91%. Il valore riscontrato è minore rispetto ai dati di conversione ottenuti per i compositi contenenti cellulosa CM. Si può ipotizzare che la causa della diminuzione sia la presenza di acqua che rallenta l'avanzamento della reazione di indurimento.



**Figura 3.8** Spettri del campione film 1:1,3 10% MFC durante il ciclo di indurimento 4 al tempo 0 e al tempo finale, con il particolare del picco epossidico.

**Tabella 3.5** Valori della conversione massima della resina 1:1,3, con e senza cellulosa.

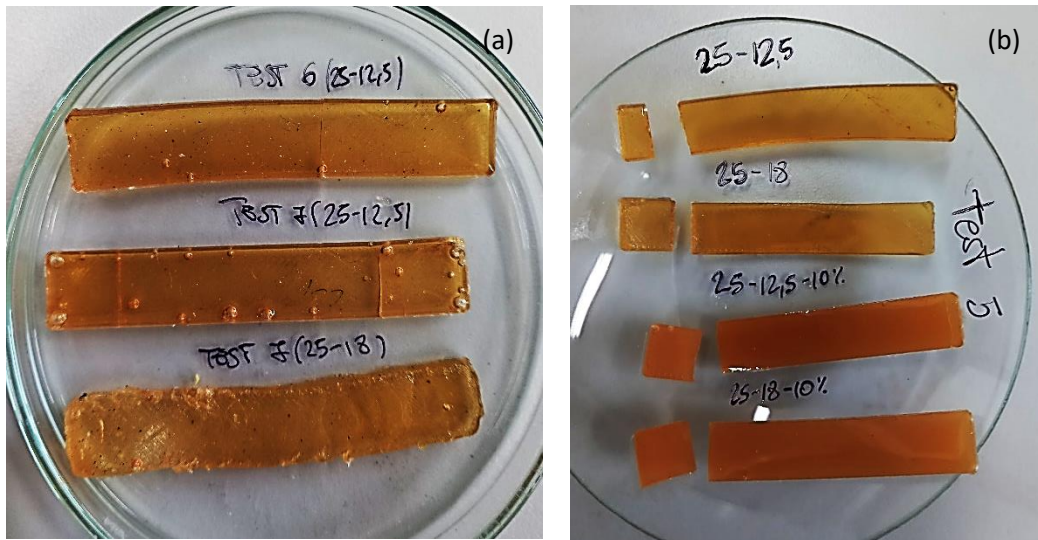
Ciclo	Campione		
	1:1,3 F	1:1,3 F 10% CM	1:1,3 F 10% MFC
4	97,86%	99,84%	90,86%
8	97,81%	99,11%	-

### 3.3 Preparazione provini meccanici

Prove preliminari di preparazione di provini per test di trazione, di cui un esempio è mostrato in figura 3.9, sono state effettuate con diversi cicli di indurimento. Utilizzando il ciclo 6 si è rilevato visivamente che il provino preparato con la resina 1:0,9 è facilmente estraibile dallo stampo in silicone, ma risulta ancora appiccicoso e molto fragile. Invece il provino con la quantità maggiore di ammina è risultato difficile da estrarre dallo stampo senza danneggiarlo, mantenendo poco la forma. Utilizzando il ciclo 7 si sono ottenuti risultati simili; anche in questo caso la resina con la quantità minore di ammina è facilmente estraibile dallo stampo, al contrario di quella contenente la quantità maggiore. In entrambi i casi si è notata una presenza di aria intrappolata nel composto sotto forma di bolle che aumentano dopo ogni step di temperatura del ciclo.

Degasando le resine prima dell'indurimento, come illustrato nella sezione "metodi", si osserva che i provini preparati presentano, una volta induriti, poche bolle d'aria intrappolate o addirittura in alcuni casi nessuna, come nell'esempio della figura 3.9. Inoltre, i provini prodotti utilizzando il ciclo 8 sono migliori rispetto ai precedenti: risultano meno appiccicosi,

più facilmente estraibili e mantengono la forma. Si utilizzerà quindi questo procedimento per la preparazione dei successivi provini da utilizzare per le analisi meccaniche.

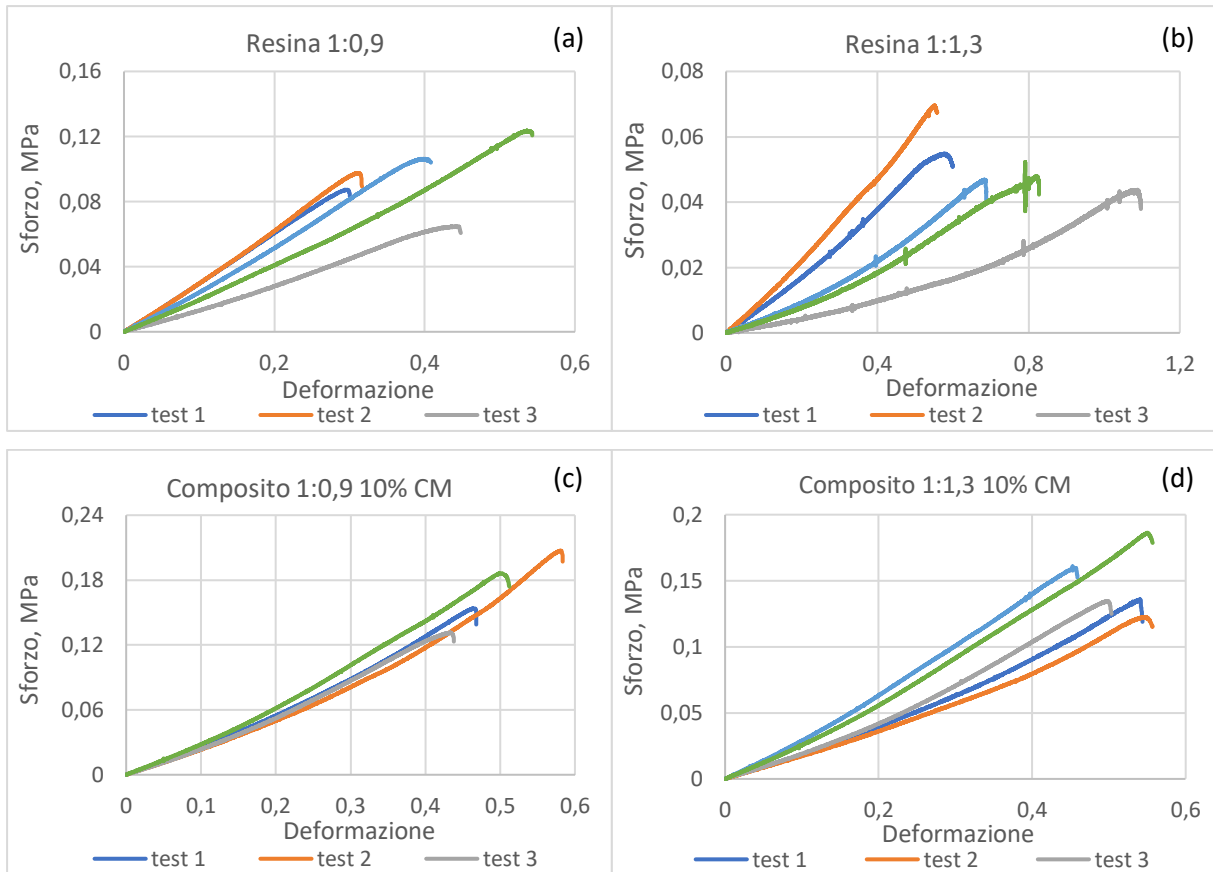


**Figura 3.9** Esempio di provini meccanici usati per le analisi: senza degasaggio e sottoposti al ciclo 6 e 7 (a), con degasaggio e sottoposti al ciclo 8 (b).

### 3.4 Proprietà meccaniche

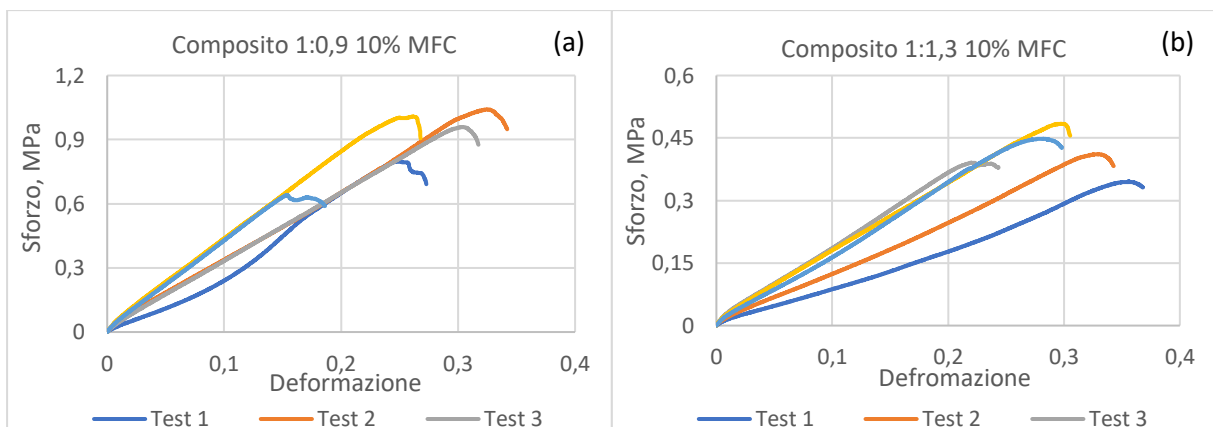
Le curve dello sforzo in funzione della deformazione ottenute dai test di trazione sono mostrate nella figura 3.10 per i campioni di sola resina e per i compositi con cellulosa CM e nella figura 3.11 per i compositi contenenti cellulosa MFC. Da queste curve si ottengono i valori delle proprietà meccaniche del materiale: modulo di Young ( $E$ ), resistenza a trazione ( $\sigma$ ) e deformazione massima ( $\epsilon$ ).

Confrontando i primi due grafici, quello relativo alla resina 1:0,9 e quello relativo alla resina 1:1,3, in generale aumentando la quantità di indurente lo sforzo diminuisce aumentando però la deformazione, risultando in un materiale più elastico. In effetti una delle caratteristiche della polieterammina utilizzata è di impartire flessibilità alla resina. Invece nel caso dei compositi non si nota differenza utilizzando resine con differenti rapporti epossido : ammina; presentano infatti valori di sforzo e deformazione simili. Se si confrontano invece tra loro le resine ed i rispettivi compositi si nota un incremento generale del valore di sforzo.



**Figura 3.10** Andamento dello sforzo in funzione della deformazione per ogni test effettuato: resina 1:0,9 (a), resina 1:1,3 (b), composito 1:0,9 10% CM (c) e composito 1:1,3 10% CM (d).

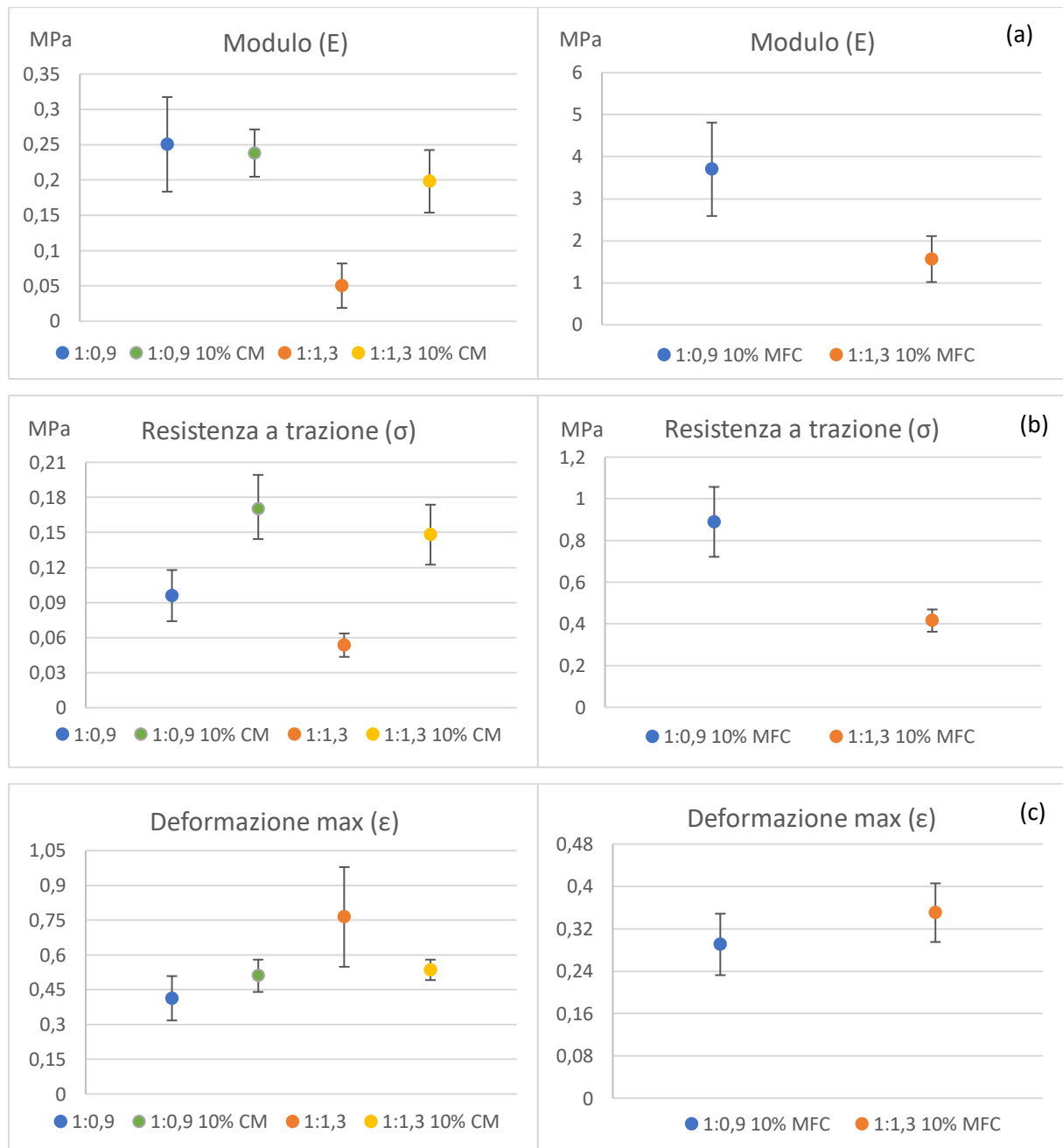
Per quanto riguarda la ripetibilità dei dati si può notare che per tutti i materiali analizzati le curve ottenute non si allontanano troppo tra loro, ad eccezione della resina 1:1,3 che presenta un range di valori della deformazione ampio. Questo può essere dovuto ad alcune variabili che possono influenzare molto la misura di questa proprietà, come ad esempio una maggiore presenza di bolle nei provini. Per quanto riguarda invece i valori di sforzo, essi presentano un ampio range solamente per i compositi.



**Figura 3.11** Andamento dello sforzo in funzione della deformazione per ogni test effettuato: composito 1:0,9 10% MFC (a) e composito 1:1,3 10% MFC (b).

Osservando i risultati ottenuti per i compositi contenenti cellulosa MFC si può notare un generale e sensibile aumento dello sforzo per entrambe le composizioni. Per i valori della deformazione invece avviene l'opposto, infatti si può notare che i compositi MFC si deformano meno rispetto ai campioni di sola resina e ai compositi con cellulosa CM. Per quanto riguarda la ripetibilità dei dati, anche in questo caso gli andamenti dei vari test sono abbastanza vicini tra loro.

I valori medi e le relative barre di errore, pari alla deviazione standard, delle principali caratteristiche meccaniche del materiale, il modulo di Young, la resistenza a trazione e la deformazione massima, per i sei diversi campioni sono mostrati nella figura 3.12.



**Figura 3.12** Modulo (a), resistenza a trazione (b) e deformazione massima (c) in funzione del rapporto epossido ammina e del contenuto di filler (CM e MFC).

Per il modulo elastico (E), figura 3.12(a) e tabella 3.5, si nota che tra la resina 1:0,9 e il relativo composito CM il valore è molto simile; per quanto riguarda invece la resina 1:1,3 il valore aumenta con l'aggiunta di cellulosa CM. In particolare, con l'aggiunta di cellulosa MFC i valori di modulo, per entrambe le resine, aumentano di un ordine di grandezza, raggiungendo per il composito 1:0,9 valori di 3,7 MPa e per il composito 1:1,3 di 1,6 MPa. Confrontando invece i rapporti epossido : ammina il valore di modulo diminuisce con l'aumento di ammina, per tutti i campioni anche se in maniera meno evidente per i compositi CM.

Guardando poi i dati della resistenza a trazione, figura 3.12(b), e dell'allungamento, figura 3.12(c), assieme alla tabella 3.5 i dati ottenuti confermano quanto detto sul modulo. Parlando della resistenza a trazione si nota un generale aumento con l'aggiunta di cellulosa, in particolare per i compositi MFC. L'aggiunta di indurente invece porta ad una diminuzione della tensione massima, meno evidente per i compositi. Osservando la deformazione si nota un aumento con l'aggiunta di indurente per la semplice resina, per i compositi invece questo non accade, infatti i valori sono molto simili. Con l'aggiunta di cellulosa MFC la deformazione diminuisce per entrambe le concentrazioni di ammina.

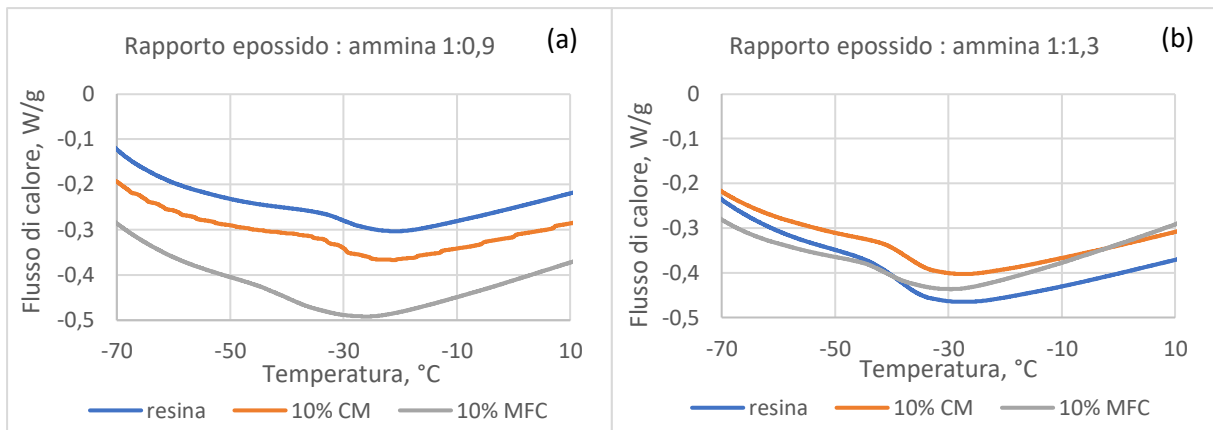
**Tabella 3.6** Valori delle proprietà meccaniche per ogni tipo di campione analizzato.

Proprietà	Campione					
	1:0,9	1:1,3	1:0,9 10% CM	1:1,3 10% CM	1:0,9 10% MFC	1:1,3 10% MFC
Modulo di Young [MPa]	0,25	0,05	0,24	0,2	3,7	1,56
Resistenza a trazione [MPa]	0,1	0,05	0,17	0,15	0,89	0,42
Deformazione massima [%]	0,41	0,76	0,51	0,53	0,29	0,35

Infine, in tutti i casi si è notato visivamente che i provini, soprattutto quelli più elastici, alla fine dell'applicazione del carico, cioè dopo la rottura, ritornano immediatamente alla lunghezza iniziale senza mantenere la deformazione.

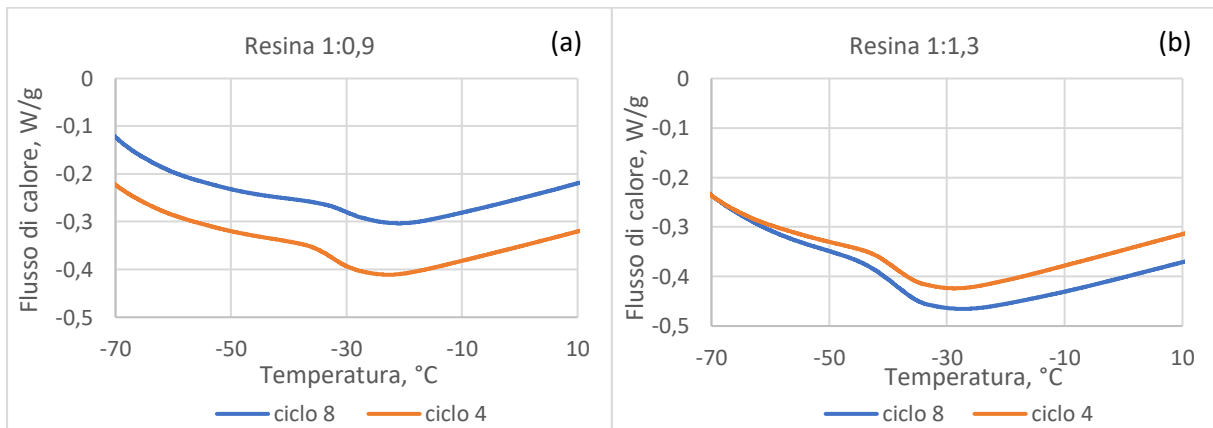
### 3.5 Analisi DSC e TGA

I risultati delle analisi termiche, DSC, e termogravimetriche, TGA, sono mostrati in figure 3.13 - 3.18. Da queste analisi sono ottenuti i valori delle seguenti proprietà termiche: temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), temperatura di decomposizione ( $T_{max}$ ,  $T_{max}'$ ), temperatura alla quale si perde il 5% del peso ( $T_{d5\%}$ ), riassunti nella tabella 3.6.



**Figura 3.13** Termogrammi DSC per resina e composito CM con i due rapporti studiati: 1:0,9 (a) e 1:1,3 (b).

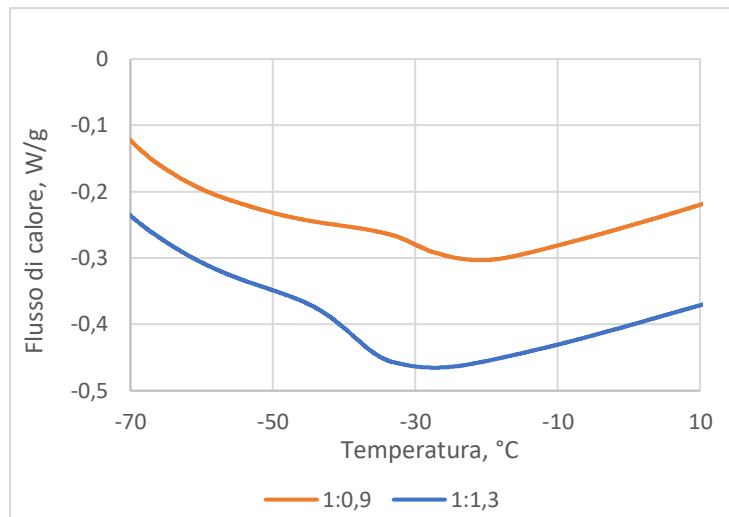
Osservando i risultati dell'analisi termica l'aggiunta del 10% di cellulosa CM non ha un effetto significativo sul valore di Tg. Al contrario l'aggiunta di cellulosa MFC fa abbassare il valore della temperatura di transizione vetrosa, di circa dieci gradi per la resina 1:0,9 e di circa quattro gradi per la resina 1:1,3, probabilmente per il minor grado di conversione ottenuto.



**Figura 3.14** Termogrammi DSC per resina 1:0,9 indurita con i cicli 4 e 8 (a) e resina 1:1,3 indurita con i cicli 4 e 8 (b).

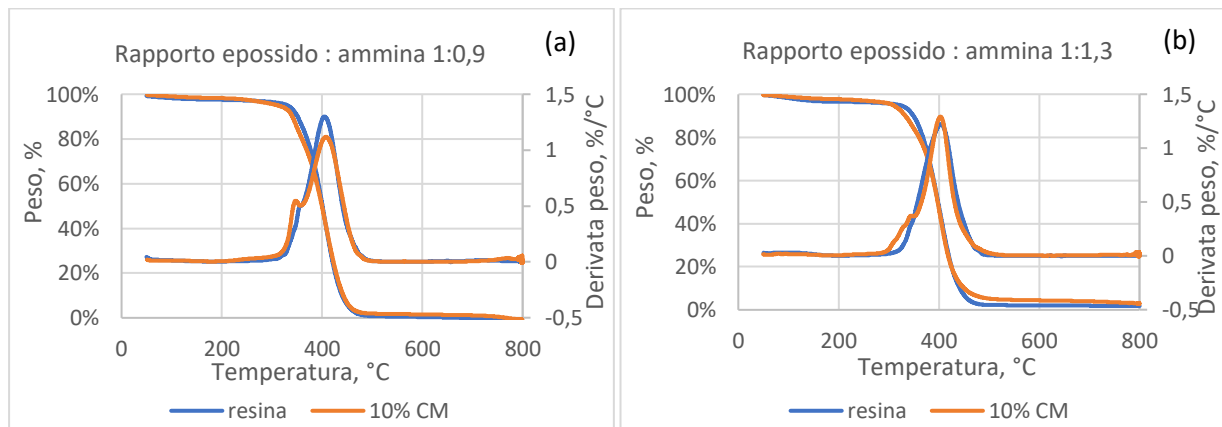
Confrontando i termogrammi ottenuti per le resine 1:0,9 e 1:1,3 indurite con i cicli 4 e 8 si può notare che il ciclo di indurimento usato non modifica di molto il valore della Tg. Questo è in accordo con il fatto che i valori di conversione massima raggiunti con i due cicli non si discostavano troppo tra di loro, giustificando la scelta legata al numero totale di ore del ciclo.





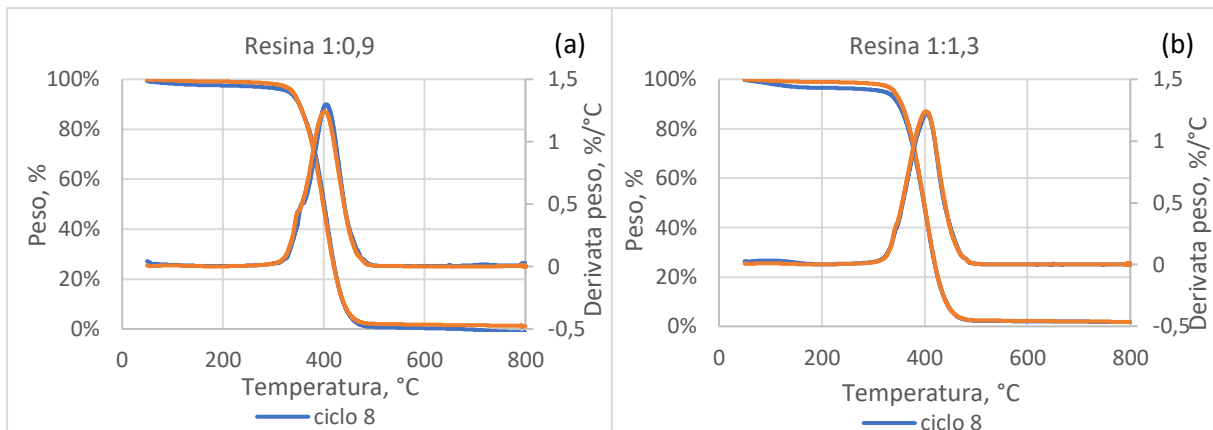
**Figura 3.15** Termogramma DSC per la resina nei diversi rapporti molari epossido : ammina.

Infine, confrontando le  $T_g$  ottenute per le due resine senza cellulosa si nota come il valore vari con l'aumento della quantità di ammina. Per la resina 1:1,3 il valore della temperatura diminuisce sensibilmente rispetto alla resina 1:0,9, precisamente di circa otto gradi. Questo indica che la temperatura di transizione vetrosa dipende dal rapporto epossido : ammina utilizzato per la preparazione del materiale.



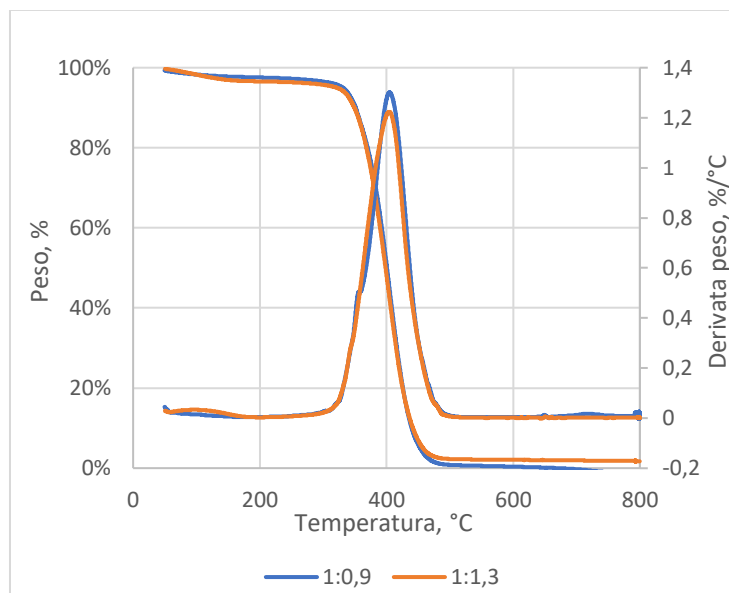
**Figura 3.16** Termogrammi TGA per resina e composito CM con le due concentrazioni studiate: 1:0,9 (a) e 1:1,3 (b).

Per quanto riguarda l'analisi TGA osservando la figura 3.16 si può notare che l'aggiunta di cellulosa CM non porta a differenze significative nelle temperature di decomposizione  $T_{max}$ , essendo le curve praticamente sovrapposte. Inoltre, si può notare che per entrambi i rapporti le curve relative ai compositi presentano un secondo picco, a temperatura inferiore. Questo picco coincide con la perdita del 10% del peso del campione. Questo indica che il secondo picco è dovuto alla presenza della cellulosa che si decompone prima della resina.



**Figura 3.17** Termogrammi TGA per resina 1:0,9 indurita con i cicli 4 e 8 (a) e resina 1:1,3 indurita con i cicli 4 e 8 (b).

Dal confronto delle due resine senza cellulosa indurite con due diversi cicli, ciclo 4 e ciclo 8 si può notare che i valori delle temperature di decomposizione non si discostano di molto e anche in questo caso gli andamenti sono sovrapposti tra loro. Si può quindi confermare che l'uso del ciclo 8 presenta un vantaggio dovuto al minor tempo totale.



**Figura 3.18** Termogramma TGA per la resina nei diversi rapporti molari epossido : ammina.

Nella figura, 3.18, sono confrontati i risultati ottenuti per le resine 1:0,9 e 1:1,3 senza cellulosa indurite con il ciclo 8, per visualizzare l'effetto del rapporto epossido : ammina. I valori ottenuti per la temperatura di decomposizione termica sono in questo caso molto simili; dunque, si può dire che la resistenza termica non è influenzata dal rapporto epossido : ammina.

Infine, confrontando i dati della temperatura a cui si degrada il 5% del campione ( $T_{d5\%}$ ), mostrati nella tabella 3.6, si nota che il valore diminuisce con l'aumento della quantità di ammina, ad eccezione per i campioni induriti con il ciclo 4. Per i compositi con l'aggiunta di cellulosa il valore di  $T_{d5\%}$  diminuisce.

**Tabella 3.7** Valori delle proprietà termiche e termogravimetriche per ogni campione analizzato.

Proprietà	Campione							
	Ciclo 4		Ciclo 8		10% CM		10% MFC	
	1:0,9	1:1,3	1:0,9	1:1,3	1:0,9	1:1,3	1:0,9	1:1,3
$T_g$ [°C]	-32	-38	-30	-38	-30	-36	-40	-42
$T_{max}$ [°C]	402	403	405	404	408	403	-	-
$T_{max}'$ [°C]	-	-	-	-	347	345	-	-
$T_{d5\%}$ [°C]	338	341	331	321	313	309	-	-



## 4. CONCLUSIONI

Con l'aumentare dei problemi legati all'inquinamento e all'ambiente è necessario sostituire i materiali polimerici derivati da fonti fossili con materiali innovativi che sfruttino le biomasse, abbondanti e a basso costo, per diminuire l'impatto ambientale. La ricerca scientifica si sta quindi concentrando sullo studio di nuovi materiali biobased per la preparazione di composti polimerici; si studiano anche filler derivanti da biomasse, da utilizzare per la formazione di compositi totalmente biobased con proprietà confrontabili con quelle dei materiali tradizionali.

In particolare, l'obiettivo di questo studio è stato quello di sviluppare compositi termoindurenti biobased sfruttando una resina epossidica derivata dal cardanolo (NC-514S), ottenuto dalla lavorazione del guscio degli anacardi. La resina è stata indurita termicamente utilizzando una polieterodiammina alifatica (Jeffamine ED900), in due diversi rapporti molari epossido : ammina, 1:0,9 e 1:1,3. La resina è stata poi rinforzata tramite dei filler cellulosici sotto forma di: cellulosa microcristallina in polvere (CM) o microfibrille in sospensione acquosa (MFC). È stato messo a punto il processo di indurimento della resina e dei compositi, monitorando la conversione del gruppo epossidico durante differenti cicli di tempo e temperatura; sono state poi studiate le proprietà meccaniche: modulo di Young, resistenza a trazione, deformazione massima; e quelle termiche: temperatura di transizione vetrosa, temperatura di decomposizione.

In primo luogo, si sono studiate le condizioni migliori di tempo e temperatura che portino al completo indurimento delle miscele. Test preliminari hanno mostrato il bisogno di un numero elevato di ore e di una temperatura massima maggiore di 80 °C. Si è dimostrato utilizzando un ciclo della durata totale di 6 h con temperatura massima di 130 °C si ottiene una conversione quantitativa sia nel caso di resina non rinforzata sia nel caso di compositi contenenti cellulosa microcristallina (CM). Per i compositi contenenti microfibrille di cellulosa (MFC), aggiunta alla resina sotto forma di sospensione acquosa, la conversione diminuisce al 91%, verosimilmente a causa dell'effetto dell'acqua residua che può rallentare la reazione di indurimento. La seconda parte del lavoro, dedicata alla caratterizzazione completa dei materiali, ha messo in risalto le differenze in termini di proprietà meccaniche e termiche. Si sono in particolare anche qui esaminati materiali con diversi rapporti epossido : ammina, non rinforzati o rinforzati con i due diversi tipi di filler cellulosici. Dai test meccanici è risultato che aumentando la quantità di indurente il valore del modulo di Young diminuisce. Questo è più evidente per le resine pure e per i compositi MFC, con una diminuzione dell'80% e del 58% rispettivamente; in questo caso l'aumento della quantità di indurente, una polieterammina dalla catena flessibile, porta ad un materiale meno rigido e più elastico con diminuzione della resistenza a trazione e leggero aumento della deformazione massima. Questo effetto è stato meno evidente per i compositi CM, per i quali i valori rimangono molto simili. L'aggiunta di cellulosa microcristallina non influenza il modulo di Young per i compositi ottenuti con la resina 1:0,9; al contrario per i compositi ottenuti con la resina 1:1,3 il valore è quadruplicato. Il valore di resistenza a trazione aumenta per entrambi i rapporti, per la resina 1:0,9 quasi raddoppia e per la resina 1:1,3 triplica. Utilizzando microfibrille di cellulosa (MFC) come filler si ha un aumento molto evidente del modulo di Young e della resistenza a trazione. Per il modulo il valore aumenta di un ordine di grandezza per il rapporto 1:0,9 arrivando a  $3,7 \pm 1,11$  MPa e per il rapporto 1:1,3 incrementa di quasi 2 ordini

grandezza fino a  $1,56 \pm 0,55$  MPa; per la resistenza invece, il valore aumenta per entrambi i rapporti di circa 8-9 volte. La deformazione massima invece, con l'aggiunta di MFC diminuisce leggermente. Dunque, l'uso della cellulosa MFC rende il materiale molto più resistente alla trazione e anche più rigido rispetto a quello senza cellulosa e a quello con l'aggiunta di CM. Le proprietà termiche sono state analizzate per resine e per compositi con cellulosa microcristallina ottenuti con i due rapporti epossido : ammina utilizzando i due cicli di indurimento 4 e 8, che si differenziano per la presenza o assenza, rispettivamente, di uno step iniziale di 15 h a 40 °C. Le analisi termogravimetriche hanno mostrato che per la temperatura di decomposizione il valore rimane molto simile, differenziandosi al massimo di qualche grado, per ogni tipo di campione; si può quindi affermare che il rapporto epossido : ammina, l'aggiunta di cellulosa o l'eliminazione dello step di 15 h a 40 °C dal ciclo di indurimento non influenzano questa proprietà. L'analisi DSC evidenzia alcune differenze tra i diversi campioni. Aumentando la quantità di ammina il valore della temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  diminuisce di circa 6-8 °C sia per le resine sia per i compositi, indipendentemente dal ciclo di indurimento, questo probabilmente in ragione della flessibilità della catena dell'ammina utilizzata. L'aggiunta di cellulosa microcristallina non influenza le proprietà termiche, al contrario con l'aggiunta di cellulosa microfibrillata si evidenzia una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa probabilmente dovuta alla presenza di acqua e alla minore reticolazione.

In conclusione, l'aggiunta di cellulosa modifica efficacemente le resine epossidiche derivate da cardanolo indurite con ammina, ottenendo un materiale più resistente e con un modulo elastico più elevato. La cellulosa microfibrillata, in particolare, porta un miglioramento maggiore rispetto alla cellulosa microcristallina. Possibili studi futuri potrebbero quindi approfondire lo studio della nanocellulosa come filler per queste resine, ad esempio aumentando la percentuale in peso della cellulosa aggiunta come filler. Infine, un possibile lavoro futuro che potrebbe portare innovazione nel campo dei materiali polimerici biobased è studiare questi tipi di compositi per l'applicazione di stampa 3D, che potrebbe portare questi materiali alla produzione su larga scala.



## LISTA DEI SIMBOLI E DELLE SIGLE

DGEBA	diglicidil etere di bisfenolo A
BPA	bisfenolo A
LO	ossido di limonene
PC	policarbonato
VCHO	ossido di vinilcicloesene
CNSL	liquido del guscio degli anacardi
ECP	prepolimero epossidico cardanolo
TA	ossido tannico
CNC	nanocristalli di cellulosa
CNF	nanofibrille di cellulosa
BNC	cellulosa batterica
ANC	nanocellulosa amorfa
CNY	nanofilati di cellulosa
CNP	nanoplatelets di cellulosa
CF	fibre di carbonio
COV	composti organici volatili
MFC	microfibrille di cellulosa
EEW	peso equivalente di gruppo epossidico
AHEW	peso equivalente degli idrogeni amminici
CM	cellulosa microcristallina in polvere
FT-IR	spettroscopia ad infrarossi a trasformata di Fourier
DSC	calorimetria differenziale a scansione
TGA	analisi termogravimetrica
$\alpha(t)$	conversione percentuale al tempo t del gruppo epossidico
$A_t^{eposs}, A_0^{eposs}$	area del picco epossidico al tempo t e al tempo 0
$A_t^{rif}, A_0^{rif}$	area del picco di riferimento al tempo t e al tempo 0
$T_g$	temperatura di transizione vetrosa (°C)
$T_{max}$	temperatura di decomposizione (°C)
$T'_{max}$	temperatura di decomposizione della cellulosa (°C)
$T_{d5\%}$	temperatura a cui si verifica la perdita del 5% in peso (°C)
A	assorbanza ()
E	modulo di Young (MPa)
$\sigma$	resistenza alla trazione (MPa)
$\varepsilon$	deformazione massima ()



## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] “What is an Amine Cured Epoxy Coating? - Definition from Corrosionpedia.” [Online]. Available: <https://www.corrosionpedia.com/definition/6529/amine-cured-epoxy-coating>.
- [2] M. P. Pham, M. J. Marks, H. Pham, and T. N. Truong, “Theoretical study on mechanisms of epoxy - Phenol curing reaction,” *ACS Natl. Meet. B. Abstr.*, pp. 4370–4377, 2009.
- [3] A. K. Singh, B. P. Panda, S. Mohanty, S. K. Nayak, and M. K. Gupta, “Thermokinetics behavior of epoxy adhesive reinforced with low viscous aliphatic reactive diluent and nano-fillers,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 11, pp. 3028–3040, 2017, doi: 10.1007/s11814-017-0221-z.
- [4] T. Monetta, F. Bellucci, L. Nicodemo, and L. Nicolais, “Protective properties of epoxy-based organic coatings on mild steel,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 21, no. 4, pp. 353–369, 1993, doi: 10.1016/0033-0655(93)80050-K.
- [5] C. Yi, P. Rostron, N. Vahdati, E. Gunister, and A. Alfantazi, “Curing kinetics and mechanical properties of epoxy based coatings: The influence of added solvent,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 124, no. May, pp. 165–174, 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.08.009.
- [6] R. Ramsdale-Capper and J. P. Foreman, “Internal antiplasticisation in highly crosslinked amine cured multifunctional epoxy resins,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 146, pp. 321–330, 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.05.048.
- [7] J. Sun, W. Li, Y. Zhan, L. Tian, and H. Tian, “Two preparation processes for anti-corrosion and self-healing epoxy coatings containing the poly (calcium alginate) microcapsules loaded with tung oil,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 641, no. February, p. 128600, 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.128600.
- [8] A. G.-S. and N. B. L. K. Norrman, “Studies of spin-coated polymer films,” *Annu. Reports Sect. “C” (Physical Chem.)*, vol. 101, pp. 174–201.
- [9] “Epoxy (Polyepoxide) — Uses and Applications,” 2021. <https://www.thomasnet.com/articles/chemicals/epoxy-essentials/>.
- [10] V. B. Moreira, C. Alemán, J. Rintjema, F. Bravo, A. W. Kleij, and E. Armelin, “A Biosourced Epoxy Resin for Adhesive Thermoset Applications,” *ChemSusChem*, vol. 15, no. 7, 2022, doi: 10.1002/cssc.202102624.
- [11] S. Kanehashi, K. Yokoyama, R. Masuda, T. Kidesaki, K. Nagai, and T. Miyakoshi, “Preparation and characterization of cardanol-based epoxy resin for coating at room temperature curing,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 130, no. 4, pp. 2468–2478, 2013, doi: 10.1002/app.39382.
- [12] N. Borah and N. Karak, “Tannic acid based bio-based epoxy thermosets: Evaluation of thermal, mechanical, and biodegradable behaviors,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 139, no. 11, 2022, doi: 10.1002/app.51792.
- [13] S. Merighi, L. Mazzocchetti, T. Benelli, and L. Giorgini, “Adenine as epoxy resin hardener for sustainable composites production with recycled carbon fibers and cellulosic fibers,” *Polymers (Basel.)*, vol. 12, no. 12, pp. 1–21, 2020, doi: 10.3390/polym12123054.

- [14] Christopher Brigham, "Biopolymers: Biodegradable Alternatives to Traditional Plastics," in *Green Chemistry An Inclusive Approach*, 2018, pp. 753–770.
- [15] K. S. and K. G. Praveen Kumar Gupta, Shreeya Sai Raghunath, Deepali Venkatesh Prasanna, Priyadharsini Venkat, Vidhya Shree, Chandrananthi Chithananthan, Shreya Choudhary, "An Update on Overview of Cellulose, Its Structure and Applications," in *Cellulose*, A. R. P. and M. E. E. Martín, Ed. 2019, pp. 225–240.
- [16] M. Muddasar, A. Beaucamp, M. Culebras, and M. N. Collins, "Cellulose: Characteristics and applications for rechargeable batteries," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 219, no. June, pp. 788–803, 2022, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.08.026.
- [17] Y. G. D. A. Gopakumar, S. Thomas, "Nanocelluloses as Innovative Polymers for Membrane Applications," in *Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements*, Elsevier, 2016, pp. 253–275.
- [18] D. Trache *et al.*, *Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications*, vol. 8, no. May. 2020.
- [19] A. Dufresne, "Nanocellulose Processing Properties and Potential Applications," *Curr. For. Reports*, pp. 76–89, 2019, doi: 10.1007/s40725-019-00088-1.
- [20] R. Masoodi, R. F. El-Hajjar, K. M. Pillai, and R. Sabo, "Mechanical characterization of cellulose nanofiber and bio-based epoxy composite," *Mater. Des.*, vol. 36, pp. 570–576, 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2011.11.042.
- [21] S. S. Nair, C. Dartiailh, D. B. Levin, and N. Yan, "Highly toughened and transparent biobased epoxy composites reinforced with cellulose nanofibrils," *Polymers (Basel)*., vol. 11, no. 4, 2019, doi: 10.3390/polym11040612.
- [22] A. Vitale *et al.*, "Biobased Composites by Photoinduced Polymerization of Cardanol Methacrylate with Microfibrillated Cellulose," *Materials (Basel)*., vol. 15, no. 1, 2022, doi: 10.3390/ma15010339.

## **RINGRAZIAMENTI**

Ringrazio in primis la mia famiglia: i miei genitori che mi hanno supportato per tutti questi anni, che mi hanno permesso di intraprendere e concludere questo percorso, spero di averli resi fieri di me; mia sorella e mio fratello, con cui ho condiviso dubbi, gioie e fatiche.

Ringrazio il gruppo dei beduini, con cui condivido ormai 10 anni della mia vita, con loro ho passato alcuni dei migliori momenti che non dimenticherò mai e con cui spero di non perdere mai il rapporto.

Ringrazio poi la 12 ore che in questi anni c'è sempre stata e non ha mai smesso di farmi stare bene, facendomi pure apprezzare il vino.

Ringrazio l'azione cattolica in generale, in particolare l'ACR, che ormai è diventata come una seconda famiglia dove ho conosciuto persone con cui ho creato un fantastico rapporto e dove sono cresciuto diventando la persona che sono oggi.

Ringrazio il gruppo che si è formato al politecnico, con cui oltre a condividere esami, fatiche, gioie e soddisfazioni ho passato momenti meravigliosi in università e fuori, sperando di non perderci ora in poi.

Ringrazio ancora le relatrici che mi hanno seguito in questo lavoro di tesi e mi hanno aiutato moltissimo per arrivare a questo momento. Ringrazio anche i colleghi conosciuto con cui si sono condivisi dubbi, idee e soluzioni.

Infine, ringrazio me stesso, perché nonostante le ansie, i dubbi, le fatiche e i ripensamenti, è riuscito ad arrivare alla fine di questo percorso faticoso con una certa serenità, così da apprezzare tutte le piccole cose che mi porterebbero nel caso a sceglierlo di nuovo.

Grazie a tutti quanti.